



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
“ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ  
ΜΗΧΑΝΙΚΗ”

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**“Πορώδη Κεραμικά: Εφαρμογή Κεραμικών Μεμβρανών σε  
Θέματα Βιολογικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων”**

**Ευάγγελος Ν. Σκουμπρής**  
Διπ. Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός

Εξεταστική Επιτροπή  
**Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής (Επιβλέπων)**  
**Μαντζαβίνος Διονύσιος, Καθηγητής**  
**Γκίκας Πέτρος, Επίκουρος Καθηγητής**

**XANIA, ΜΑΙΟΣ 2011**

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Ολοκληρώνοντας τις μεταπτυχιακές μου σπουδές, φτάνω στο ευτυχές σημείο να γράφω, με μεγάλη ικανοποίηση, τούτον τον πρόλογο. Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω όλους όσους συντέλεσαν στη διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής, αλλά και των σπουδών μου γενικότερα.

Καταρχάς θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, καθηγητή κ. Διαμαντόπουλο Ευάγγελο, για την επίβλεψη της διπλωματικής μου εργασίας, για το ενδιαφέρον, τη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφερε.

Ακολούθως, ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω στον καθηγητή κ. Μαντζαβίνο Διονύσιο καθώς και στον επίκουρο καθηγητή κ. Γκίκα Πέτρο, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της εργασίας μου.

Στη συνέχεια οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους συμφοιτητές, συναδέλφους και φίλους μου, όλους όσους, με τις γνώσεις και τη συμπαράστασή τους, βοήθησαν στην πραγμάτωση της παρούσας διατριβής.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα την οικογένειά μου για τη συμπαράσταση και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Χανιά, Μάιος 2011

Ευάγγελος Σκουμπρής

Απόφοιτος της σχολής Μηχανικών  
Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κατάλογος σχημάτων .....	v
Κατάλογος πινάκων .....	vi
Κατάλογος εικόνων.....	vii
Περίληψη .....	1
Summary .....	2
 Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> – Κεραμικά Υλικά – Πορώδη Κεραμικά.....	3
1.1. Εισαγωγή .....	3
1.2. Παραδοσιακά κεραμικά .....	4
1.3. Προηγμένα κεραμικά.....	5
1.4. Μέθοδοι και διαδικασίες παραγωγής κεραμικών .....	7
1.4.1. Πρώτες ύλες για την παραγωγή κεραμικών.....	8
1.4.2. Προετοιμασία πρώτων υλών – Άλεση και ανάμιξη.....	8
1.4.3. Ψευδο-κοκκοποίηση .....	9
1.4.4. Μέθοδοι μορφοποίησης .....	10
1.4.5. Έψηση και πυροσυσσωμάτωση .....	12
1.4.5.1 Πυροσυσσωμάτωση και πορώδη κεραμικά .....	15
1.4.6. Τελική μορφοποίηση – Φινίρισμα .....	16
 Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> – Κεραμικά Φίλτρα/Μεμβράνες.....	18
2.1. Εισαγωγή .....	18
2.2. Κεραμικά φίλτρα – Κεραμικοί αφροί .....	19
2.2.1. Φίλτρα κυψελοειδούς δομής (honeycombs) .....	19
2.2.2. Candle filters .....	21
2.2.3. Cross-flow filters .....	22
2.2.4. Κεραμικοί αφροί .....	23
2.3. Κεραμικές μεμβράνες .....	24
2.3.1. Μονολιθικές κεραμικές μεμβράνες .....	26
2.3.2. Ινώδεις κεραμικές μεμβράνες .....	28
2.3.3. Υβριδικές κεραμικές μεμβράνες .....	29
2.4. Σύγκριση κεραμικών – συνθετικών μεμβρανών.....	30
2.5. Εφαρμογές κεραμικών μεμβρανών.....	32
 Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> – Περιβάλλον και Διεργασίες Διαχωρισμού .....	33
3.1. Εισαγωγή .....	33
3.2. Διεργασίες διαχωρισμού .....	35
3.2.1. Διήθηση.....	35
3.2.2. Ημιπερατές μεμβράνες.....	35
3.3. Κατηγορίες φίλτρων .....	37
3.4. Θεωρητικά στοιχεία διεργασιών διαχωρισμού .....	39
3.5. Πορώδη κεραμικά και περιβάλλον .....	42

Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> – Κεραμικές Μεμβράνες και Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων .....	45
4.1. Εισαγωγή .....	45
4.2. Βιολογικοί αντιδραστήρες ενεργού ιλύος.....	45
4.3. Συστήματα βιοαντιδραστήρων – κεραμικών μεμβρανών.....	47
4.3.1. Εξωτερική διάταξη μεμβράνης (side-stream CMBR) .....	48
4.3.2. Εσωτερική διάταξη μεμβράνης (submerged CMBR).....	50
4.3.3. Σχεδιαστικά/τεχνικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά των CMBR.....	52
4.4. Λοιπές χρήσεις πορωδών κεραμικών σε βιοαντιδραστήρες.....	53
4.5. Πρόσφατη ερευνητική δραστηριότητα .....	54
4.6. Συζήτηση και σχόλια .....	57
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>60</b>

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ**

1.1. Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών. Παρουσιάζονται και επιμέρους στάδια ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής που ακολουθείται .....	7
1.2. Η πρόοδος του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης. (Α) κόκκοι της κεραμικής σκόνης (πρωταρχική ανάπτυξη των δεσμών μεταξύ τους), (Β) αρχικό στάδιο (ελάττωση του όγκου των πόρων – σχηματισμός «λαιμών»), (Γ) σχηματισμός των ορίων των κόκκων στη διεπαφή αυτών (ενδιάμεσο στάδιο) και (Δ) τελικό στάδιο όπου οι πόροι σφαιροποιούνται .....	14
1.3. Ανάπτυξη «λαιμού» μεταξύ δύο κόκκων στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (αριστερά) και πλήρης ανάπτυξη του μεγέθους των κρυσταλλιτών (εμφανή τα όρια των κόκκων – ελαττωμένο πορώδες) (δεξιά).....	14
2.1. Διάγραμμα φίλτρου candle filter .....	22
2.2. Σχηματική παράσταση ενός cross-flow φίλτρου κατασκευασμένου απευθείας ως μια μονολιθική δομή.....	23
2.3. Συμμετρικές μεμβράνες ομοιόμορφων ευθυτενών κυλινδρικών πόρων (Α) και ανομοιόμορφων κωνικών πόρων (Β). Ασύμμετρες κεραμικές μεμβράνες (C) .....	25
2.4. Σχηματική απεικόνιση μιας σύνθετης μεμβράνης. Στρώματα και χρήσεις .....	25
2.5. Σχηματική απεικόνιση της δομής της υβριδικής μεμβράνης FerroCer και εικόνα ενός στοιχείου που φέρει τέσσερις μεμβράνες .....	30
3.1. Φίλτρο πλακούντα (traditional/dead-end filtration).....	38
3.2. Φίλτρο εγκάρσιας ροής (cross-flow filtration) .....	39
3.3. Προφίλ της συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας, στοιβάδα ζελατίνης και πόλωση συγκέντρωσης σε σταθερή κατάσταση (steady state).....	42
3.4. Περιοχές μεγέθους τεμαχιδίων συνηθών υλικών σε σχέση με το επιβλαβές για τον άνθρωπο μέγεθος τεμαχιδίων.....	43
4.1. Διάγραμμα ροής συστήματος βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλός .....	46
4.2. Χρήση κεραμικής μεμβράνης (Α) εξωτερικά με ρεύμα ανακυκλοφορίας (side-stream CMBR) και (Β) εσωτερικά στον βιοαντιδραστήρα (submerged CMBR) .....	48
4.3. Τυπική διάταξη CMBR με τη μεμβράνη να βρίσκεται εκτός του αντιδραστήρα .....	48
4.4. Διάταξη κεραμικής μεμβράνης εξωτερικά του αντιδραστήρα και σε λειτουργία dead-end .....	49
4.5. Διάταξη κεραμικής μεμβράνης εντός του αντιδραστήρα (submerged CMBR).....	51
4.6. Στοιχεία προώθησης τυρβώδους ροής (a) κυλινδρικό, (b) ελικοειδές και (c) κυλινδρικό με περιέλιξη σύρματος .....	55
4.7. Μηχανισμός απομάκρυνσης των στερεών σωματιδίων κατά την τεχνική air-lift .....	56
4.8. Πλήθος παραγόμενων προϊόντων βιοαντιδραστήρων κεραμικής μεμβράνης για τα έτη 1990-2010 .....	57
4.9. Βιομηχανικές χρήσεις και ποσοστά συμμετοχής για συστήματα MBR .....	58

