



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ & ΥΑΛΟΥ

Διπλωματική Εργασία

Παραγωγή υποστρωμάτων κεραμικών μεμβρανών με την χρήση καολίνη και
ανθρακικού ασβεστίου.

Παναγιωτάκης Παναγιώτης

Τριμελής εξεταστική επιτροπή

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (Επιβλέπων), Σχολή Μηχανικών
Ορυκτών Πόρων

Γαλετάκης Μιχαήλ, Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα που με δέχτηκε στην εργαστηριακή του ομάδα στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας καθώς και για την καθοδήγηση και την κατανόηση του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχαήλ Γαλετάκη για την συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Τέλος, οφείλω ένα πάρα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Άννα Κρητικάκη που ήταν πάντα δίπλα μου στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας για υποδείξεις, συμβουλές και καθοδήγηση, μου μετέφερε το πως πρέπει να λειτουργεί κάποιος εντός εργαστηρίου, με έμαθε πληθώρα τεχνικών και δομημένη επιστημονική σκέψη και τέλος ήταν ο καταλυτικός παράγοντας της επιτυχούς διεξαγωγής της εργασίας.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	9
1.1 ΚΕΡΑΜΙΚΑ.....	9
1.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	9
1.1.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	9
1.1.4 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	9
1.1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ	9
1.1.6 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	10
1.2 ΚΑΟΛΙΝΗΣ.....	10
1.2.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	10
1.2.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ	10
1.3 ΑΛΛΕΣ ΑΡΓΙΛΟΙ	11
1.4 ΟΡΥΚΤΑ ΖΕΟΛΙΘΟΥ.....	12
1.5 ΑΠΑΤΙΤΗΣ.....	13
2. ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	14
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ.....	14
2.2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	15
2.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΥΤΕΥΣΗΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ	16
2.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ	17
2.2.3 ΕΞΩΘΗΣΗ	18
2.3 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	19
2.3.1 ΤΥΠΟΙ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	19
2.3.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	20
2.3.3 ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	21
2.3.4 ΧΑΜΗΛΟ ΚΟΣΤΟΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	21
2.3.5 ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΟΣΤΟΥΣ-ΟΦΕΛΟΥΣ	22
2.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ	22
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	24
3.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	24
3.1.1 ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	24
3.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	26
3.2 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ-ΠΟΡΩΔΕΣ-ΥΔΑΤΟΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	27
3.2.1 ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ	27
3.2.2 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ	29
3.2.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ.....	30
3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	31
3.4 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (10 % - 20 %).....	31
3.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο μέγεθος πόρων.....	31
3.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο πορώδες.....	33

3.4.3 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην υδατοαπορροφητικότητα.....	34
3.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην πυκνότητα.....	35
3.4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην αντοχή σε κάμψη.....	36
3.5 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (10 % - 20 %) ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ (5 %)	37
3.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού υδροξυαπατίτη/ανθρακικού ασβεστίου στο πορώδες και το μέγεθος πόρων.....	38
3.5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην υδατοαπορροφητικότητα.....	39
3.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην πυκνότητα.....	39
3.5.4 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ΗΑρ/ανθρακικού ασβεστίου στην αντοχή.....	40
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	41
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	43

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται οι μεταβολές της δομής και των μηχανικών ιδιοτήτων υποστρωμάτων κεραμικών μεμβρανών που αποτελούνται από καολίνη, ανθρακικό ασβέστιο και υδροξυαπατίτη, ανάλογα με την θερμοκρασία έψησης τους και την περιεκτικότητα σε κάθε υλικό. Η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης. Μελετήθηκαν τέσσερις θερμοκρασίες για την έψηση των δοκιμίων. Με τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν πριν και μετά την έψηση, μπορεί να παρατηρηθεί η εξέλιξη των ιδιοτήτων των δοκιμίων, όπως το μέγεθος των πόρων, το πορώδες και η αντοχή. Στόχος είναι να αξιολογηθεί η επίδραση διαφορετικών περιεκτικοτήτων καολίνη, ανθρακικού ασβεστίου και υδροξυαπατίτη στις ιδιότητες των δοκιμίων για διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης. Από την εργασία προέκυψαν υποστρώματα κεραμικών μεμβρανών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για μικροδιήθηση. Η επίδραση του υδροξυαπατίτη φαίνεται να βελτίωσε σημαντικά την πορώδη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων κεραμικών. Το υπόστρωμα με 20 % ανθρακικό ασβέστιο και 5 % HAp, απέκτησε τη μέγιστη αντοχή (42 MPa) σε θερμοκρασία έψησης 1400 °C.

ABSTRACT

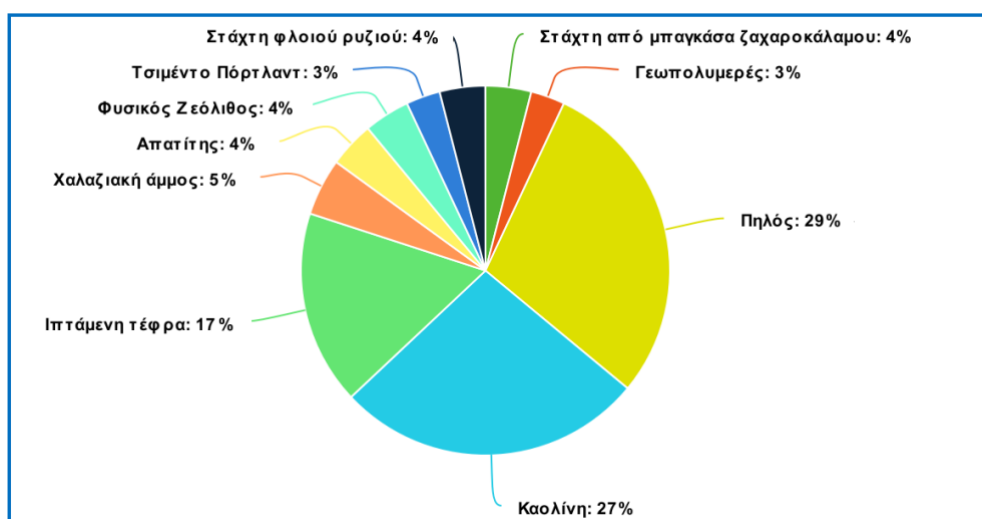
The present experimental thesis examines the changes in the structures and mechanical properties of ceramic substrate membranes consisted of kaolin, calcium carbonate, and hydroxyapatite, depending on the firing temperature and the percentage of each material. Ceramics are formed by a uniaxial compression method. Ceramic substrates are fired at four different temperatures. Through the analyses conducted before and after firing, the evolution of the specimen properties, such as pore size, porosity, and strength can be observed. The objective is to evaluate the effect of different contents of kaolin, calcium carbonate, and hydroxyapatite on the properties of the specimens for different firing temperatures. The work resulted in ceramic substrate membranes that could be used for microfiltration. The presence of hydroxyapatite appears to significantly improve the porous structure and mechanical properties of the produced ceramics. The substrate with a composition of 20 % calcium carbonate and 5 % hydroxyapatite achieved a maximum strength of 42 MPa at a firing temperature of 1400 °C.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

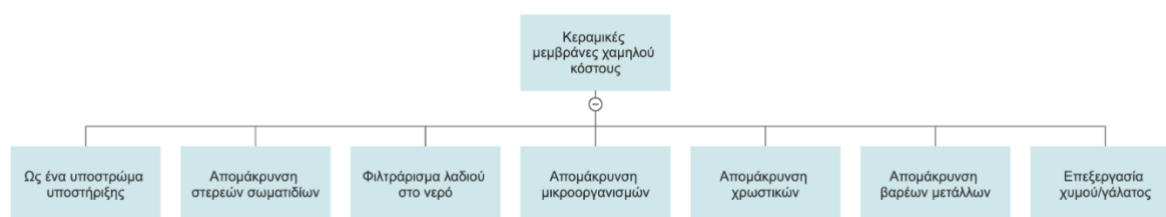
Η εκβιομηχάνιση, η αστικοποίηση, σε συνδυασμό με τη συνεχή αύξηση του πληθυσμού έχουν προκαλέσει την απότομη αύξηση της ζήτησης για ικανότητα φιλτραρίσματος νερού. Τον περασμένο αιώνα, η κατανάλωση νερού αυξήθηκε στο διπλάσιο σε σχέση με την αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού, καθιστώντας την λειψυδρία μία από τις πιο πιεστικές προκλήσεις που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα. Η ταχεία εκβιομηχάνιση στις αναπτυσσόμενες χώρες και η σχετική ρύπανση των πηγών γλυκού νερού συνέβαλαν περαιτέρω στην ανάγκη για αυξημένη ικανότητα φιλτραρίσματος και αφαλάτωσης του νερού. Οι μερικώς διαπερατές μεμβράνες είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για εφαρμογές φιλτραρίσματος και αφαλάτωσης, καθώς η εφαρμογή τους απαιτεί σημαντικά λιγότερη ενέργεια σε σχέση με άλλες μεθόδους διαχωρισμού, όπως η απόσταξη και η ηλεκτροδιάλυση. Οι περισσότερες μεμβράνες που διατίθενται στο εμπόριο κατασκευάζονται από πολυμερή. Οι πολυμερείς μεμβράνες μπορούν να παραχθούν φθηνά. Ωστόσο, ως αποτέλεσμα της ρύπανσης, τέτοια συστήματα δεν έχουν την απαιτούμενη σταθερότητα και υψηλό κόστος λειτουργίας. Αντίθετα, η θερμική και χημική σταθερότητα που εμφανίζεται από ανόργανες μεμβράνες βασισμένες σε κεραμικά ή μέταλλα επιτρέπει την εφαρμογή θερμότητας ή χημικών διαλυτών για τις διαδικασίες αφαίρεσης, μειώνοντας έτσι το κόστος λειτουργίας. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται συνήθως για κεραμικές μεμβράνες (αλουμίνα, ζirkονία, τιτάνια) και η υψηλή κατανάλωση ενέργειας που αφορά διαδικασίες κατασκευής που βασίζονται στην σκλήρυνση οδηγεί σε υψηλό κόστος παραγωγής και έτσι εμποδίζει την εφαρμογή μεγάλης κλίμακας συμβατικών κεραμικών μεμβρανών και περιορίζει την εφαρμογή τους σε συστήματα μικρής κλίμακας. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση πρώτων υλών χαμηλού κόστους για την παραγωγή κεραμικών μεμβρανών έχει προσελκύσει όλο και περισσότερο την προσοχή. Μελέτες έχουν δείξει ότι παγκοσμίως περισσότεροι από 2,5 δισεκατομμύρια άνθρωποι έχουν περιορισμένη πρόσβαση σε καθαρό νερό, κυρίως σε περιοχές χαμηλότερης οικονομικής ανάπτυξης. Οι κεραμικές μεμβράνες χαμηλού κόστους έχουν την δυνατότητα να παρέχουν υψηλή ικανότητα διήθησης που διευκολύνει την παροχή καθαρού και φθηνού νερού σε φτωχότερες περιοχές του κόσμου. Για να αντιμετωπιστούν οι προκλήσεις μεγάλης κλίμακας επεξεργασίας νερού υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την κατασκευή και εφαρμογή κεραμικών μεμβρανών χαμηλού κόστους που βασίζονται σε φυσικές πρώτες ύλες και απόβλητα [1-4]. Πολυάριθμα υλικά και τεχνικές επεξεργασίας έχουν εξεταστεί για την επίτευξη αυτού του στόχου χρησιμοποιώντας πρώτες ύλες χαμηλού κόστους, συμπεριλαμβανομένων φυσικών ορυκτών, αργίλων και τέφρας [5,6]. Ο σχεδιασμός κατάλληλων τεχνικών επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της θερμικής επεξεργασίας, καθορίζει περαιτέρω την αποτελεσματικότητα των παραγόμενων μεμβρανών

και επηρεάζει το συνολικό κόστος του συστήματος. Μέχρι σήμερα, οι προκλήσεις που αντιμετωπίζει η ανάπτυξη των κεραμικών μεμβρανών φιλτραρίσματος με διαδικασίες χαμηλού κόστους δεν έχουν αντιμετωπισθεί επαρκώς. [7]

Στο Σχήμα 1 φαίνονται οι πρώτες ύλες που έχουν εξεταστεί σε διάφορες έρευνες για την παραγωγή για ανόργανων μεμβρανών διήθησης χαμηλού κόστους, ενώ στο Σχήμα 2 δίνονται οι διάφοροι τομείς εφαρμογής τους.



Σχήμα 1: Αναπαράσταση διαφορετικών πρώτων υλών σε μελέτες ανόργανων μεμβρανών διήθησης χαμηλού κόστους.[7]



Σχήμα 2: Διάφοροι τομείς εφαρμογής κεραμικών μεμβρανών χαμηλού κόστους.[7]

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 ΚΕΡΑΜΙΚΑ

Ο όρος κεραμικά υλικά έχει ευρύτερη χρήση και περιλαμβάνει όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας, είτε κατά το στάδιο της εφαρμογής. Τα κεραμικά αποτελούνται τουλάχιστον από δύο χημικά στοιχεία και οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων τους μπορεί να είναι ιοντικοί, ομοιοπολικοί ή συνδυασμός αυτών, ενώ το είδος του δεσμού που επικρατεί επηρεάζει την κρυσταλλική δομή και τις ιδιότητές τους. Οι τελικές ιδιότητες των κεραμικών επηρεάζονται επίσης από την χημική και ορυκτολογική σύσταση των πρώτων υλών καθώς και την κοκκομετρία αυτών, την μέθοδο μορφοποίησης και τις συνθήκες θέρμανσής τους. Οι εφαρμογές των κεραμικών είναι πάρα πολλές και εξαρτώνται από τις ιδιότητες αυτών.[2,8]

1.1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι πιο συνήθεις ιδιότητες των κεραμικών είναι η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες, οι μονωτικές τους ιδιότητες, η ημιαγώγιμη συμπεριφορά τους με διάφορες μαγνητικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες, η αντίσταση τους στην παραμόρφωση – ευθραυστότητα και τέλος οι χαμηλές τιμές τους στις μηχανικές ιδιότητες. Στην πράξη, οι ιδιότητες των κεραμικών υλικών έχουν μεγάλες διαφορές από υλικό σε υλικό, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τους κεραμικούς υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών (π.χ. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$).

1.1.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα κεραμικά υλικά είναι το υψηλό σημείο τήξης τους, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας τους, η χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα τους, η καλή αντίσταση σε θλίψη, η πολύ υψηλή σκληρότητα και τέλος η ανώτερη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά τους ως συνδυασμός των ανωτέρω ιδιοτήτων.

1.1.4 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Επιπλέον τα κεραμικά υλικά παρουσιάζουν και μειονεκτήματα όπως η μικρή τους αντίσταση σε εφελκυσμό (ψαθυρή συμπεριφορά), η ευθραυστότητα τους, η εύκολη διάδοση ρωγμών, η μικρή τους αντοχή σε κόπωση, λυγισμό και κρούση, η μεγάλη επίδραση μικροδομής και πορώδους στις μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες και τέλος το υψηλό κόστος παραγωγής.[2]

1.1.5 ΚΑΤΑΤΑΞΗ

Τα κεραμικά υλικά χωρίζονται σε κρυσταλλικά και σε μη κρυσταλλικά όσον αφορά τη δομή τους. Στα κρυσταλλικά, ανάλογα με το μηχανισμό συγκράτησης, είτε άτομα είτε ιόντα σχηματίζουν

επαναλαμβανόμενα μοτίβα στο χώρο και καταλαμβάνουν ένα πλέγμα. Ένα παράδειγμα κρυσταλλικών κεραμικών είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Αντιθέτως, στα μη κρυσταλλικά ή άμορφα, τα άτομα δεν είναι τακτοποιημένα σε μια επαναλαμβανόμενη δομή. Η έλλειψη τάξης στις μη κρυσταλλικές δομές καθιστά τα υλικά πιο εύθραυστα σε σχέση με τα κρυσταλλικά. Ένα παράδειγμα μη κρυσταλλικών κεραμικών είναι οι γυάλινες πορσελάνες.

1.1.6 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ

Οι κυριότερες κατηγορίες κεραμικών είναι τα παραδοσιακά και τα προηγμένα. Στα παραδοσιακά κεραμικά συγκαταλέγονται τα προϊόντα που βασίζονται στην άργιλο (προϊόντα αγγειοπλαστικής και κεραμουργίας), ενώ τα προηγμένα κεραμικά αποτελούνται από εξειδικευμένα υλικά και έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες (ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές κλπ.).[1,4]

1.2 ΚΑΟΛΙΝΗΣ

Ο καολίνης είναι αργιλικό ορυκτό, το οποίο ανήκει στην ομάδα των βιομηχανικών ορυκτών με τη χημική σύσταση $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Πρόκειται για ένα μεταλλικό πυριτικό στρώμα, με ένα τετραεδρικό φύλλο πυριτικών ριζών (SiO_4) που συνδέονται μέσω ατόμων οξυγόνου σε οκταεδρικό φύλλο αργιλικής ρίζας (AlO_6). Το ιώδες του AlO_6 είναι 3. Το αλουμίνιο (Al) έχει ιώδες +3, και κάθε οξυγόνο (O) έχει ιώδες -2. Όταν έξι άτομα οξυγόνου περιβάλλουν ένα άτομο αλουμινίου στο σύμπλοκο AlO_6 , το συνολικό ιώδες του AlO_6 είναι 3. Ο καολίνης είναι πλούσιος σε καολινίτη. Είναι επίσης γνωστός ως λευκός άργιλος, ενώ η ονομασία του καολίνη προέρχεται από ένα βουνό στην Κίνα, το Κάο Λίνγκ. Γενικά ο καολίνης αποτελεί πρώτη ύλη σε κεραμικά, πορσελάνες, είδη υγιεινής, πυρίμαχους πλίνθους, στη τσιμεντοβιομηχανία, στη χαρτοβιομηχανία, στη βιομηχανία ελαστικών και πλαστικών PVC κ.α.[3,9,10]

1.2.1 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του καολίνη εξαρτώνται από την δομή και την σύσταση του, αφού η διάταξη και η σύσταση των φύλλων μεταβάλλουν τις ιδιότητες. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις εφαρμογές των αργιλικών ορυκτών είναι το κοκκομετρικό μέγεθος, το σχήμα, η ειδική επιφάνεια, το επιφανειακό φορτίο και η χημεία των επιφανειών. Αν προορίζεται για βιομηχανική χρήση, σημαντικό ρόλο κατέχει το ιώδες, το χρώμα, η πλαστικότητα, η ικανότητα θέρμανσης και ξήρανσης, η προσρόφηση και η απορρόφηση και τέλος το pH.[1]

1.2.2 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια παραγωγή του καολίνη καθώς και οι πωλήσεις του ως επεξεργασμένο υλικό, καθορίζονται από την ζήτηση. Η μεγαλύτερη παραγωγή μέσα στη τελευταία δεκαετία παρατηρήθηκε το 2014, φτάνοντας τους 40 εκατομμύρια τόνους. Πιθανόν, η παραγωγή να χρειαστεί να αυξηθεί, λόγω

των πολλαπλών εφαρμογών, αλλά και διαρκούς εύρεσης νέων δυνατοτήτων χρήσης του καολίνη.[7,11,12]

1.3 ΆΛΛΕΣ ΑΡΓΙΛΟΙ

Εκτός από τον καολίνη, υπάρχει επίσης μια ευρεία ποικιλία εναλλακτικών τύπων αργίλων κατάλληλων για παραγωγή μεμβρανών φιλτραρίσματος χαμηλού κόστους. Αυτοί οι άργιλοι περιλαμβάνουν σεπιόλιθο, καολινιτικό ιζηματογενή άργιλο, μπεντονίτη και ατταπουλγίτη. Η εφαρμογή των αργίλων στη διήθηση νερού έχει μακρά ιστορία. Ωστόσο οι προηγούμενες μελέτες σχετίζονται με την διήθηση του νερού με μέσα αργίλου σε συστήματα φιλτραρίσματος κλίνης παρά ως μεμβράνες διήθησης. Η χημική σύσταση του αργίλου εξαρτάται από την προέλευση, τις ιδιότητες των σωματιδίων και το μέγεθος των σωματιδίων. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι μεμβράνες με μεγέθη πόρων έως και 3 nm και τιμές αντοχής έως 69 MPa παράγονται από μεμβράνη κορδιερίτη που παρασκευάζεται από πηλό σεπιολίθου. Ο ατταπουλγίτης είναι ένας από τους σημαντικότερους φυσικά διαθέσιμους ινώδεις αργίλους με πολλές ελκυστικές ιδιότητες, όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια, εξαιρετική μηχανική αντοχή, υψηλή απορροφητική ικανότητα και υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα. Επιπλέον, οι μεμβράνες μπορούν να κατασκευαστούν από ατταπουλγίτη χωρίς την ανάγκη πυροσυσσωμάτωσης σε υψηλή θερμοκρασία. Λόγω της ινώδους δομής τους, οι μεμβράνες με βάση τον ατταπουλγίτη έχουν ανταγωνιστικές μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες διήθησης που παρουσιάζουν μεγέθη πόρων περίπου 12 nm και πορώδες πάνω από 60 %, γεγονός που τις καθιστά ανταγωνιστικές με τις συμβατικές μεμβράνες σε εφαρμογές υπερδιήθησης (UF). Η UF είναι μια διαδικασία φιλτραρίσματος που αφήνει να διαβαίνουν μόνο μικρότερα σωματίδια και απομακρύνει τα μεγαλύτερα, όπως ιούς, βακτήρια, στερεά σωματίδια και ορισμένες οργανικές ουσίες. Αυτές οι μεμβράνες έχουν συγκεκριμένα μεγέθη πόρων, συνήθως στο εύρος των 1 nm έως 100 nm, που επιτρέπουν την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων σωματιδίων από το νερό. Επίσης, με την προσθήκη πολυμερών μακράς αλυσίδας, όπως η πολυβινυλική αλκοόλη, είναι δυνατό να ληφθούν εύκαμπτες ινώδεις μεμβράνες. Οι άργιλοι είναι μείγματα ορυκτών και η σύνθεση τους ποικίλει ανάλογα με την γεωγραφική τους προέλευση, καθιστώντας έτσι την συγκριτική ανάλυση δύσκολη. Στρώματα στήριξης με βάση πηλό που προετοιμάζονται για χρήση σε μεμβράνες διήθησης, γενικά παρουσιάζουν μέγεθος πόρων από 0,3μm έως και 16μm, πορώδες έως και 49% και έχουν δείξει αντοχή σε κάμψη από 10MPa έως 69MPa. Χρησιμοποιώντας αργίλους ως πρώτη ύλη, έχει αποδειχθεί ότι μπορεί κανείς να κατασκευάσει ενεργά στρώματα MF ή UF για εφαρμογές αφαίρεσης αιωρούμενων σωματιδίων, σταγονιδίων λαδιού, βαφής ή βαρέων μετάλλων. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης (MF) χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές φιλτραρίσματος νερού. Η MF είναι μια διαδικασία φιλτραρίσματος που αφήνει να διαβαίνουν μικρότερα σωματίδια και απομακρύνει τα μεγαλύτερα, όπως στερεά σωματίδια, μικροοργανισμούς και ορισμένες οργανικές ουσίες. Αυτές οι μεμβράνες έχουν μεγαλύτερα μεγέθη

πόρων από τις μεμβράνες UF και επιτρέπουν τη διέλευση σωματιδίων στο εύρος των 0,1μm έως 1μm. Τα αποτελέσματα που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής υποστηρίζουν την χρησιμότητα του πηλού στην κατασκευή μεμβρανών στο πλαίσιο της βιώσιμης τεχνολογίας φιλτραρίσματος νερού. [7,8]

1.4 ΟΡΥΚΤΑ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Τα ορυκτά ζεόλιθου που απαντώνται στην φύση αποτελούνται κυρίως από ένυδρα αργιλοπυριτικά άλατα. Αυτά τα φυσικά υλικά παρουσιάζουν μια τρισδιάστατη δομή πλαισίου με πορώδη ναοκλίμακα. Οι ζεόλιθοι απαντώνται σε πολλούς τύπους πετρωμάτων, αλλά είναι πιο συνηθισμένοι στα ηφαιστειακά ιζήματα και τα μεγαλύτερα και καθαρότερα κοιτάσματα είναι αλλοιωμένοι υαλώδεις τόφφοι. Έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως στην κατασκευή, την επεξεργασία νερού, τη γεωργία, την κατάλυση, καθώς και ιατρικές εφαρμογές. Υπάρχουν πολλοί τύποι συνθετικών ζεόλιθων, οι οποίοι μπορούν να ληφθούν με υδροθερμικές ή άλλες εφαρμόσιμες μεθόδους. Ένα σημαντικό μέρος των μελετών που σχετίζονται με την χρήση φυσικών ζεόλιθων σε εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης εξετάζει τις ικανότητες προσρόφησης και ανταλλαγής ιόντων αυτών των ορυκτών. Η εφαρμογή αυτού του υλικού σε συστήματα μεμβράνης προσφέρει μια ενδιαφέρουσα διαδρομή προς τα λειτουργικά υλικά επεξεργασίας νερού, τα οποία συνδυάζουν μηχανισμούς διήθησης και προσρόφησης, σε συνδυασμό με διαδικασίες απορρύπανσης ή αναγέννησης. Η κατασκευή μεμβρανών από φυσικούς ζεόλιθους περιλαμβάνει στάδια λείανσης, διαμόρφωσης και πυροσυσσωμάτωσης, για την απόκτηση στιβαρών χύδην υλικών των επιθυμητών αργιλοπυριτικών φάσεων. Μια πρώιμη μελέτη χρησιμοποίησε φυσικό ζεόλιθο για την κατασκευή πορωδών στρωμάτων στήριξης για μεμβράνες. Στην συνέχεια, παράχθηκαν πολυστρωματικές κεραμικές μεμβράνες μικροδιήθησης χρησιμοποιώντας διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων αλεσμένων ζεόλιθων. Οι μεμβράνες που ελήφθησαν έχουν δείξει μεγέθη πόρων μεταξύ 0,3 μm και 1,1 μm. Χρησιμοποιώντας άμυλο ως παράγοντα σχηματισμού πόρων, μπορούν να σχηματιστούν πόροι έως και 6μm. Οι θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης των ζεόλιθων είναι σχετικά χαμηλές, στην περιοχή 800 °C – 900 °C, μετά από ψήσιμο στους 1000 °C, εκτός εάν χρησιμοποιούνται παράγοντες σχηματισμού πόρων και οι φυσικά παρόντες πόροι στην δομή του ζεόλιθου μπορούν να γεμίσουν με υγρές φάσεις, εξαλείφοντας το πορώδες. Η μηχανική αντοχή των μεμβρανών με βάση τον ζεόλιθο δεν έχει μελετηθεί πλήρως μέχρι σήμερα. Ο Mohr Ridhwan Adam, 2018 ανέφερε ότι οι μεμβράνες ζεόλιθου με κοίλες ίνες παρουσίασαν αντοχή έως και 50 MPa με μία δοκιμή κάμψης τριών σημείων. Ωστόσο, αυτή είναι επίσης καλή αντοχή σε κάμψη σε σύγκριση με άλλες μεμβράνες κοίλων ινών. Για παράδειγμα οι μεμβράνες κοίλων ινών με βάση καολίνη έχουν αντοχή κάμψης 15 – 63 MPa σε θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης 1200 – 1500 °C, όταν η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης της μεμβράνης με βάση τον ζεόλιθο είναι 1050 °C. Τέλος, ο ζεόλιθος λόγω της μορφολογίας και των ιδιοτήτων του, είναι κατάλληλος για την

κατασκευή κεραμικών μεμβρανών. Οι κεραμικές μεμβράνες με ζεόλιθο μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απόσταξη νερού, στην απόσταξη αερίων και στην απομάκρυνση ιόντων.[7,8,11,13]

1.5 ΑΠΑΤΙΤΗΣ

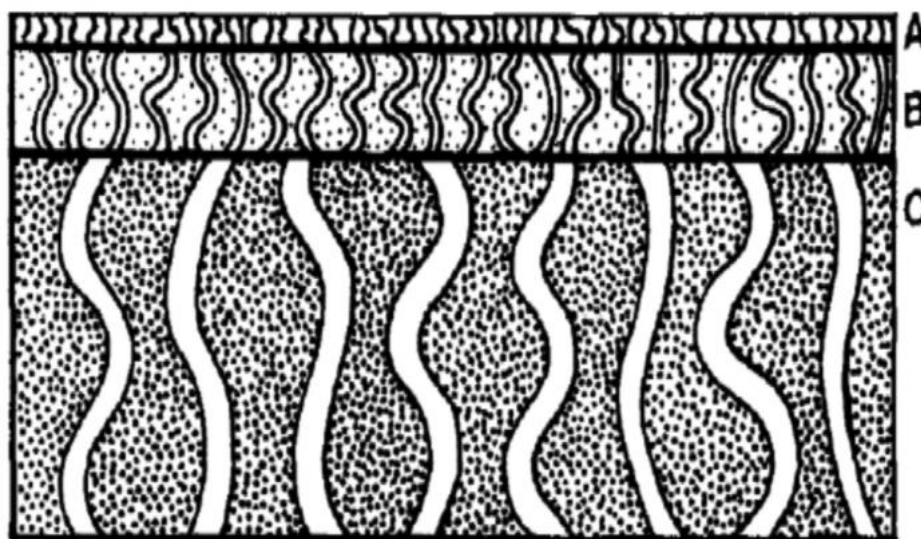
Οι απατίτες, είναι φυσικά υλικά που έχουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε βιοϊατρικά, χημικά, φαρμακευτικά, περιβαλλοντικά και γεωλογικά πεδία. Για παράδειγμα, τα σωματίδια απατίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση διαλυμένων βαρέων ή ραδιενεργών μετάλλων από το νερό με διαδικασία ανταλλαγής κατιόντων, όπου το Ca^{2+} ανταλλάσσεται με ιόντα, όπως το ιόν μολύβδου. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες που σχετίζονται με την εφαρμογή του απατίτη στην περιβαλλοντική τεχνολογία για την επεξεργασία μιας ποικιλίας υδατικών αποβλήτων και ρυπασμένων εδαφών. Οι απατίτες δεν είναι μόνο ικανοί να προσροφούν αποτελεσματικά μεταλλικούς ρύπους, αλλά είναι επίσης αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση ανιονικών και κατιονικών χρωστικών μέσω προσρόφησης. Όπως ήταν αναμενόμενο, το κύριο επίκεντρο των περισσότερων μελετών ήταν η εφαρμογή του απατίτη σε συστήματα επεξεργασίας νερού με βάση την προσρόφηση. Ο απατίτης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη χαμηλού κόστους για την παρασκευή κεραμικών μεμβρανών. Όπως και με τον ζεόλιθο, οι μεμβράνες με απατίτη παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την πραγματοποίηση λειτουργιών διπλής προσρόφησης - διήθησης, για τη διευκόλυνση της αφαίρεσης υδάτινων ουσιών, όπως απορρυπαντικά και αρωματικά, σε ένα στάδιο. Οι απατίτες μπορούν να ληφθούν σε μορφές χαμηλού κόστους από φυσικά αποθέματα και μπορούν επίσης να συντεθούν από απόβλητα. Μελέτες μέχρι σήμερα έχουν δείξει ότι σε σχέση με τα συνθετικά υλικά, τα ορυκτά φυσικής προέλευσης είναι πιο οικονομικά για την κατασκευή μεμβρανών μικροδιήθησης με βάση τον απατίτη και υποστρωμάτων υποστήριξης. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι οι μεμβράνες από φυσικό απατίτη επιδεικνύουν παρόμοιες ιδιότητες και απόδοση με αυτές που παρουσιάζουν τα συνθετικά υλικά, με αμφότερες να έχουν παρόμοια μεγέθη πόρων παρά το αρχικά μεταβαλλόμενο μέγεθος σωματιδίων. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης που παρασκευάζονται από συνθετικό απατίτη έχουν αναφερθεί με μέγεθος πόρων 83 nm και πορώδες 55 %. Αυτές εμφάνισαν υψηλή διαπερατότητα $1011 \text{ L}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar})$ σε πίεση 0,8 bar, επιβεβαιώνοντας την καταλληλότητα των μεμβρανών αυτών για διαδικασίες επεξεργασίας νερού. Οι μεμβράνες με βάση τον απατίτη εφαρμόζονται κυρίως σε στρώματα στήριξης άλλων υλικών, όπως στρώμα στήριξης αλουμίνης καλυμμένο με στρώμα διήθησης απατίτη. Ως εκ τούτου, η μηχανική αντοχή σπάνια συζητείται. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σχετικά με την προετοιμασία επίπεδων στρωμάτων στήριξης με χρήση απατίτη, τα ληφθέντα υλικά παρουσίασαν αντοχή σε κάμψη έως και 30 MPa μετά από πυροσυσσώματωση σε θερμοκρασία 1210 °C. Αυτή η μηχανική αντοχή είναι συγκρίσιμη με άλλες μεμβράνες χαμηλού κόστους. Αξιοσημείωτο είναι το ευρύ φάσμα θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τώρα για την σύντηξη υλικών απατίτη. Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση φωσφορικών αλάτων δείχνει μια πρώτη απώλεια βάρους μεταξύ 25 °C και 450 °C που αντιστοιχεί στην