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ**

1.1. Κατηγορίες κεραμικών υλικών.....	4
1.2. Μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών, κατηγορίες.....	10
1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση και τη μικροδομή.....	16
2.1. Κατηγορίες κεραμικών μεμβρανών.....	18
2.2. Εφαρμογές των κεραμικών μεμβρανών ανά τεχνολογικό τομέα.....	32
4.1. Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά συστημάτων βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών.....	52
4.2. Χαρακτηριστικά συστημάτων βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών για τρία διαφορετικά μεγέθη εφαρμογών .....	53

## **ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ**

2.1. Κεραμικά φίλτρα κυψελοειδούς δομής διαφόρων γεωμετρικών χαρακτηριστικών της εταιρίας Ningbo TianYi Chemical Industrial .....	20
2.2. Κεραμικό φίλτρο κυψελοειδούς δομής από κορδιερίτη της εταιρίας SentroTech.....	20
2.3. Συστοιχία φίλτρων candle filters και ειδικός θάλαμος τοποθέτησης .....	21
2.4. Κεραμικοί αφροί με διάφορα μεγέθη πόρων και σε διάφορα σχήματα.....	24
2.5. Επιμήκεις κεραμικές μεμβράνες κυκλικής διατομής, μονών και πολλαπλών καναλιών.....	27
2.6. Επιμήκεις κεραμικές μεμβράνες εξαγωνικής διατομής με κανάλια κυκλικής διατομής .....	27
2.7. Επίμηκες στοιχείο κεραμικής μεμβράνης εξαγωνικής διατομής με ειδικό σχήμα διατομής και ειδική κατανομή των καναλιών ροής .....	27
2.8. Κεραμική μεμβράνη μέσα στο κατάλληλο ατσάλινο στοιχείο της εταιρίας CeraMem (CeraMem stainless steel housing) .....	28
2.9. Συστοιχία κεραμικών φίλτρων για υπερ-διήθηση (Ultrafiltration) .....	28
2.10. Μεμβράνες κενών κεραμικών τινών της εταιρίας Hyflux .....	29

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία μελετά τα πορώδη κεραμικά, με έμφαση στις κεραμικές μεμβράνες καθώς και τις εφαρμογές τους στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Στον τομέα αυτό, κύρια εφαρμογή των κεραμικών μεμβρανών είναι η χρήση τους σε βιοαντιδραστήρες ενεργού ιλύος.

Αρχικά, τα συστήματα μεμβράνης-βιοαντιδραστήρα (membrane bioreactor ή MBR) εξοπλίζονταν αποκλειστικά με συνθετικές μεμβράνες, οι οποίες είχαν αναπτυχθεί τεχνολογικά πολύ νωρίτερα των κεραμικών. Έναντι όμως των συνθετικών μεμβρανών, οι ιδιότητες που κατέχουν οι κεραμικές κέντρισαν το ενδιαφέρον για έρευνα, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη και την εισαγωγή τους στα συστήματα MBR. Ορισμένες από τις ιδιότητες αυτές είναι η αντοχή τους σε ισχυρά όξινα/αλκαλικά περιβάλλοντα, σε θερμικά σοκ και σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, σε υψηλές πιέσεις καθώς και η αντίστασή τους στην ανάπτυξη του φαινομένου fouling. Η εργασία πραγματεύεται τα κεραμικά υλικά από την παραγωγή τους μέχρι και την πιο πρόσφατη ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τους βιοαντιδραστήρες κεραμικών μεμβρανών (CMBR).