απομάκρυνση της οργανικής ύλης. Μια δεύτερη απώλεια βάρους μεταξύ 450 °C και 1100 °C μπορεί να αποδοθεί στην αποσύνθεση των ανόργανων ανθρακικών αλάτων που υπάρχουν στον φυσικό απατίτη. Ωστόσο, οι μελέτες προετοιμασίας της μεμβράνης απατίτη έχουν χρησιμοποιήσει ένα ευρύ φάσμα διαφορετικών θερμοκρασιών, όπως 600 °C, 750 °C, 900 °C και 1150 °C έως 1200 °C. Η ποικιλία των μεθόδων επεξεργασίας που χρησιμοποιούν τον απατίτη καταδεικνύει την ανάγκη για περαιτέρω μελέτες με σκοπό την βελτιστοποίηση αυτών. [7,14]

2. ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Η μεμβράνη μπορεί να οριστεί ως ένα επιλεκτικό χώρισμα, όπου θα επιτρέψει ή θα αποτρέψει την ροή ορισμένων στοιχείων. Η μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο για τον διαχωρισμό φυσικών όσο και χημικών στοιχείων. Για παράδειγμα, οι κεραμικές μεμβράνες με απατίτη χρησιμοποιούνται για διήθηση ιόντων και μορίων, ενώ οι κεραμικές μεμβράνες που βασίζονται σε αλουμίνα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό χημικών ενώσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις η μεμβράνη αποτελείται από μια είσοδο και δύο εξόδους. Το μέρος του υγρού που διαπερνά την μεμβράνη καλείται διήθημα, ενώ το υπόλοιπο που συγκρατείται αποτελείται από τα στοιχεία που δεν επιτρέπει η μεμβράνη να την διαπεράσουν. Γενικά, μια κεραμική μεμβράνη έχει ασύμμετρη δομή και αποτελείται από τρία στρώματα. Το εξωτερικό στρώμα σχηματίζει πορώδες στήριγμα και παρέχει υψηλή μηχανική αντοχή στην μεμβράνη. Το δεύτερο στρώμα είναι το εσωτερικό στρώμα που εξασφαλίζει τον διαχωρισμό. Τέλος, υπάρχει το ενδιάμεσο στρώμα, το οποίο συνδέει το εσωτερικό και το εξωτερικό στρώμα. Σήμερα, ο διαχωρισμός με την χρήση μεμβράνης καθίσταται σημαντικός καθώς διακρίνεται εξαιρετική αποτελεσματικότητα σε πολλές διαδικασίες διαχωρισμού, όπως η επεξεργασία λυμάτων, ο καθαρισμός του αέρα, στις βιομηχανίες τροφίμων και σε άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η έρευνα για την νέα τεχνολογία μεμβράνης θα επιλύσει πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα με χαμηλό κόστος [7,15-21].



Σχήμα 3: Σχηματικό διάγραμμα σύνθετης μεμβράνης: (Α) άνω μέρος (Β) ενδιάμεσο στρώμα και (Γ) πορώδης στήριξη. [22]

Οι κεραμικές μεμβράνες είναι θερμικά σταθερές, έχουν εξαιρετική αντοχή στο pH, μπορούν να αντέξουν θερμοκρασίες έως και εκατοντάδες βαθμούς κελσίου και να διατηρήσουν τις ιδιότητες διαπερατότητας και ροής του νερού στο πέρασμα του χρόνου. Η απόδοση των κεραμικών μεμβρανών μπορεί να επηρεαστεί από βακτηριακή μόλυνση ή σε περίπτωση τριβής με μία οργανική μεμβράνη. Επίσης οι κεραμικές μεμβράνες, λόγω των εντυπωσιακών μηχανικών και διηθητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, καθίστανται αποτελεσματικές για διάφορες εφαρμογές διαχωρισμού και φιλτραρίσματος. Το μέγεθος πόρων είναι περίπου 12 nm και το πορώδες άνω του 60 %, γεγονός που τις καθιστά ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μεμβράνες. Επιπλέον, προσθέτοντας πολυμερή μακράς αλυσίδας, όπως πολυβινυλική αλκοόλη, είναι δυνατή η λήψη εύκαμπτων ινωδών μεμβρανών.[23,24,22,25]

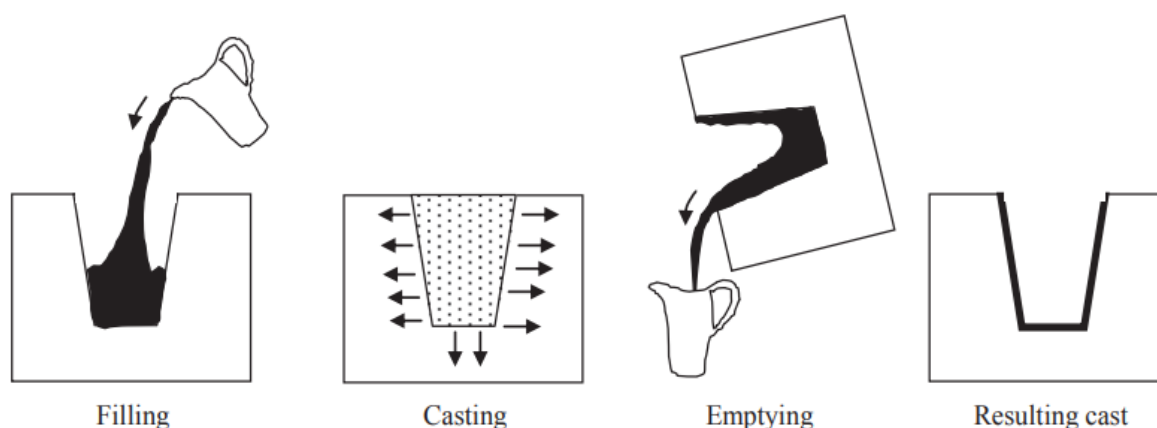
2.2 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η επεξεργασία των κεραμικών μεμβρανών μπορεί να πραγματοποιηθεί σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο συνίσταται στον σχηματισμό αιωρήματος σωματιδίων, το δεύτερο στάδιο συνίσταται στην διαμόρφωση του εναιωρήματος σωματιδίων σε πρόδρομο μεμβρανών με επιθυμητή γεωμετρία και το τελευταίο στάδιο συνίσταται στην θέρμανση. Το λαμβανόμενο υπόστρωμα μπορεί να τροποποιηθεί με τη μέθοδο εναπόθεσης στρώσης, προσαρμόζοντας την επιλεκτικότητα της μεμβράνης και άλλες ιδιότητες της. Τα στηρίγματα κεραμικής μεμβράνης μπορούν να κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής, την επιθυμητή δομή μεμβράνης και τα συγκεκριμένα υλικά. Οι πιο κοινές διαδικασίες

κατασκευής είναι η χύτευση με ολίσθηση, η χύτευση με ταινία, η συμπίεση, η εξώθηση και η χύτευση κατάψυξης [7,23,24,26]

2.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΥΤΕΥΣΗΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ

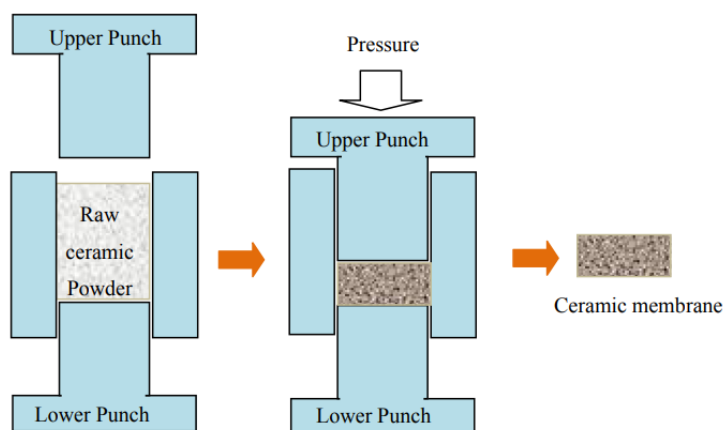
Η χύτευση ολίσθησης είναι μία απλή και οικονομική τεχνική που χρησιμοποιείται περιστασιακά για προηγμένη προετοιμασία κεραμικής μεμβράνης. Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα στην παραδοσιακή κεραμική βιομηχανία. Επιπλέον έχει τα πλεονεκτήματα της διαμόρφωσης πολύπλοκων γεωμετριών και ακανόνιστων μορφών και επίσης επιτυγχάνει καλή ομοιογένεια υλικού. Πράγματι, ένα αιώρημα σωματιδίων αναμειγνύεται καλά και στην συνέχεια χύνεται σε ένα καλούπι, έτσι ώστε οι διαλύτες να μπορούν να διαχέονται μέσω των πόρων λόγω της κινητήριας τριχοειδούς δράσης, σχηματίζοντας ένα στρώμα κέικ με σωματιδιακή κατακρήμνιση στην εσωτερική επιφάνεια του καλουπιού, που ακολουθείται από ένα βήμα ταχείας στερεοποίησης του στρώματος σωματιδίων για να αποφευχθεί η διείσδυση σωματιδίων μέσω του καλουπιού. Αυτή η μέθοδος έχει εφαρμοστεί για την παρασκευή μιας κεραμικής μεμβράνης από διαφορετικά υλικά χαμηλού κόστους, όπως ο καολίνης και η ιπτάμενη τέφρα. Γενικά, οι κεραμικές μεμβράνες που παρασκευάζονται με χύτευση ολίσθησης είναι γνωστές για τις ιδιότητες υψηλής διείσδυσης τους. Έχει πραγματοποιηθεί αναφορά σχετικά με την χρήση της μεθόδου χύτευσης ολίσθησης για την ανάπτυξη μιας πορώδους σωληνοειδούς κεραμικής μεμβράνης βασισμένης σε ιπτάμενη τέφρα ορυκτού άνθρακα. Η ληφθείσα μεμβράνη έχει ομοιογενή επιφάνεια χωρίς κανένα ελάττωμα όταν θερμαίνεται στους 800 °C, με μέση διάμετρο πόρων περίπου 0,25 μm και υδραυλική διαπερατότητα περίπου 475 $\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar})$. Η ληφθείσα μεμβράνη εφαρμόστηκε στην επεξεργασία βαφών από λύματα που παράγονται από τα λουτρά πλύσης στην κλωστοϋφαντουργία. [22]



Σχήμα 4: Μέθοδος χύτευσης ολίσθησης για την παρασκευή κεραμικών μεμβρανών. [22]

2.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ

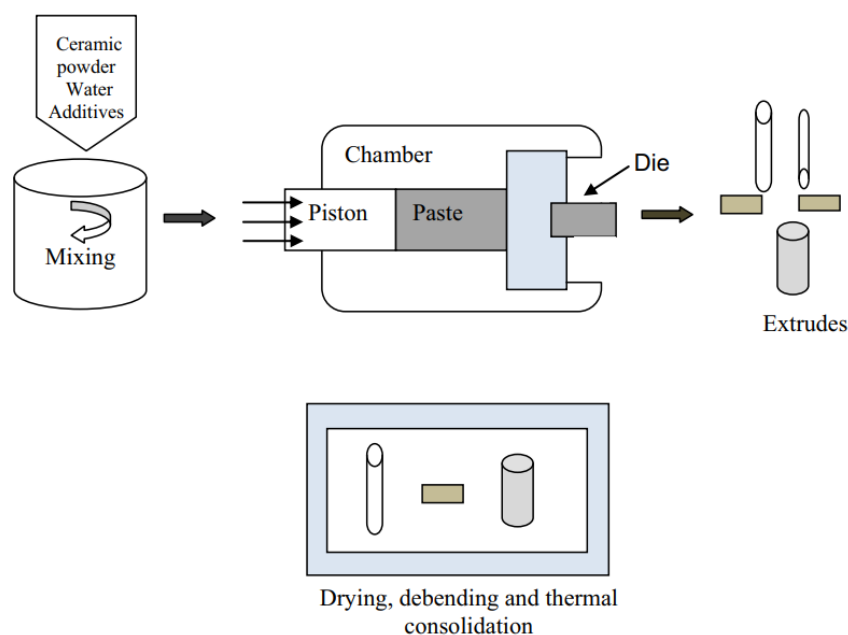
Η μέθοδος συμπίεσης είναι μια πολύ γνωστή μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή κεραμικών μεμβρανών για θεμελιώδη έρευνα. Αυτή η μέθοδος βασίζεται συνήθως στην πίεση ξηρής σκόνης μέσω μηχανής πρέσας. Πράγματι, μετά την ομοιογενή ανάμιξη της σκόνης (πρώτη ύλη με αναλογίες παράγοντα σχηματισμού πόρων), το λαμβανόμενο προϊόν συμπιέζεται μονοαξονικά, δηλαδή υπόκειται σε πίεση με μία διάτρηση σε καλούπι με ακίνητα τοιχώματα για να ληφθεί η επιθυμητή μεμβράνη. Αυτή η διαδικασία επιτρέπει πολύ υψηλούς ρυθμούς παραγωγής. Για την σταθεροποίηση, η λαμβανόμενη επίπεδη υποστήριξη μεμβράνης πρέπει να περάσει από επεξεργασία, γενικά σε θερμοκρασία που να φτάνει αυτή της πυροσυσσωμάτωσης χρησιμοποιούμενων υλικών. Γενικά, οι κεραμικές μεμβράνες που παράγονται με την μέθοδο συμπίεσης έχουν σαφώς καθορισμένα χαρακτηριστικά, όπως ομοιόμορφο πορώδες και ομοιογενείς φυσικές ιδιότητες σε όλο το τμήμα της μεμβράνης. Σε έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί, έχουν εφαρμόσει αυτή την μέθοδο για την κατασκευή σωληνοειδών πορωδών και υποστηριγμένων κεραμικών μεμβρανών με βάση το ζirkόνιο. Οι πορώδεις μεμβράνες μικροδιήθησης (MF) παρουσιάζουν μέσο μέγεθος πόρων 1,8 μm , ενώ οι υπερδιήθησης (UF) παρουσιάζουν μέσο μέγεθος πόρων 0,01 - 0,03 μm στο ανώτερο στρώμα και 1,8 μm στο στήριγμα. Οι λαμβανόμενες κεραμικές μεμβράνες προορίζονταν για την απογαλακτωματοποίηση του εναιωρήματος λαδιού - νερού. Επίσης έχει παρασκευαστεί χαμηλού κόστους κεραμική μεμβράνη με ημίξηρη συμπίεση σκόνης φυσικού ζεόλιθου. Οι δίσκοι με διάμετρο 30 mm και πάχος 4 mm που σχηματίστηκαν μετά από ψήσιμο σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 800 - 1000 $^{\circ}\text{C}$) παρουσίασαν υψηλό πορώδες (38 %) και πολύ ομοιόμορφη κατανομή πόρων. Σε μία μελέτη, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος συμπίεσης στα 25 MPa για την παραγωγή χαμηλού κόστους κεραμικής μεμβράνης με βάση τον καολίνη. Ομοίως σε άλλη μελέτη, έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος ξηρής συμπίεσης στα 66 MPa για την παραγωγή επίπεδων κεραμικών μεμβρανών από καολίνη και κεραμικής μεμβράνης από σκόνη καολίνη - αλουμίνιου.[22,25]



Σχήμα 5: Μέθοδος συμπίεσης για την παρασκευή κεραμικών μεμβρανών.[28]

2.2.3 ΕΞΩΘΗΣΗ

Η εξώθηση είναι επίσης μια συμβατική μέθοδος για την παραγωγή κεραμικών μεμβρανών, που χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πορώδους σωληνοειδούς διαμόρφωσης. Σε αυτή την μέθοδο ένας πλαστικοποιητικός και ένας συνδετικός παράγοντας είναι απαραίτητοι για την παραγωγή ενός κεραμικού πολτού με ρεολογικά χαρακτηριστικά ώστε να είναι δυνατή η διαμόρφωση με εξώθηση. Η μέθοδος διαμόρφωσης της πάστας εξαρτάται από την γεωμετρία του τελικού στηρίγματος μεμβράνης. Είναι μια πλαστική διαδικασία συνεχούς παραμόρφωσης, στην οποία η πάστα αναγκάζεται με μια σχετικά απλή πρέσα εμβόλου να ρέει μέσα από το άνοιγμα της μήτρας μιας μικρότερης περιοχής διατομής, η οποία υπαγορεύει το σχήμα, την κατανομή μεγέθους πόρων και το πορώδες του τελικού προϊόντος. Οι ακατέργαστες κεραμικές μεμβράνες ξηραίνονται και στην συνέχεια επεξεργάζονται υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, γενικά με χαμηλό ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ρωγμών στο κεραμικό στρώμα, μέχρι την θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης του χρησιμοποιημένου υλικού. Η διαδικασία εξώθησης έχει χρησιμοποιηθεί συνήθως για την παρασκευή διαφορετικών κεραμικών μεμβρανών με χρήση φθηνών υλικών. Σε μία μελέτη έχουν κατασκευάσει σωληνοειδείς κεραμικό υπόστρωμα χαμηλού κόστους για τη μεμβράνη με εξώθηση πάστας ιπτάμενης τέφρας. Τα ληφθέντα δείγματα συντηγμένα στους 1125 °C έδειξαν ομοιογενή επιφάνεια απαλλαγμένη από ελαττώματα, με μέση διάμετρο πόρων και όγκο πόρων 4,5 μm και 51 % αντίστοιχα. Σε μία διαφορετική μελέτη, έχουν κατασκευάσει επίσης πορώδεις σωληνοειδείς κεραμικές μεμβράνες από φρυγμένο πηλό χρησιμοποιώντας μέθοδο εξώθησης. Οι μεμβράνες που προέκυψαν μετά από έψηση στους 1130 °C έδειξαν μέση διάμετρο πόρων 9 μm και πορώδες 38 %. Επίσης σε άλλες μελέτες, έχουν παρασκευαστεί κεραμικά υποστρώματα κυψελοειδούς μορφής από μίγματα καολίνη και ασβεστίτη με την μέθοδο της εξώθησης. Η έψηση πραγματοποιήθηκε στους 1150 °C και οι παραγόμενες κεραμικές μεμβράνες χαρακτηρίζονταν από ομοιογενείς επιφάνειες με μέσο μέγεθος πόρων περίπου 4 μm, πορώδες της τάξης 50,5 % και αντοχή εφελκυσμού 28 MPa. Οι μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν στο τομέα της μικροδιήθησης. Μετά την έψηση τους στους 1250 °C, η μετρηθείσα διαπερατότητα νερού ήταν περίπου 612 L/(h*m²*bar) για δείγματα που επεξεργάστηκαν από μείγμα που περιείχε 80 wt% καολίνη και 20 wt% άμυλο. [8,22,25,27]



Σχήμα 6: Μέθοδος εξώθησης για την παρασκευή κεραμικών μεμβρανών.[22]

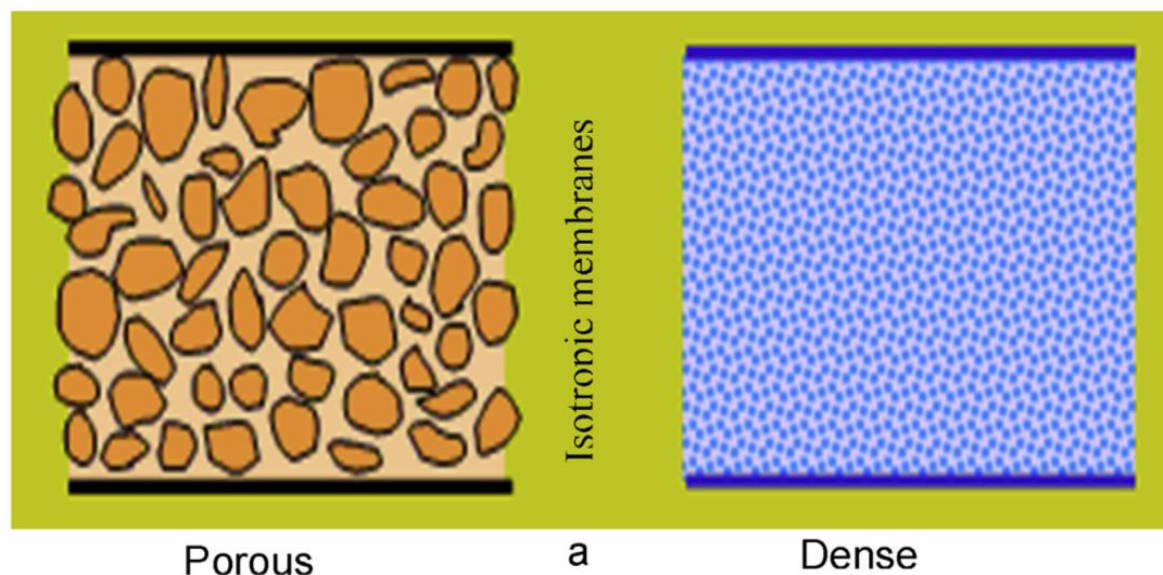
2.3 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα κεραμικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβράνης είναι κρίσιμα για τον προσδιορισμό της λειτουργίας και της απόδοσής της. Η επιλογή κεραμικών υλικών για μεμβράνες σε νερό και επεξεργασία αποβλήτων γίνεται με βάση τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες τους, όπως η μικροδομή (μέγεθος πορώδους και πόρων), η θερμική και χημική σταθερότητα, η μηχανική αντοχή και άλλα ευεργετικά χαρακτηριστικά για την επεξεργασία του νερού. Οι κεραμικές μεμβράνες εξελίσσονται από τον συνδυασμό δύο ή περισσότερων κεραμικών υλικών σε ένα μόνο λειτουργικό στρώμα μεμβράνης. Σε σύγκριση με τις μονολιθικές μεμβράνες, οι σύνθετες μεμβράνες έχουν βελτιωμένη απόδοση ή πρόσθετες λειτουργίες στην επεξεργασία νερού και αποβλήτων.[7,23,28,24]

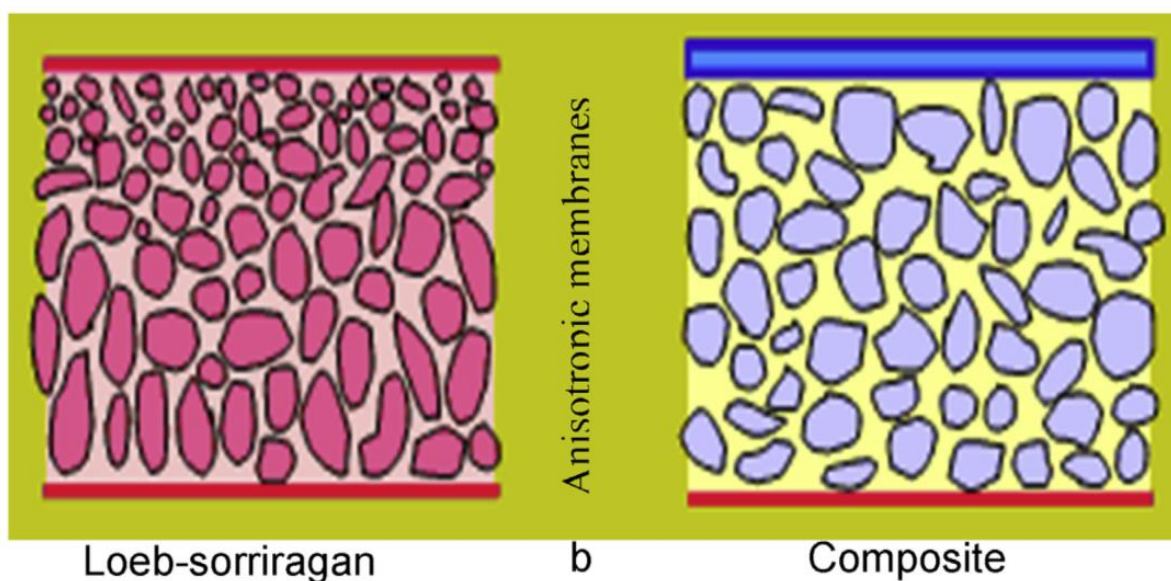
2.3.1 ΤΥΠΟΙ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Μπορούν να διακριθούν δύο τύποι μεμβρανών ανάλογα με τις δομές των διαφόρων δομικών υλικών. Υπάρχουν οι συμμετρικές μεμβράνες, οι οποίες είναι πυκνές ή πορώδεις και γενικά αναφέρονται στην μεμβράνη που έχει σχετικά ομοιόμορφο μέγεθος πόρων με ομοιογενή δομή σε όλο το πάχος. Υπάρχουν και οι ασύμμετρες μεμβράνες, οι οποίες παρουσιάζουν διαβάθμιση στο μέγεθος των πόρων, δηλαδή μείωση προς την επιφάνεια. Οι ασύμμετρες μεμβράνες μπορούν να διαχωριστούν σε δύο υποκατηγορίες. Η πρώτη υποκατηγορία είναι οι μεμβράνες που παρασκευάζονται από το ίδιο υλικό και παρατηρείται διαβάθμιση των πόρων από την μία πλευρά στην άλλη. Η δεύτερη υποκατηγορία είναι οι σύνθετες μεμβράνες ή οι μεμβράνες με δέρμα. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες

σχηματίζονται με απόθεση λεπτής μεμβράνης με απαραίτητο χαρακτηριστικό την υποστήριξη από μία άλλη πορώδη μεμβράνη. [25,26]



Σχήμα 7: Συμμετρικές ιστροπικές μεμβράνες. Αριστερά φαίνεται το μέγεθος των πόρων και δεξιά η πυκνότητα.[27]



Σχήμα 8: Ασύμμετρες ανισοτροπικές μεμβράνες. Αριστερά φαίνεται το μέγεθος των πόρων και δεξιά η σύνθεση.[27]

2.3.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι κεραμικές μεμβράνες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση την γεωμετρία τους σε δύο κύριες ομάδες. Η πρώτη ομάδα είναι επίπεδο φύλλο μεμβράνης, το οποίο χρησιμοποιείται στην κατασκευή επίπεδων φύλλων, δίσκων και πλακών. Η δεύτερη ομάδα είναι οι κυλινδρικές μεμβράνες,

οι οποίες χρησιμοποιούνται σε κυλινδρικές μονάδες ινών. Σύμφωνα με τις διαστατικές διαφορές, η δεύτερη ομάδα μεμβρανών μπορεί να διακριθεί είτε σε σωληνοειδείς μεμβράνες με εσωτερική διάμετρο μεγαλύτερη από 10 mm, είτε σε τριχοειδείς μεμβράνες με εσωτερική διάμετρο μεταξύ 0,5 και 10 mm, ή σε μεμβράνες κοίλης ίνας με διάμετρο μικρότερη από 0,5 mm.[25,26,29,31].

2.3.3 ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αντικαταστήσουν τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας. Μπορούν να θεωρηθούν καινοτόμοι μέθοδοι για την παραγωγή απαραίτητων συστατικών για την ανάπτυξη νέων τροφίμων ή την βελτίωση τους. Μεταξύ αυτών οι μεμβράνες εφαρμόζονται με στόχο την εξάλειψη ιζημάτων, μικροοργανισμών και αιωρούμενων σωματιδίων. Οι κεραμικές μεμβράνες παρουσιάζουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και σε μηχανικά φορτία καθιστώντας τις κατάλληλες για απαιτητικές εφαρμογές στη βιομηχανία παραγωγής ποτών. Επιπλέον, οι κεραμικές μεμβράνες προσφέρουν υψηλή απόδοση διήθησης, εξαιρετική απομάκρυνση σωματιδίων και αποτελεσματική αποστείρωση, εξασφαλίζοντας την ποιότητα και την ασφάλεια των παραγόμενων ποτών. Για παράδειγμα, φιλτράρουν ξύδι χρησιμοποιώντας κεραμικές μεμβράνες χαμηλού κόστους με βάση την αλουμίνα.. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι το 1999, ο Huang και οι συνεργάτες του ήταν οι πρώτοι που ανέπτυξαν κεραμική μεμβράνη από καολίνη για τον διαχωρισμό αερίων. Ωστόσο είχε χαμηλή ικανότητα διαχωρισμού λόγω του μεγάλου μεγέθους πόρων. Έτσι την επικάλυψαν με ένα στρώμα πολυανιλίνης και το αποτέλεσμα ήταν η παραγωγή μιας σύνθετης μεμβράνης για τον διαχωρισμό του αζώτου.[3,26,27,32,33]

2.3.4 ΧΑΜΗΛΟ ΚΟΣΤΟΣ ΜΕ ΥΨΗΛΗ ΑΠΟΔΟΣΗ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη έρευνα για την ανάπτυξη κεραμικών μεμβρανών χαμηλού κόστους με υψηλή απόδοση για διαφορετικές περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η επεξεργασία λυμάτων γαλακτοκομικής βιομηχανίας, αποβλήτων, ιλύς κλωστοϋφαντουργίας και άλλων βιομηχανικών αποβλήτων. Στην πραγματικότητα, η χρήση κεραμικών μεμβρανών στον τομέα της επεξεργασίας αποβλήτων εξακολουθεί να είναι περιορισμένη λόγω του υψηλού κόστους τους, καθώς είναι περίπου 10 φορές υψηλότερη από αυτήν των πολυμερών μεμβρανών. Ως εκ τούτου, απαιτείται η ανάγκη ενός υλικού χαμηλού κόστους για την κατασκευή κεραμικής μεμβράνης [25,34-36].