Αρχικά, γίνεται εκτενής αναφορά στα κεραμικά υλικά και στις μεθόδους παραγωγής τους, με έμφαση στα προηγμένα και ιδιαίτερα στα πορώδη κεραμικά. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή των πορωδών κεραμικών (φίλτρα/μεμβράνες), καθώς τονίζεται η σημασία τους σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στον τρόπο λειτουργίας των διαφόρων κατηγοριών μεμβρανών και φίλτρων, και αναφέρονται θεωρητικά στοιχεία για τις διεργασίες διαχωρισμού και συγκεκριμένα τη διήθηση.

Για την καλύτερη κατανόηση των MBR γίνεται πρωτίστως περιγραφή των βιοαντιδραστήρων ενεργού ιλύος, όπου δίδονται ορισμοί και στοιχεία που περιγράφουν μια τέτοια διάταξη. Έπειτα γίνεται εισαγωγή στους CMBR, όπου αναφέρονται και συγκρίνονται μεταξύ τους οι διαφορετικές διατάξεις τους. Ακολουθούν θεωρητικά στοιχεία για τη λειτουργία τους, καθώς και ορισμένα σχεδιαστικά/λειτουργικά χαρακτηριστικά των μονάδων αυτών. Η παρούσα εργασία ολοκληρώνεται με την αναφορά της πλέον πρόσφατης ερευνητικής δραστηριότητας γύρω από τον τομέα των βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών, ενώ ακολουθεί σχολιασμός και συζήτηση.

## SUMMARY

The present dissertation examines porous ceramics, with emphasis on ceramic membranes and their applications in wastewater treatment. The main use of ceramic membranes on wastewater treatment is their combination with activated sludge bioreactors.

Initially membrane bioreactor systems (MBR) were equipped exclusively with polymeric membranes which were technologically developed much earlier than ceramic membranes. Over against to polymeric membranes, the interesting properties of ceramic membranes stimulated major research interest, resulting in their development and final introduction of inorganic membranes to MBR systems. Some of these properties include resistance to strong acidic/alkaline environments, high thermal stability and resistance to thermal shocks, stability against compressive forces and resistance to fouling. This dissertation covers ceramic materials from their production up to the most recent scientific research considering the ceramic membrane bioreactors (CMBR).

At first, there is an extended reference concerning ceramic materials and their production methods, while stressing those referring to the advanced and porous ceramics. An extensive description of porous ceramics (filters/membranes) follows, while emphasizing their importance to environmental applications. Following that, the different types of filters/membranes and filtration processes are described, including theoretical aspects about separation processes and filtration.

In order to introduce the MBR systems, a description of the activated sludge bioreactors is included at first, covering the basic definitions that describe such systems. An introductory description to CMBR systems follows up where the reference and comparison of their different configurations, is included. Their theoretical aspects, as well as their design and operational characteristics are given next. Finally, the most recent scientific research about CMBRs is presented, followed by comments and discussion.

# **Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>**

## **Κεραμικά Υλικά – Πορώδη Κεραμικά**

### **1.1. Εισαγωγή**

Στο παρελθόν καθώς και στην αρχαιοελληνική γλώσσα ο όρος κεραμικό υλικό είχε συνδεθεί αποκλειστικά με την τέχνη ή την τεχνική της παραγωγής αντικειμένων αγγειοπλαστικής. Πιο συγκεκριμένα ο όρος κεραμικό υλικό δήλωνε την ειψημένη άργιλο, δηλαδή ένα θερμικά κατεργασμένο υλικό που προέρχεται από αργιλικές πρώτες ύλες. Τα υλικά αυτά είναι κατά κύριο λόγο οξείδια όπου οι χημικοί τους τύποι μπορεί να είναι είτε ιοντικοί είτε ομοιοπολικοί, και με ιδιότητες που ποικίλουν ανάλογα με το είδος των δεσμών και την αρχιτεκτονική που ατόμου που προκύπτει.

Σήμερα, με μια ευρύτερη προσέγγιση, ο όρος κεραμικό υλικό αποδίδεται σε οποιοδήποτε ανόργανο μη μεταλλικό υλικό. Στον παραπάνω ορισμό περιλαμβάνονται και τα φυσικά ορυκτά. Τα ορυκτά όμως δεν συμπεριλαμβάνονται στα κεραμικά υλικά, παρότι πολλές φορές ενδέχεται να έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα σύγχρονα προηγμένα ή τεχνικά κεραμικά. Ως συμπέρασμα κεραμικά υλικά είναι οποιαδήποτε ανόργανα μη μεταλλικά υλικά που έχουν κατασκευαστεί από τον άνθρωπο, έχουν υποστεί δηλαδή κάποια θερμική κατεργασία.