Η μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μείωση των ποσοτήτων αποβλήτων που ρυπαίνουν το περιβάλλον και επίσης για την ανάκτηση πολύτιμων ουσιών από τα απόβλητα. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάκτηση θρεπτικών ουσιών, όπως άζωτο και φώσφορο, από απόβλητα γεωργικών εκμεταλλεύσεων ή επεξεργασμένων λυμάτων,

προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως λίπασμα για την γεωργία. Κατά συνέπεια, αναπτύχθηκαν νέες υψηλής ποιότητας πορώδεις μεμβράνες από υλικά χαμηλού κόστους για την βελτίωση της απόδοσης διήθησης, τη μείωση της χρήσης ενέργειας και την μείωση του χρόνου που χάθηκε κατά την συντήρηση. Πολλές μελέτες σχετικά με την επεξεργασία αποβλήτων έχουν εξελιχθεί. Λόγω των ολοένα και πιο αυστηρών περιορισμών στα μεταλλικά και οργανικά περιεχόμενα των βιομηχανικών λυμάτων, είναι απαραίτητο να εξαλειφθεί το φορτίο ρύπανσης από τα απόβλητα, προτού απορριφθούν στο περιβάλλον. [6,11,12,26,37]

2.3.5 ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΟΣΤΟΥΣ-ΟΦΕΛΟΥΣ

Το κόστος της μεμβράνης υπολογίζεται πάντα από το κόστος της πρώτης ύλης και την κατανάλωση ενέργειας. Γενικά, οι κοινές κεραμικές μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από αλουμίνα και ζirkόνιο. Ως εκ τούτου, είναι πιο ακριβές από εκείνες που χρησιμοποιούν φυσικές και σε αφθονία πρώτες ύλες όπως άργιλος, ζεόλιθος και άμμος. Στην πραγματικότητα, παραμένει πρόκληση η αναλογία κόστους – οφέλους, από την άποψη βελτιστοποίησης της απόδοσης διήθησης της μεμβράνης. Για αυτόν τον λόγο, έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες εξαιτίας των πλεονεκτημάτων τους σε σχέση με τις πολυμερείς μεμβράνες. Οι κεραμικές μεμβράνες κατασκευάζονται από ακριβά συστατικά, όπως ο κορδονίτης, η τιτανία, η ζirkονία και το καρβίδιο του πυριτίου. Με σκοπό την μείωση του κόστους, οι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην παραγωγή των μεμβρανών από φθηνές πρώτες ύλες, όπως ο φυσικός πηλός, η σκόνη απατίτη, ο δολομίτης, ο καολίνης, ο βωξίτης και η υπτάμενη τέφρα άνθρακα. Στην βιομηχανία το κόστος της κεραμικής μεμβράνης δεν είναι ανταγωνιστικό. Ορισμένες συμβατικές κεραμικές μεμβράνες που διατίθενται για βιομηχανική κλίμακα είναι δαπανηρές, συμπεριλαμβανομένου του κόστους κατασκευής και πρώτων υλών. Μια κεραμική μεμβράνη α-αλουμίνας, με μέση διάμετρο πόρων από 1000 nm έως 6000 nm, κυμαίνεται μεταξύ \$ 989 και \$ 1220/m². [7,11,12,26]

2.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Η απόδοση φιλτραρίσματος είναι σχεδόν πάντα ζήτημα βελτιστοποίησης και εξισορρόπησης μεταξύ της επιθυμητής απόδοσης διαχωρισμού που απαιτείται ώστε η διαδικασία να είναι οικονομικά ενδιαφέρουσα. Η διαδικασία κατασκευής κεραμικών μεμβρανών από φθηνά υλικά σχετίζεται με τη φυσική της αφθονία ή του χαμηλού κόστους διαθεσιμότητας. Συμπεριλαμβανομένων ορισμένων βασικών μεμβρανών και εγγενών χαρακτηριστικών, κεραμικές μεμβράνες με υψηλές επιδόσεις μπορούν να κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους, όπως ολίσθηση, χύτευση ταινιών, συμπίεση και εξώθηση. Η δυνατότητα χρήσης υλικών χαμηλού κόστους για την επεξεργασία κεραμικών μεμβρανών επιτρέπει την εφαρμογή τους σε πεδία ευαίσθητα στο κόστος. Οι κεραμικές μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα σε βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων και

ποτών, ειδικά για ευαίσθητους τομείς, όπως ο διαχωρισμός και η συγκέντρωση πρωτεϊνών, ο διαχωρισμός του χυμού, τα αλκοολούχα ποτά, το πόσιμο νερό και πολλά άλλα περιβαλλοντικά προβλήματα, ιδίως η επεξεργασία αποβλήτων. Αυτές οι μεμβράνες παρουσίασαν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλή διαπερατότητα και το κόστος τους μπορεί να μετριαστεί με τη χρήση υλικών χαμηλού κόστους.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των κεραμικών μεμβρανών είναι εμπορικές πρώτες ύλες όπως ο καολίνης, το ανθρακικό ασβέστιο και ο υδροξυαπατίτης. Για την χρήση των συγκεκριμένων πρώτων υλών δεν απαιτήθηκε κάποιου είδους προεργασία.

3.1.1 ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Η παρασκευή δοκιμών γίνεται με την μέθοδο της μονοαξονικής συμπίεσης. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το μείγμα δέχεται μονοαξονική πίεση (10 MPa) μέσα σε καλούπι συγκεκριμένου σχήματος ανάλογα με την επιθυμητή μορφοποίηση του δοκιμίου. Πιο συγκεκριμένα οι ασύνδετοι κόκκοι των υλικών παραμορφώνονται πλαστικά και ενώνονται λόγω της πίεσης του εμβόλου, παίρνοντας έτσι το σχήμα του εκάστοτε καλουπιού. Το καλούπι για το λόγο αυτό, πρέπει να μην οξειδώνεται και να είναι ανθεκτικό σε μεγάλες πιέσεις. Συνεπώς η διαδικασία έχει ως εξής. Αρχικά τοποθετούνται τα μείγματα πρώτων υλών στο καλούπι μορφοποίησης και ύστερα επισυνάπτεται το έμβολο συμπίεσης. Έπειτα, εισάγονται στην υδραυλική πρέσα όπου ξεκινάει η συμπίεση. Τέλος, αφαιρείται από την πρέσα το καλούπι και το έμβολο και μέσω συγκεκριμένων εξαρτημάτων (εξαρτήματα εξώθησης), διεκπεραιώνεται η εξώθηση του μορφοποιημένου δοκιμίου.



Σχήμα 9: Υδραυλική πρέσα λαδιού 30ton

Για την παραγωγή των κεραμικών, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη καλουπιών όπως παρουσιάζονται στις εικόνες 10 και 11.



Σχήμα 10 Καλούπι ορθογώνιας διατομής



Σχήμα 11: Καλούπι κυλινδρικής διατομής

Από το πρώτο είδος καλουπιού παράχθηκε το δοκίμιο του σχήματος 12.



Σχήμα 12: Παραχθέν δοκίμιο με χρήση καλουπιού από σχήμα 10. Αποτελείται από 40 g καολίνη, 4 g CaCO_3 και 5 ml H_2O .,
Διαστάσεις: $X * Y * Z = 100 \text{ mm} * 26 \text{ mm} * 10 \text{ mm}$, βάρος: $W = 44 \text{ g}$

Από το δεύτερο είδος καλουπιού παράχθηκε το δοκίμιο του σχήματος 13.



Σχήμα 13: Παραχθέν δοκίμιο με χρήση καλουπιού από σχήμα 11. Αποτελείται από 30g καολίνη, 3 g CaCO_3 και 5 ml H_2O . Διαστάσεις: $X * Y = 58 \text{ mm} * 6 \text{ mm}$, βάρος: $W = 26,6 \text{ g}$

3.1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Ύστερα από το πέρας της διαδικασίας μορφοποίησης ελέγχθηκαν τα μεγέθη των δοκιμίων, δηλαδή το ύψος, η διάμετρος και η μάζα. Ακολούθως, εισήχθησαν στον θερμαινόμενο κλίβανο χαμηλών θερμοκρασιών, όπου και πυρώθηκαν ούτως ώστε να γίνουν κεραμικά. Μελετήθηκαν διάφορες θερμοκρασίες για την θέρμανση των δοκιμίων, πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια πυρώθηκαν στους 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C και 1400 °C με ρυθμό πύρωσης $\Delta T/t$ 3 °C/min και συνολικό χρόνο παραμονής σε κάθε θερμοκρασία 2 h. Να σημειωθεί πως ο ρυθμός ψύξης πραγματοποιήθηκε εντός κλιβάνου με φυσικό τρόπο, μέχρις ότου τα δοκίμια να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, ακολούθησε ο υπολογισμός των αντιστοίχων ποσοστιαίων μεταβολών.

Με την βοήθεια του εργαστηριακού ζυγού μετρήθηκαν οι μάζες των δοκιμίων.



Σχήμα 14: Εργαστηριακός ζυγός KERN PCB

3.2 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ-ΠΟΡΩΔΕΣ-ΥΔΑΤΟΑΠΟΡΡΟΦΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Βάση του προτύπου DIN EN 993-1* προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες των δοκιμών. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία χαρακτηρίστηκαν η πυκνότητα, το φαινόμενο πορώδες και η υδατοαπορροφητικότητα των δοκιμών. Με ζυγό ακριβείας και χρήση ειδικής διάταξης προσδιορίστηκε η μάζα του εκάστοτε ξηρού δοκιμίου και ακολούθησε χρήση ξηραντήρα για 1 ώρα, ούτως ώστε με χρήση κενού να αφαιρεθεί από τους πόρους ο αέρας. Έπειτα, προστέθηκε απιονισμένο νερό (dH_2O) μέχρι τα 3/4 του ύψους του ξηραντήρα ώστε να λειτουργήσει ως υγρό πλήρωσης για τους πόρους των δοκιμών. Τα δοκίμια παρέμειναν στον ξηραντήρα για χρονική διάρκεια 1 h. Ακολούθως μετρήθηκε η μάζα τους με ζυγό ακριβείας μέσα σε νερό. Τέλος, αφαιρέθηκαν από το νερό, σκουπίστηκαν εξωτερικά και επαναζυγίστηκαν με την αρχική ειδική διάταξη του ζυγού ακριβείας.[4]

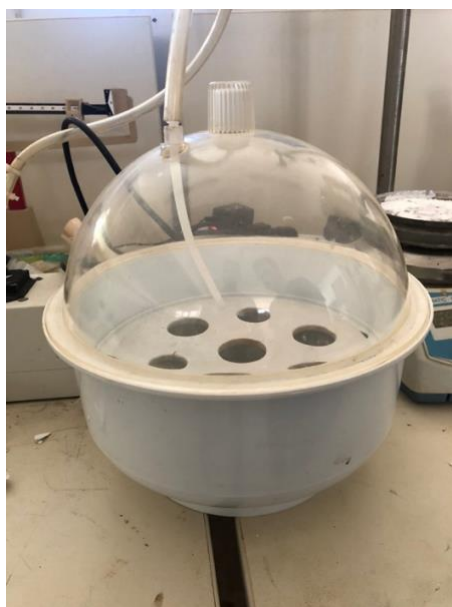
*Μέθοδοι δοκιμής για πυρίμαχα προϊόντα πυκνού σχήματος - Μέρος 1: Προσδιορισμός χύδην πυκνότητας, φαινομενικού πορώδους και πραγματικού πορώδους

3.2.1 ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Η ποροσιμετρία υδραργύρου αποτελεί μία μέθοδο εκτίμησης και ανάλυσης μικροδομής των πορώδων υλικών και προσδιορισμού του πορώδους τους. Η συγκεκριμένη τεχνική βασίζεται στην βαθμιαία διείσδυση υδραργύρου σε ένα πορώδες υλικό εκκενωμένο από αέρα, με αύξηση της εξωτερικής πίεσης και στην συνέχεια πραγματοποιείται απομάκρυνση του υδρογόνου, καθώς η πίεση ελαττώνεται. Ο υδράργυρος είναι μη διαβρέχον υγρό για το σύνολο σχεδόν των υλικών, για τον λόγο αυτό απαιτείται η επιβολή πίεσης για να επιτευχθεί η διείσδυση του σε ένα πορώδες υλικό. Ο υδράργυρος διεισδύει πρώτα στους πόρους μεγαλύτερου μεγέθους και στην συνέχεια με την αύξηση της πίεσης διεισδύει και στους πόρους μικρότερου μεγέθους. Τα τριχοειδή φαινόμενα και οι δυνάμεις που σχετίζονται με αυτά παίζουν σημαντικό ρόλο στην ποροσιμετρία υδραργύρου. Αν σε ένα σωλήνα λεπτής διατομής υπήρχε διαβρέχον υγρό, όπως το νερό, τότε οι τριχοειδείς δυνάμεις θα ωθούσαν το νερό μέσα στο σωλήνα μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία με τις βαρυτικές δυνάμεις. Αν όμως αντί για νερό είχαμε μη διαβρέχον υγρό, όπως είναι ο υδράργυρος, τότε οι τριχοειδείς δυνάμεις θα δρούσαν κατά την αντίθετη κατεύθυνση έτσι ώστε να κρατήσουν το υγρό έξω από το σωλήνα.



Σχήμα 15: Analytical balance KERN ABJ-NM/ABS-N



Σχήμα 16: Ξηραντήρας κενού



Σχήμα 17: Αντλία κενού

Ο υπολογισμός του πορώδους πραγματοποιήθηκε με την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

$$\text{Πορώδες(\%)} = 100 * \frac{(\text{μάζα με το νερό}) - (\text{αρχική μάζα})}{(\text{μάζα μετά το νερό}) - (\text{μάζα στο νερό})} \quad \text{Εξ. (1)}$$

Ο υπολογισμός της πυκνότητας πραγματοποιήθηκε με την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

$$\text{Πυκνότητα} \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) = (\text{αρχική μάζα} * 0,998) / (\text{μάζα μετά το νερό} - (\text{μάζα στο νερό})) \quad \text{Εξ. (2)}$$

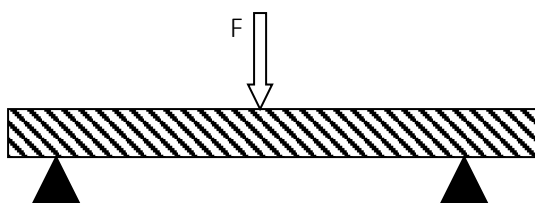
Ο υπολογισμός της υδατοαπορροφητικότητας πραγματοποιήθηκε με την παρακάτω μαθηματική εξίσωση:

$$\text{Υδατοαπορροφητικότητα(\%)} = 100 * \frac{(\text{μάζα μετά το νερό}) - (\text{αρχική μάζα})}{(\text{αρχική μάζα})} \quad \text{Εξ. (3)}$$

3.2.2 ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Οι δοκιμές αντοχής σε κάμψη όλων των δοκιμών έγιναν στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων της σχολής. Αρχικά το δοκίμιο τοποθετείται στην μηχανή φόρτισης, όπου πραγματοποιείται και ο έλεγχος αντοχής. Η φόρτιση πραγματοποιείται αξονικά με έλεγχο μετατόπισης από κάτω μέχρις ότου το δοκίμιο να έρθει σε επαφή με το πάνω μέρος της μηχανής. Η αύξηση του φορτίου είναι σταδιακή μέχρι την αστοχία του. Τέλος, για τον αποτέλεσμα της αντοχής σε κάμψη προσδιορίστηκε η μέγιστη δύναμη φόρτισης του κάθε δοκιμίου η οποία διαιρέθηκε με την επιφάνεια φόρτισης [1,2,4,38,39].

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή NETZSCH Biegefestigkeitspruefer 401. Το κεραμικό στηρίζεται στα άκρα της διάταξης και του ασκείται φορτίο κάθετα προς τη μεγάλη διάσταση και σημειακά στο κέντρο (Εικόνα 18). Το φορτίο συνεχώς αυξάνεται με συγκεκριμένο ρυθμό μέχρις ότου επέλθει θραύση. Η μέτρηση μπορεί να γίνει με τέσσερις διαφορετικές κλίμακες 20 N, 40 N, 80 N και 240 N ανάλογα με τις μηχανικές αντοχές των υλικών και την ακρίβεια που απαιτείται.



Σχήμα 18: Διάταξη της δοκιμής αντοχής σε κάμψη

3.2.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Οι ορυκτολογικές αναλύσεις πραγματοποιούνται με την χρήση περιθλασίμετου ακτινών - Χ τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu και φάσμα σάρωσης από 4 ° έως 70 ° 2θ, με βήμα 0.02 ° και χρόνο μέτρησης 31.8 sec/βήμα. Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τα λογισμικά DIFFRAC plus EVA και Profex-BGMN.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων απαιτείται προετοιμασία των δειγμάτων. Το πρώτο στάδιο είναι η λειοτρίβηση μικρής ποσότητας, όπου στην συνέχεια τοποθετείται στον πλανητικό μύλο Bico Pulverizer. Κατόπιν η λειοτριβημένη σκόνη τοποθετείται ομοιόμορφα στους ειδικούς πλαστικούς δειγματοφορείς του οργάνου και διαστρώνεται πολύ καλά ώστε να προκύψει μία λεία επιφάνεια μέτρησης χωρίς ανωμαλίες.[1,4,38]

3.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

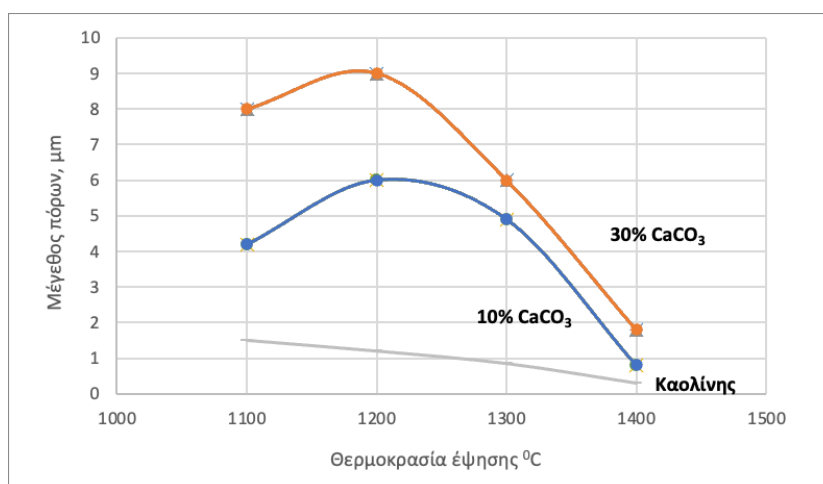
Η μελέτη παρασκευής των υποστρωμάτων κεραμικών μεμβρανών από καολίνη χωρίζεται σε δυο στάδια. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην πορώδη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών. Τα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με 10 % και 20 % CaCO_3 ψήθηκαν σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες από 1100 °C – 1400 °C.

Στο δεύτερο στάδιο της εργασίας, μελετάται και η προσθήκη 5 % υδροξυαπατίτη στην πορώδη δομή και στις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών. Η μελέτη και σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνει την έψηση των κεραμικών στις ίδιες θερμοκρασίες 1100 °C - 1400 °C

3.4 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (10 % - 20 %)

3.4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο μέγεθος πόρων

Στο σχήμα 19, παρουσιάζεται το διάγραμμα της επίδρασης του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο μέγεθος πόρων των κεραμικών υποστρωμάτων με καολίνη. Στο ίδιο διάγραμμα, παρατίθενται το μέγεθος πόρων των κεραμικών υποστρωμάτων μόνο με καολίνη για σύγκριση. Αρχικά, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης για τα υποστρώματα που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο, οδηγεί σε μικρή αύξηση του μεγέθους πόρων μέχρι τους 1200 °C, ενώ με περαιτέρω αύξηση το μέγεθος των πόρων μειώνεται αισθητά. Η ίδια τάση παρουσιάζεται και για τα δύο ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου και συγκεκριμένα για 10 % CaCO_3 το μέγεθος πόρων μειώνεται από 5 μm (1100 °C) έως 0,8 μm (1400 °C), ενώ για 30 % CaCO_3 το μέγεθος πόρων μειώνεται από 8 μm (1100 °C) έως 1,08 μm (1400°C). Η μικρή αύξηση του μεγέθους πόρων με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 1100 - 1200 °C πιθανόν να οφείλεται στην δημιουργία περισσότερων πόρων με την διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου και την απομάκρυνση CO_2 κατά την καύση. Η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες, γενικά συμβαίνει μεταξύ 800 °C και 1800 °C. Οι πιο συνηθισμένες θερμοκρασίες είναι μεταξύ 1000 °C και 1200 °C, όπου κατά την διάσπαση το CaCO_3 χωρίζεται σε CaO και σε CO_2 . Οι κενοί χώροι που δημιουργούνται από την απελευθέρωση CO_2 οδηγούν στον σχηματισμό πόρων.[26] Αντίστοιχα, στην περίπτωση του καολίνη παρατηρείται μείωση του μεγέθους των πόρων από 1,5 μm σε 0,3 μm , γεγονός που συνδέεται με την πορεία της πυροσυσσωμάτωσης.



Σχήμα 19: Διάγραμμα μεγέθους πόρων - θερμοκρασίας έψησης για περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο 0 %, 10 % και 30 %

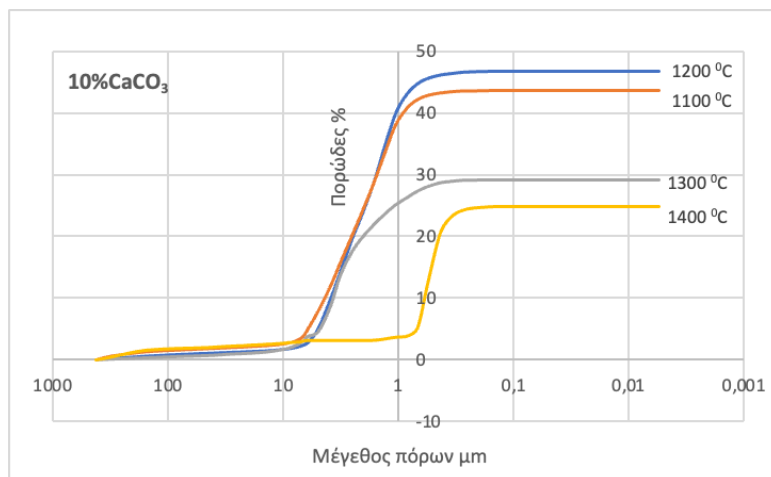
Αναφορικά με την επίδραση της προσθήκης του CaCO_3 , παρατηρείται σημαντική αύξηση του μεγέθους των πόρων από τη μικρότερη θερμοκρασία των 1100 °C που κυμαίνεται από 1,5 μm για τα κεραμικά με καολίνη σε 5 μm για κεραμικά με 10 % CaCO_3 και 8 μm με την προσθήκη 30 % CaCO_3 . Η προσθήκη 30 % CaCO_3 οδήγησε σε μιάμιση φορά μεγαλύτερο μέγεθος πόρων συγκριτικά με το ποσοστό των 10% CaCO_3 και σχεδόν οκταπλάσιο μέγεθος με τα υποστρώματα καολίνης. Ενδεικτικά, για υποστρώματα που ψήθηκαν στους 1200 °C, το μέγεθος πόρων της καολίνης είναι 1,2 μm, όταν προστίθεται 10 % CaCO_3 φτάνει τα 6μm και όταν προστίθεται 30 % CaCO_3 οκταπλασιάζεται φτάνοντας τα 9 μm. Με βάση τα μεγέθη πόρων οι μεμβράνες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές στον τομέα της μικροδιήθησης. Σύμφωνα με μία μελέτη, στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της θερμοκρασίας εψήσεως έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των πόρων. Το γεγονός αυτό δεν είναι πάντα επιθυμητό, καθώς μπορεί να περιορίσει την δυνατότητα εφαρμογής των παρασκευασμένων μεμβρανών στον διαχωρισμό μικρών σωματιδίων ή διαλυμάτων.[39] Τέλος, σε μελέτη που πραγματοποίησε ο Harjot Kaur, 2016 βρέθηκαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Σύγκριση του μεγέθους πόρων σύμφωνα με την βιβλιογραφία.[39]

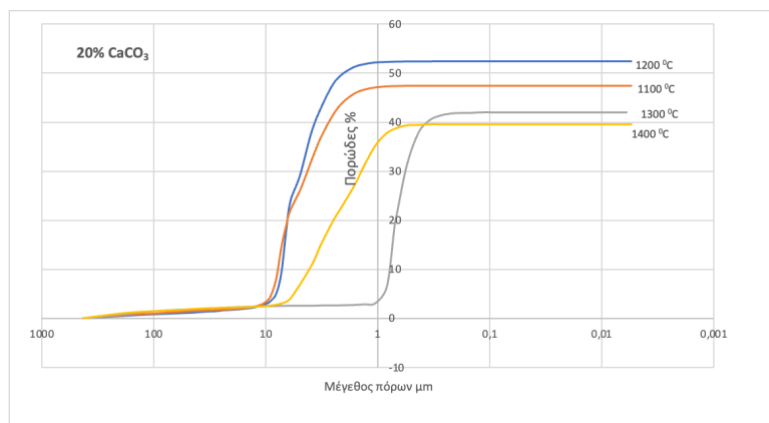
Material(s)	Sintering temperature (°C)	Pore size (μm)
kaolin (DD3) + CaCO_3	1100 - 1250	1,8 - 5,8
kaolin	1200 - 1250	1,4 - 7

3.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο πορώδες.

Αναφορικά με την επίδραση του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στο πορώδες, όπως παρατηρούμε από τις κατανομές μεγέθους πόρων συναρτήσει του πορώδους στα σχήματα 20 και 21 που ακολουθούν, παρουσιάζεται η ίδια τάση με το μέγεθος πόρων. Το πορώδες, όπως και το μέγεθος πόρων, αυξάνεται όταν η θερμοκρασία φτάνει στους 1200 °C από 42 % σε 45 % για ποσοστό 10 % CaCO_3 και από 47 % σε 52 % όταν προστίθεται 30 % CaCO_3 . Η αύξηση του πορώδους και του μεγέθους των πόρων είναι σημαντικά, καθώς μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες και την απόδοση των κεραμικών μεμβρανών. Η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου οδήγησε στη δημιουργία πόρων με την απελευθέρωση του CO_2 , γεγονός που δικαιολογεί και την αύξηση του πορώδους. Ακολούθως, η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στη μείωση του πορώδους από 29 % σε 24 % για τα κεραμικά με 10 % CaCO_3 και από 42 % σε 39 % για τα κεραμικά με 30 % CaCO_3 . Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την πυροσυσσωμάτωση, οι πόροι κλείνουν και παράγονται κεραμικά με μικρότερο πορώδες.



Σχήμα 20: Διάγραμμα κατανομής μεγέθους πόρων – πορώδους για όλες τις θερμοκρασίες έψησης και για ποσοστό 10 % CaCO_3



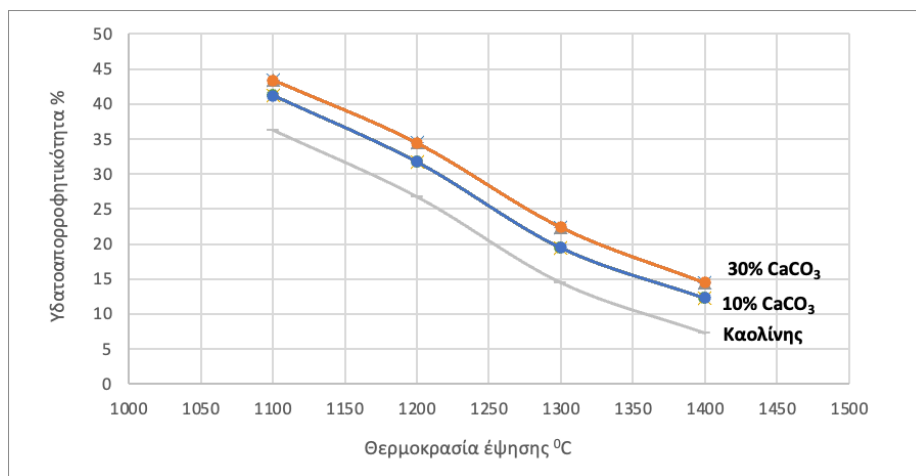
Σχήμα 21: Διάγραμμα κατανομή μεγέθους πόρων – πορώδους για όλες τις θερμοκρασίες έψησης και για ποσοστό 20 % CaCO_3

Η προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού CaCO_3 οδηγεί σε αύξηση του πορώδους σε όλες τις θερμοκρασίες έψησης, με μεγαλύτερες μεταβολές να συμβαίνουν στην υψηλότερη θερμοκρασία έψησης όπου το πορώδες από 24 % αυξάνεται σε 39 % όταν η ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου αυξάνεται. Οι τιμές του πορώδους και του μεγέθους πόρων φαίνεται να συμφωνούν και με αποτελέσματα άλλων μελετητών όπου αναφέρουν ότι υποστρώματα κεραμικών μεμβρανών με καολίνη και 15 % ασβεστίτη παρουσιάζουν πορώδες της τάξης του 41 % και μέγεθος πόρων 3 μm μετά από έψηση στους 1100 °C [9,22,27,39,40]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας [9,10,15], τα κεραμικά υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη 30 % αλούμινα και ψήθηκαν στους 1450 °C παρουσιάζουν πορώδες 44% και μέγεθος πόρων 1,3 μm . Σε άλλες μελέτες κεραμικά υποστρώματα που προέκυψαν με τη χρήση υττρίας και σταθεροποιημένης ζirkονίας είχαν πορώδες 51% και μέγεθος πόρων 0,2 μm μετά από έψηση στους 1050 °C [41].

3.4.3 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην υδατοαπορροφητικότητα

Η υδατοαπορροφητικότητα των κεραμικών υποστρωμάτων θεωρείται εξίσου σημαντική ιδιότητα για την κατασκευή μεμβρανών καθώς εκφράζει την ικανότητα απορρόφησης νερού. Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των τιμών της υδατοαπορροφητικότητας για όλα τα υποστρώματα (Σχήμα 22). Οι τιμές των υποστρωμάτων καολίνης κυμαίνονται από 7,3 % - 36 % ενώ η προσθήκη 10 % CaCO_3 οδηγεί σε μία μικρή αύξηση των τιμών από 12,3 % έως 41 %. Αυτό συμβαίνει διότι η προσθήκη CaCO_3 μπορεί να δημιουργήσει περισσότερους ή μεγαλύτερους πόρους στην μεμβράνη. Οι αλλαγές αυτές δεν εξαρτώνται μόνο από την περιεκτικότητα

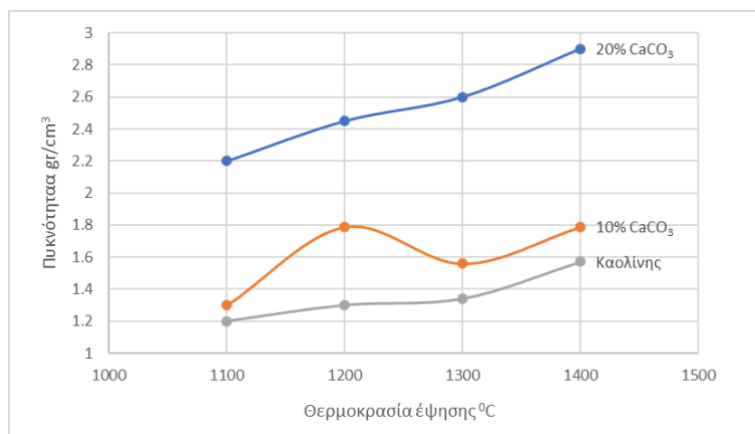
και την αναλογία του CaCO_3 . Πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράγοντες όπως η θερμοκρασία. Τέλος, η προσθήκη ακόμα μεγαλύτερης ποσότητας CaCO_3 δεν επηρεάζει σημαντικά τις τιμές της υδατοαπορροφητικότητας που κυμαίνονται από 14,3 % - 43,3 %.