Σύμφωνα με τον ορισμό τα κεραμικά υλικά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών και ορυκτολογικών συστάσεων με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν ποικίλες μηχανικές, ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες, εξού και απαντούν αντίστοιχα σε πολυάριθμες εφαρμογές. Επίσης, σύμφωνα με τον νέο ορισμό, και πέραν των παραδοσιακών κεραμικών, χαρακτηρίζονται ως κεραμικά υλικά τα γυαλιά, τα οξείδια, τα καρβίδια, τα νιτρίδια, τα βορίδια καθώς επίσης το τσιμέντο και το σκυρόδεμα. Τα κεραμικά που απευθύνονται στις σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές ονομάζονται προηγμένα κεραμικά.

Η εξάπλωση των κεραμικών υλικών στις μέρες μας στους διάφορους τομείς, κυρίως με την ανάπτυξη των προηγμένων κεραμικών, είναι πράγματι εντυπωσιακή. Τα κεραμικά αλουμίνιας-πυριτίας έχουν καλύτερες ιδιότητες κοπής από τα κλασσικά μεταλλικά κοπτικά, παρουσιάζουν υψηλή αντιτριβική αντοχή, και χρησιμοποιούνται ευρέως στις μέρες μας στα κοπτικά άκρα των εργαλείων, δίνοντας σε αυτά έως και 10 φορές μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Είναι αδρανή και έχουν υψηλή βιοσυμβατότητα με

το ανθρώπινο σώμα, εξού και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή βιοκεραμικών υλικών. Ακόμη λόγω των υψηλών σημείων τήξης τους χρησιμοποιούνται σε κατασκευές που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίας (εναλλάκτες, αεροτουρμπίνες, εξατμίσεις, κινητήρες), ενώ πολύ καλά καθιερωμένα είναι και στο χώρο της ηλεκτρονικής (υποστρώματα κυκλωμάτων, πυκνωτές, πιεζοηλεκτρικά, ημιαγωγοί, υπεραγωγοί, αισθητήρες κλπ). Τέλος, στις μέρες μας παρουσιάζεται γενικότερα μια τάση για αντικατάσταση μεταλλικών μερών από κεραμικά.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η κατάταξη των κεραμικών υλικών στις δυο κύριες κατηγορίες τους, η περιγραφή της κάθε κατηγορίας καθώς και ορισμένα χαρακτηριστικά προϊόντα από κάθε κατηγορία (πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1. Κατηγορίες κεραμικών υλικών.

Κατηγορία	Περιγραφή	Χαρακτηριστικά προϊόντα
Παραδοσιακά κεραμικά	Οι εφαρμογές τους αφορούν στους παραδοσιακούς τομείς εφαρμογής των κεραμικών	Προϊόντα αγγειοπλαστικής, προϊόντα πορσελάνης (είδη υγιεινής, είδη εστιάσεως), δομικά προϊόντα αργίλου (τούβλα, κεραμίδια, γυαλιά), πυρίμαχα
Προηγμένα ή υψηλής τεχνολογίας κεραμικά	Εφαρμογή σε σύγχρονους τεχνολογικούς τομείς (μηχανολογικές, θερμικές, βιοϊατρικές, χημικές/περιβαλλοντικές, ηλεκτρονικές και οπτικές εφαρμογές)	Κεραμικά εξαρτήματα μηχανών, κεραμικά βιοεμφυτεύματα, κεραμικά φίλτρα/μεμβράνες, κεραμικοί υπεραγωγοί, κεραμικοί αισθητήρες, μαγνητικά κεραμικά, οπτικές ίνες, ναλοκεραμικά

Τα προηγμένα κεραμικά παρότι κατατάσσονται σε διαφορετική κατηγορία από τα παραδοσιακά και παρότι απαντούν σε ένα τεράστιο φάσμα χημικών και ορυκτολογικών συστατικών, σαν κεραμικά συστήματα αποτελούνται ως επί το πλείστον από συστήματα οξειδίων με κυρίαρχο υλικό την αλουμίνια. Πολύ συνήθη είναι όμως και τα προηγμένα κεραμικά από ζιρκονία και καρβίδια. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή για κάθε μια από τις κατηγορίες κεραμικών υλικών.