Σχήμα 22: Διάγραμμα υδατοαπορροφητικότητας - θερμοκρασίας έψησης για ποσοστό 0 %, 10 % και 30 % CaCO_3 .

3.4.4 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην πυκνότητα

Στο σχήμα 23 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας των υποστρωμάτων καολίνης και ανθρακικού ασβεστίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης αυξάνει και τις τιμές της πυκνότητας, καθώς με την πρόοδο της πυροσυσσωμάτωσης μειώνεται το πορώδες. Οι τιμές της πυκνότητας του καολίνης είναι μικρές μεταξύ 1,2 - 1,5 g/cm^3 , ενώ και οι τιμές των δοκιμών που περιέχουν ασβεστίτη δε φαίνεται να έχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις και κυμαίνονται από 1,3 - 1,79 g/cm^3 για τα υποστρώματα με 10 % CaCO_3 . Ωστόσο, η προσθήκη διπλάσιας ποσότητας CaCO_3 (20 %) φαίνεται ότι σχεδόν διπλασιάζει τις τιμές της πυκνότητας που κυμαίνονται από 2,2 - 2,9 g/cm^3 . Η υψηλή τιμή πυκνότητας είναι εξίσου σημαντική με την αντοχή καθώς εξασφαλίζει ανθεκτικότερα υποστρώματα σε διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας.

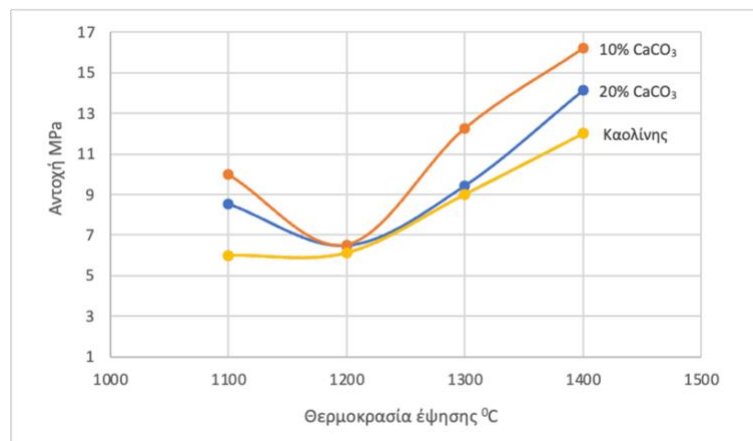


Σχήμα 23: Διάγραμμα πυκνότητα - θερμοκρασία έψησης για ποσοστό 0 %, 10 % και 20 % CaCO₃

3.4.5 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην αντοχή σε κάμψη

Η μηχανική αντοχή αποτελεί σε συνδυασμό με το μέγεθος πόρων μια πολύ σημαντική ιδιότητα καθώς συνδέεται με την ικανότητα εφαρμογής των μεμβρανών σε διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας. Στο σχήμα 24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αντοχής, συναρτήσει της θερμοκρασίας και για τα δύο ποσοστά ασβεστίτη καθώς και του καολίνη προς σύγκριση. Η αντοχή του καολίνη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης αλλά οι τιμές είναι χαμηλές και κυμαίνονται από 6 MPa - 12 MPa. Με την προσθήκη 10 % CaCO₃ οι τιμές της αντοχής δε παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις συγκριτικά με τον καολίνη καθώς κυμαίνονται από 6,4 MPa - 14,3 MPa. Οι τιμές της αντοχής μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 1100 °C σε 1200 °C και στη συνέχεια όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνονται. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα δοκίμια που προέκυψαν με την προσθήκη 20 % CaCO₃ όπου οι τιμές της αντοχής είναι παραπλήσιες και διαμορφώνονται από 6 - 16 MPa.

Η αύξηση του ποσοστού ασβεστίτη δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την αντοχή του υποστρώματος. Οι σχετικά χαμηλές τιμές δικαιολογούνται από τις υψηλές τιμές του πορώδους που παρουσίαζαν τα υποστρώματα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Ενδεικτικά, στους 1200 °C το πορώδες για τα υποστρώματα με 10 % CaCO₃ είναι 47 % και για τα υποστρώματα με 20 % CaCO₃ φτάνει το 52 %.



Σχήμα 24: Διάγραμμα αντοχής θερμοκρασίας έψησης για ποσοστό 10 % και 20 % CaCO₃

3.5 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ (10 % - 20 %) ΚΑΙ ΥΔΡΟΞΥΑΠΑΤΙΤΗ (5 %)

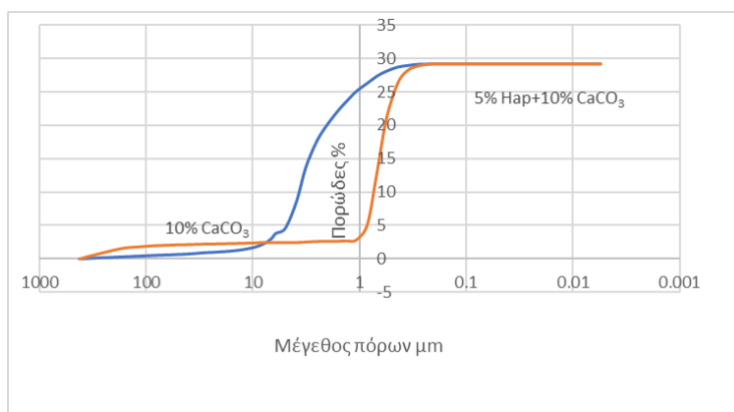
Η προσθήκη φυσικών υλικών όπως ο καολίνης και το ανθρακικό ασβέστιο οδήγησε στη παρασκευή υποστρωμάτων μεμβρανών με μεγέθη πόρων από 1 - 9 μm και ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές που φτάνουν τα 16 MPa που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές στον τομέα της μικροδιήθησης. Προκειμένου να βελτιωθούν οι μηχανικές ιδιότητες των υποστρωμάτων προστέθηκε υδροξυαπατίτης σε μικρό ποσοστό της τάξης του 5 % και ακολούθησε μελέτη της επίδρασης του στην πορώδη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες. Οι αναλύσεις στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκαν μόνο στις δύο μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης 1300 °C και 1400 °C, καθώς παρουσίαζαν μεγαλύτερη τιμή αντοχής.

Ο υδροξυαπατίτης $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, είναι ένα οικονομικό φυσικό υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς φάσμα εφαρμογών στο τομέα της βιοϊατρικής, της χημείας, της φαρμακευτικής. Στον τομέα του περιβάλλοντος οι περισσότερες μελέτες σχετίζονται με εφαρμογές του απατίτη στην επεξεργασία αποβλήτων. Οι απατίτες δεν είναι μόνο ικανοί να προσροφούν αποτελεσματικά μεταλλικούς ρύπους αλλά είναι επίσης αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση ανιονικών και κατιονικών χρωστικών μέσω προσρόφησης.

Οι απατίτες μπορούν να ληφθούν σε μορφές χαμηλού κόστους από φυσικά αποθέματα και μπορούν επίσης να συντεθούν από απόβλητα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα ορυκτά φυσικής προέλευσης με βάση τον απατίτη είναι πιο οικονομικά έναντι των συνθετικών για την κατασκευή μεμβρανών μικροδιήθησης και υποστρωμάτων.

3.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού υδροξυαπατίτη/ανθρακικού ασβεστίου στο πορώδες και το μέγεθος πόρων

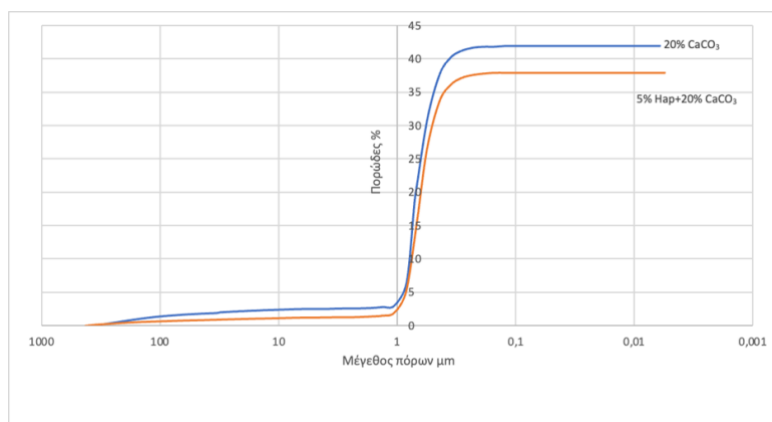
Στο σχήμα 25 παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους πόρων όπως προκύπτει από την ποροσιμετρία υδραργύρου για τα υποστρώματα που περιέχουν 10 % CaCO_3 και 5 % HAp και έχουν ψηθεί στους 1200 °C. Παρατηρείται ότι η προσθήκη του υδροξυαπατίτη μείωσε σημαντικά το μέγεθος πόρων από 9 μm σε 1 μm ενώ και το πορώδες δεν φαίνεται να επηρεάζεται και είναι 29 %. Η κατανομή του μεγέθους πόρων του υποστρώματος με υδροξυαπατίτη παρατηρούμε ότι είναι στενότερη από αυτήν με το ανθρακικό ασβέστιο, επομένως έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό μικρότερων πόρων της τάξης του 1 μm . Το μικρό μέγεθος πόρων του υποστρώματος πιθανόν θα μπορούσε να μελετηθεί για εφαρμογή στο τομέα της μικροδιήθησης, υπό την προϋπόθεση ότι και οι μηχανικές αντοχές είναι υψηλές.



Σχήμα 25: Διάγραμμα κατανομή μεγέθους πόρων – πορώδους για υποστρώματα με 5 % HAp και 10 % CaCO_3 και θερμοκρασία έψησης 1300 °C.

Όταν αυξάνεται το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου από 10 % σε 20 % δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο μέγεθος πόρων που μειώνεται από 1 μm σε 0,8 μm και το πορώδες που μειώνεται από 41 % σε 37 % (Σχήμα 26). Η κατανομή και σε αυτή τη περίπτωση είναι στενότερη και τα μεγέθη είναι μικρότερα του 1 μm . Τα υποστρώματα και σε αυτή τη περίπτωση φαίνονται ελκυστικά για εφαρμογή σε τομείς της μικροδιήθησης, όπου το μέγεθος πόρων μιας μεμβράνης κυμαίνεται από 0,1 – 10 μm . Σε μελέτη παρασκευής τα υποστρώματα των κεραμικών μεμβρανών από απατίτη και αλούμινα έχουν πορώδες 45 % και μέσο μέγεθος πόρων 1,35 μm [21]. Ενώ σε άλλη εργασία υποστρώματα αποτελούμενα από απατίτη παρουσιάζουν πορώδες 46 % και μέσο μέγεθος πόρων 1,35 μm έως 6 μm [24]. Η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης είχε ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση του

πορώδους και για τα δυο ποσοστά ανθρακικού ασβεστίου όπου για τα υποστρώματα που περιέχουν 10 % CaCO_3 και 5 % HAp είναι 18 % και για τα υποστρώματα που περιέχουν 20 % CaCO_3 και 5 % HAp είναι μόλις 15 %.



Σχήμα 26: Διάγραμμα κατανομή μεγέθους πόρων – πορώδους για υποστρώματα με 5 % HAp και 20 % CaCO_3 και θερμοκρασία έψησης 1300 °C.

3.5.2 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην υδατοαπορροφητικότητα

Η προσθήκη υδροξυαπατίτη φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την τιμή της υδατοαπορροφητικότητας που μειώνεται αισθητά και για τα κεραμικά με 10 % CaCO_3 και 5% HAp μειώνεται από 7 % στο 1 % με την άνοδο της θερμοκρασίας από τους 1300 °C στους 1400 °C. Η μείωση αυτή κατ' αναλογία και με τις τιμές του πορώδους είναι αναμενόμενη και συνδέεται με την πορεία της πυροσυσσωμάτωσης. Όταν το ποσοστό του ανθρακικού ασβεστίου διπλασιάζεται (CaCO_3 20 %) η υδατοαπορροφητικότητα δεν παρουσιάζει σημαντική αύξηση και είναι 10 % στους 1300 °C και μόλις 2 % στους 1300 °C.

3.5.3 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην πυκνότητα

Η πυκνότητα όπως και η αντοχή είναι σημαντικές ιδιότητες που συνδέονται με τη μηχανική υποστήριξη και την ανθεκτικότητα του υποστρώματος. Η τάση στις τιμές της πυκνότητας είναι να αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, όπως παρατηρείται και από τις τιμές του Πίνακα 1 η πυκνότητα έχει τιμές από 1,84 - 2,02 g/cm^3 για τα κεραμικά με 10 % CaCO_3 και 5 % HAp και 2,11 - 2,4

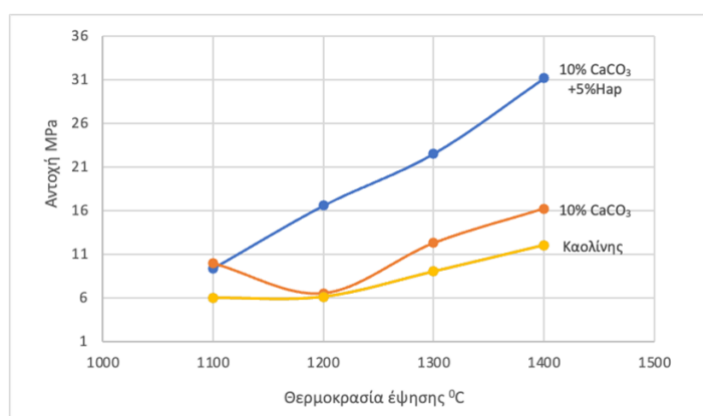
g/cm³ για τα κεραμικά με 20 % CaCO₃ και 5 % HAp. Πέρα από τη θερμοκρασία έψησης η πυκνότητα επηρεάζεται ελάχιστα με τη προσθήκη του υδροξυαπατίτη καθώς οι τιμές είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των υποστρωμάτων χωρίς HAp, είναι 1,3 - 1,79 g/cm³ για 10 % CaCO₃ και 2,2 - 2,9 g/cm³ για 20 % CaCO₃.

Πίνακας 2: Μεταβολή της πυκνότητας

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΕΨΗΣΗΣ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (g/cm ³)	
Σύνθεση	5 % HAp 10 % CaCO ₃	5 % HAp 20 % CaCO ₃
1300°C	1,84	2,11
1400°C	2,02	2,4

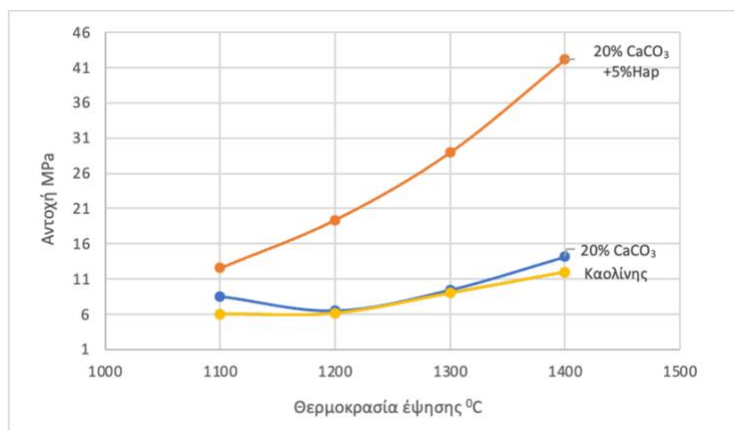
3.5.4 Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του ποσοστού HAp/ανθρακικού ασβεστίου στην αντοχή

Η αντοχή της μεμβράνης αποτελεί μαζί με το μέγεθος πόρων και το πορώδες την σημαντικότερη ιδιότητα για την αποτελεσματική λειτουργία μιας μεμβράνης σε κάθε εφαρμογή από το ν τομέα της απλής διήθησης έως και της νανοδιήθησης. Η αντοχή είναι αντιστρόφως ανάλογη με το πορώδες γεγονός που δικαιολογεί τις χαμηλές τιμές της στα κεραμικά που παρασκευάστηκαν μόνο από καολίνη και ανθρακικό ασβέστιο. Για την ενίσχυση της αντοχής και την βελτίωση της πορώδους δομής προστέθηκε 5 % υδροξυαπατίτης γεγονός που οδήγησε σε ιδιαίτερα σημαντική αύξηση της αντοχής σχεδόν διπλάσια για τα κεραμικά με 10 % CaCO₃ και 5 % υδροξυαπατίτη που από 9 MPa σε 22 MPa στους 1300 °C και από 14 MPa σε 34 MPa (Σχήμα 27).



Σχήμα 27: Διάγραμμα αντοχής Θερμοκρασίας έψησης για ποσοστό 5 % HAp και 10 % CaCO₃

Η αύξηση και του ποσοστού του CaCO_3 σε αντιστοιχία με του προσθήκη του υδραξυαπατίτη είχε ως αποτέλεσμα η αντοχή να φτάσει τα 42 MPa (Σχήμα 28). Στη βιβλιογραφία ελάχιστες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με παρασκευή υποστρωμάτων κεραμικών με καολίνη, απατίτη και ανθρακικό ασβέστιο. Σε μελέτη [24] αναφέρεται ότι η αντοχή κεραμικών με αλούμινα και απατίτη κυμαίνεται μεταξύ 2 MPa – 14 MPa. Σε άλλη εργασία [38-39] υπολόγισαν ότι η αντοχή κεραμικών υποστρωμάτων απατίτη έχει τιμές μεταξύ 15 - 30 MPa.



Σχήμα 28: Διάγραμμα αντοχής Θερμοκρασίας έψησης για ποσοστό 5 % HAp και 20 % CaCO_3

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η παρασκευή υποστρωμάτων με τη χρήση χαμηλού κόστους φυσικών υλικών όπως ο καολίνης και το ανθρακικό ασβέστιο. Μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού ανθρακικού ασβεστίου στην πορώδη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών. Τα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με 10 % και 20 % CaCO_3 ψήθηκαν σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες από 1100 °C - 1400 °C. Το μέγεθος των πόρων για τα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με 10 % CaCO_3 παρατηρήθηκε σε ένα εύρος τιμών μεταξύ 6 μm έως 0,8 μm και αντίστοιχα για τα υποστρώματα με περιεκτικότητα 20 % CaCO_3 9 μm και 1,08 μm. Με βάση τα μεγέθη των πόρων οι μεμβράνες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές στον τομέα της μικροδιήθησης. Το πορώδες παρουσίασε ίδια τάση με το μέγεθος των πόρων, όπου για 10 % CaCO_3 το

εύρος τιμών ήταν μεταξύ 24 % έως 42 % και αντίστοιχα για 20 % CaCO_3 ήταν μεταξύ 39 % έως 47 %. Η υδατοαπορροφητικότητα για 10 % CaCO_3 κυμάνθηκε μεταξύ 12,3 % έως 41 % και για 20 % CaCO_3 μεταξύ 14,3 % έως 43,3 %. Η πυκνότητα και η αντοχή είναι σημαντικό να σημειωθούν καθώς εξασφαλίζουν ανθεκτικότερα υποστρώματα σε διαφορετικές πιέσεις λειτουργίας. Για περιεκτικότητα 10 % CaCO_3 η πυκνότητα βρισκόταν μεταξύ $1,3 \text{ g/cm}^3$ έως $1,79 \text{ g/cm}^3$ και η αντοχή μεταξύ 6,4 MPa και 14,3 MPa. Αντίστοιχα για περιεκτικότητα 20 % η πυκνότητα είχε τιμές μεταξύ $2,2 \text{ g/cm}^3$ έως $2,9 \text{ g/cm}^3$ και η αντοχή 6 MPa έως 16 MPa.

Στη συνέχεια στο δεύτερο στάδιο της εργασίας, μελετήθηκε η προσθήκη 5 % υδροξυαπατίτη στην πορώδη δομή και στις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών. Η μελέτη και σε αυτή την περίπτωση περιλαμβάνει την έψηση των κεραμικών στις ίδιες θερμοκρασίες 1100°C - 1400°C . Το μέγεθος των πόρων για περιεκτικότητα 10 % CaCO_3 κυμάνθηκε μεταξύ $9\mu\text{m}$ έως $1\mu\text{m}$ ενώ το πορώδες παρέμεινε σταθερό στο 29 %. Το μικρό μέγεθος πόρων του υποστρώματος το καθιστά ιδανικό για εφαρμογή στον τομέα της μικροδιήθησης, υπό την προϋπόθεση ότι οι μηχανικές αντοχές είναι υψηλές. Το μέγεθος των πόρων για περιεκτικότητα 20 % CaCO_3 βρισκόταν μεταξύ $1\mu\text{m}$ έως $8\mu\text{m}$, ενώ το πορώδες μεταξύ 41 % έως 37 %. Τα υποστρώματα και σε αυτή την περίπτωση δείχνουν ελκυστικά για εφαρμογή στον τομέα της μικροδιήθησης όπου το μέγεθος των πόρων μιας μεμβράνης κυμαίνεται από $0,1 \mu\text{m}$ έως $10 \mu\text{m}$. Η υδατοαπορροφητικότητα για 10 % CaCO_3 πήρε τιμές από 1 % έως 7 % και για 20 % CaCO_3 από 2 % έως 10 %. Η πυκνότητα για 10 % CaCO_3 κυμάνθηκε μεταξύ $1,84 \text{ g/cm}^3$ έως $2,02 \text{ g/cm}^3$ και για 20 % CaCO_3 μεταξύ $2,11 \text{ g/cm}^3$ έως $2,4 \text{ g/cm}^3$. Η αντοχή για 10 % CaCO_3 δεν ξεπέρασε τα 34 MPa ενώ για 20 % CaCO_3 έφτασε και μέχρι τα 42 MPa.

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία προσφέρει μελλοντικό υπόβαθρο για μελέτη και παραγωγή κεραμικών μεμβρανών χρησιμοποιώντας διαφορετικά ποσοστά CaCO_3 και HAr. Επιπλέον είναι σημαντικό να επιτευχθεί περαιτέρω χαρακτηρισμός των κεραμικών μεμβρανών μέσω μετρήσεων ροής - πίεσης, ανάκτηση ροής και βαθμός συγκράτησης. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις επιτρέπουν την αξιολόγηση της απόδοσης και την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής τους σε εφαρμογές όπως η μικροδιήθηση. Τέλος, οι μεμβράνες θα μπορούσαν να εξεταστούν σε εφαρμογές σχετικές με την επεξεργασία αποβλήτων διότι καθίστανται δυνατές να προσφέρουν υψηλό βαθμό απομάκρυνσης των ρύπων και παραγωγή καθαρού νερού προωθώντας την αειφορία και την ανακύκλωση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κρητικάκη Α. (2009). 'Πορώδη κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές', Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
2. Μαράκης Ι. (2012). "Διερεύνηση δυνατοτήτων παρασκευής κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα του ΑΗΣ ΛΙΠΤΟΛ για την παραγωγή φίλτρων", Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
3. Νιφόρα Δ. (2019). "Διερεύνηση των πιθανών βιομηχανικών εφαρμογών των κοιτασμάτων καολίνη της περιοχής αγκμπόρ της νιγηρίας", Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών.
4. Χαλουλάκος Γ. Η. (2017). "Παραγωγή κεραμικών από σκωρία καμίνου ακαριαίας τήξης", Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
5. Malik N., Bulasara V. K. and Basu S. (2019). "Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures", *Ceramics International*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.184>
6. Wei Z., Hou J. and Zhu Z. (2016). "High-aluminum fly ash recycling for fabrication of cost-effective ceramic membrane supports", *J. Alloy, Compd.* 683, 474-480.
7. Abdullayev A., Bekheet M. F., Hanaor D. A.H. and Gurlo A. (2019). "Materials and Applications for Low-Cost Ceramic Membranes", *membranes*, 31, Institute of Materials Science and Technology, Germany. doi:10.3390/membranes9090105
8. Σκουμπής Ε. (2011). "Πορώδη Κεραμικά: Εφαρμογή Κεραμικών Μεμβράνων σε Θέματα Βιολογικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων", Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
9. Harabi A., Condom S. and Bouzerara F. (2010). "Tubular membranes fabrication for micro and ultra-filtrations using kaolin and ZrO₂", Patent INAPI No 100019, Algeria, January 11th.
10. Sahoo G.C., Halder R., Jedidi I., Oun A., Nasri H., Roychoudhury P., Majumdar S., Bandyopadhyay S. and Ben Amar R. (2016). "Preparation and characterization of microfiltration apatite membrane over low cost clay-alumina support for decolorization of dye solution", *Desalin. Water. Treat.*, 57, 27700–27709.
11. Aloulou H., Aloulou W., Duplay J., Baklouti L., Dammak L. and Ben A. R. (2022) "Development of Ultrafiltration Kaolin Membranes over Sand and Zeolite Supports for the Treatment of Electroplating Wastewater". *Membranes*, 18. <https://doi.org/10.3390/membranes12111066>
12. Qin H. W., Peng C., Lv M. and Wu J. (2014). "Preparation and properties of high-purity porous alumina support at low sintering temperature.", *Ceramics International*, 40, pp. 13741–13746. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.044>.

13. Basumatary A.K., Kumar R.V., Ghoshal A.K. and Pugazhenth G. (2016). "Cross flow ultrafiltration of Cr (VI) using MCM-41, MCM-48 and Faujasite (FAU) zeolite-ceramic composite membranes", *Chemosphere*, 153, 436–446.
14. Mulder M. (1996). "Basic Principles of Membrane Technology", Springer.
15. Amin Sh. K., Abdallah H.A.M., Roushdy M.H. and El-Sherbiny S.A. (2016). "An overview of production and development of ceramic membranes", *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 11, 7708–7721.
16. Anderson M.A., Gieselmann M.J. and Xu Q. (1988). "Titania and alumina ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, 39, 243–258.
17. Cao G.Z., Meijerink J., Brinkman H.W. and Burggraaf A.J. (1993). "Permporometry study on the size distribution of active pores in porous ceramic membranes", *Membrane Science*, 15, Laboratory of Inorganic Chemistry, Materials Science and Catalysis, Department of Chemical Engineering, University of Twente, Netherlands.
18. Ciora R.J. Jr. and Liu P.K.T. (2003). "Ceramic membranes for environmental related applications", *Fluid Part. Sep. J.*, 15, 51–60.
19. Chena Y.F., Wang, M.C. and Hon M.H. (2006). "Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics", *J. Afr. Earth Sci.*, 46, 245–252.
20. Ediz N., Tatar I. and Aydin A. (2015). "The use of alunitic kaolin in the production of ceramic membrane support", *Ceram. Process. Res.*, 16, 129–136.
21. Fana P., Zhenb K., Zanc Z., Chaob Z., Jianb Z. and Yun J. (2016). "Preparation and development of porous ceramic membrane supports fabricated by extrusion technique", *Chem. Eng. Trans.*, 55, 277–282.
22. Issaoui M. and Limousy L. (2018). "Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications", 13, *C. R. Chimie* 22, 175-187. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.014>
23. Ankit A. and Kaustubha M. (2021). "Comprehensive characterization, development, and application of natural/Assam Kaolin-based ceramic microfiltration membrane". *Materials Today Chemistry*, 10. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100649>
24. Hamoudi L., Akretche D. E., Hadadi A., Amrane A. and Mouni L. (2023). "Comparative Study of Ceramic Membranes Developed on Different Algerian Natural Clays for Industrial-Effluent Filtration", *Minerals*, 20. <https://doi.org/10.3390/min13020273>
25. Saffaj N., Persin M., Younsi S. A., Albizane A., Cretin M. and Larbot A. (2006). "Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: application to filtration of solution containing dyes and salts.", *Applied Clay Science*, 31, pp. 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.002>.
26. Kaur H., Bulasara V.K. and Gupta R.K. (2016). "Preparation of kaolin-based low-cost porous ceramic supports using different amounts of carbonates", *Desalin. Water Treat*, 57, 15154–15163.
27. Hubadillaha S.K., Othman M.H.D., Matsuura T., Rahman M.A., Harun Z., Jaafar J. and Nomura M. (2018). "Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin", *Ceram. Int.*, 44, 4538–4560.
28. Benfer S., Arki P. and Tomandl G. (2004). "Ceramic membranes for Filtration Applications - Preparation and Characterization", *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, 6.
29. Baker R.W. (2012). "Membrane Technology and Applications", Wiley.
30. Castel Ch. and Favre E. (2018). "Membrane separations and energy efficiency", *J. Membr. Sci.*, 548, 345-357.

31. Das B., Chakrabarty B. and Chakrabarty P. (2016). "Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications", *Ceram. Int.* 42, 14326-14333. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.125>.
32. Ha J.H., Lee J. and Song I.H.(2015). "The preparation and characterizations of the diatomite-kaolin composite support layer for microfiltration", *J. Ceram. Soc., Jpn*, 123, 656–661.
33. Zyryanov V.V. and Karakchiev L.G. (2007). "Porous supports conducting ceramic membranes", *Inorg. Mater.*, 44, 429–437.
34. Mittal P., Jana S. and Mohanty K. (2011). "Synthesis of low-cost hydrophilic ceramic–polymeric composite membrane for treatment of oily wastewater", *Desalination*, 282, 54–62.
35. Tewari P. K., Singh R. K., Batra V. S and Balakrishnan M. (2010). "Membrane bioreactor (MBR) for waste water treatment: filtration performance evaluation of low cost polymeric and ceramic membranes." *Separation and Purification Technology*, 71, pp. 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.11.022>.
36. Wang Y. H., Tian T. F., Liu X. Q. and Meng G. Y. (2006). "Titania membrane preparation with chemical stability for very harsh environments Applications.", *Journal of Membrane Science*, 280, pp. 261-269. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.01.027>.
37. Yoshino Y., Suzuki T., Nair B. N., Taguchi H. and Itoh N.(2005). "Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature.", *Journal of Membrane Science*, 267, pp. 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.020>.
38. Θωμαΐδης Ε. (2009). "Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών κεραμικών", Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
39. Τσέλιου Μ. (2009). "Διερεύνηση δυνατοτήτων παρασκευής κεραμικών μαζών από ιπτάμενη τέφρα (Ι.Τ.) του ΑΗΣ Αχλάδας-Μελίτης για την παραγωγή φίλτρων", Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
40. Kaur H., Bulasara V.K. and Gupta R.K. (2016). "Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low-cost ceramic membrane supports", *J. Ind. Eng. Chem.* 44, 185–194.
41. Hubadillah S.K., Harun Z., Othman M.H.D., Ismail A.F. and Gani P. (2016). "Effect of kaolin particle size and loading on the characteristics of kaolin ceramic support prepared via phase inversion technique", *J. Asian Ceram. Soc.*, 4, 164–177.
42. Hedfi I., Hamdi N., Srasra E. and Rodríguez M.A. (2014). "The preparation of micro-porous membrane from a Tunisian kaolin", *Appl. Clay Sci.*, 101, 574–578.