## 1.2. Παραδοσιακά κεραμικά.

Στα παραδοσιακά κεραμικά υπάγονται τα προϊόντα που βασίζονται στην άργιλο. Ιδιαίτερη υποκατηγορία των παραδοσιακών κεραμικών αποτελούν τα πυρίμαχα υλικά. Κατά πολλούς τα πυρίμαχα υλικά βρίσκονται μεταξύ των δυο

κύριων κατηγοριών των κεραμικών (των παραδοσιακών και των προηγμένων) και για αυτό το λόγω υποστηρίζεται ότι αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία.

Ανάμεσα στα προϊόντα που απαντούν στα παραδοσιακά κεραμικά βρίσκονται τα προϊόντα υαλουργίας, τα οποία έχουν τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής διεθνώς, ακολουθούμενα από τα προϊόντα αγγειοπλαστικής. Ακολουθούν τα πλακίδια και τα δομικά προϊόντα (τούβλα, κεραμίδια) και στη συνέχεια τα πυρίμαχα υλικά. Στην κατάταξη αυτή δεν περιλαμβάνονται το τσιμέντο και το σκυρόδεμα, προϊόντα που καταλαμβάνουν τεράστιο όγκο παραγωγής, και αυτό γιατί τα προϊόντα αυτά λόγω της τεράστιας τεχνολογικής τους σημασίας εξετάζονται αυτόνομα ως ξεχωριστή κατηγορία παρότι ανήκουν στα κεραμικά υλικά.

Αναφορικά με τα πυρίμαχα υλικά, αυτά είναι υλικά που αντέχουν σε θερμικά σοκ, καθώς χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλό σημείο τήξης. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές κατεργασιών υψηλών θερμοκρασιών είτε γιατί μπορούν να διατηρούν το σχήμα τους και τις φυσικές, χημικές και μηχανικές τους ιδιότητες, είτε ως μονωτές για τη μείωση των απωλειών θερμότητας. Παρασκευάζονται από φυσικά ορυκτά υλικά και ανάλογα με τη σύστασή τους διακρίνονται σε αργιλικά, μαγνησιακά, αργιλομαγνησιακά, χρωμιτικά, χρωμομαγνησιακά, δολομιτικά, πυριτικά κλπ.

### 1.3. Προηγμένα κεραμικά.

Τα προηγμένα κεραμικά, όπως έχει προαναφερθεί, αναπτύσσονται με ταχύτατους ρυθμούς ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια. Η παραγωγή τους είναι περιορισμένη σε όγκο αλλά ως υλικά έχουν υψηλή προστιθέμενη αξία. Τα προηγμένα κεραμικά μπορεί να είναι είτε υψηλής καθαρότητας μονοφασικά υλικά είτε πολυφασικά υλικά.

Στις περισσότερες περιπτώσεις το κεραμικό αντικείμενο αποτελείται από ένα μόνο καθαρό οξείδιο. Τα πιο συνηθισμένα οξείδια που χρησιμοποιούνται είναι η αλουμίνια ( $Al_2O_3$ ), η ζιρκονία ( $ZrO_2$ ), η μαγνησία ( $MgO$ ), η τιτανία ( $TiO_2$ ), η βηρυλλία ( $BeO$ ), ο σπινέλιος ( $MgO.Al_2O_3$ ) κλπ.

Πολύ διαδεδομένα είναι επίσης τα μονοφασικά κεραμικά από κάποιο καρβίδιο, νιτρίδιο ή βορίδιο, τα οποία έχουν γενικά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα οξείδια κεραμικά. Συνηθέστερα χρησιμοποιείται το καρβίδιο του πυριτίου και λιγότερο συχνά το νιτρίδιο του πυριτίου, το καρβίδιο του βολφραμίου και το νιτρίδιο του αλουμινίου. Μια νεότερη κατηγορία μη οξειδίων κεραμικών είναι τα SiALONs

με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες αποτελούμενα από μεικτούς κρυστάλλους Si, Al, O και N.

Τα προηγμένα κεραμικά διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τα προηγμένα κεραμικά για μηχανές και τα προηγμένα κεραμικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές.

Από τους δυο κλάδους λιγότερο καθιερωμένος είναι ο κλάδος των κεραμικών για μηχανές, ο οποίος όμως βρίσκεται σε διαρκή εξέλιξη. Η εγγενής ευθραυστότητα των κεραμικών υλικών είναι ο περιοριστικός παράγοντας της εφαρμογής τους στις μηχανές. Όσο εξαιρετικές και αν είναι οι ιδιότητες που παρουσιάζει ένα κεραμικό υλικό δεν μπορεί σε καμία περίπτωση να αντικαταστήσει ένα μεταλλικό υλικό, τμήμα μιας μηχανής.

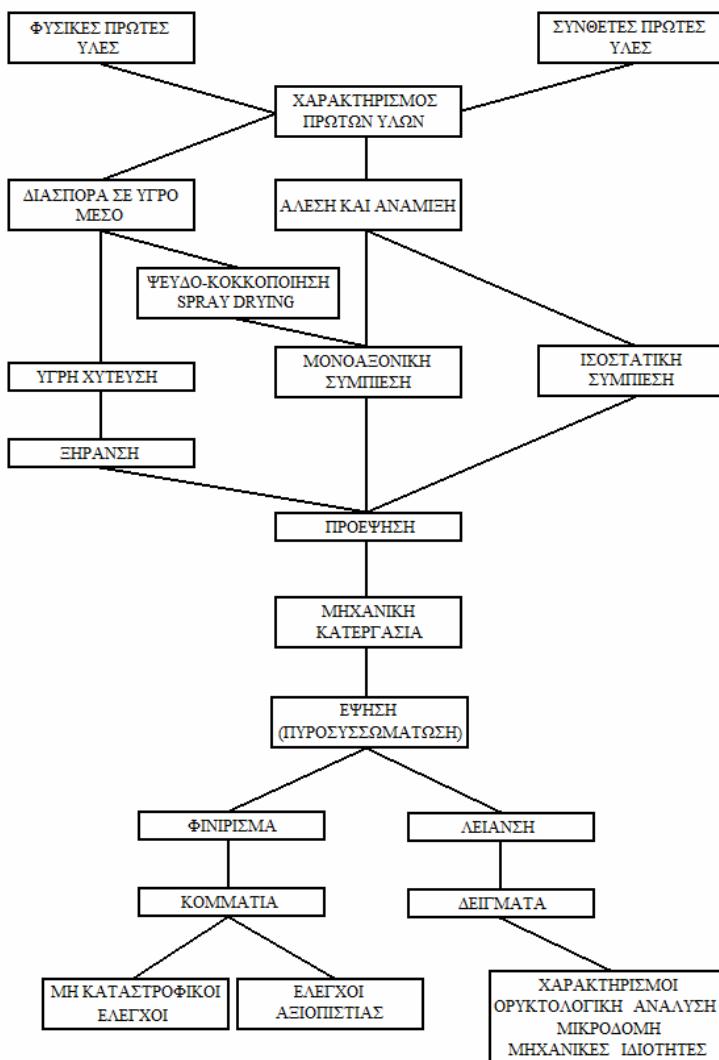
Στην πράξη τα κεραμικά υλικά χρησιμοποιούνται ως επικαλύψεις σε μεταλλικά στοιχεία. Άλλη μια χρήση είναι η κατασκευή σύνθετων υλικών, τα οποία ενσωματώνουν κεραμικά ή μεταλλικά σωματίδια ή ίνες που ενισχύουν τις μηχανικές ιδιότητες. Όλα τα προαναφερθέντα υλικά ανήκουν στην κατηγορία των προηγμένων κεραμικών υλικών και αποτελούν εντονότατα αναπτυσσόμενους κλάδους που προσφέρουν λύσεις σε πολύ δύσκολες και απαιτητικές εφαρμογές.

Ο κλάδος των ηλεκτρονικών κεραμικών είναι ένας καλά καθιερωμένος στην αγορά κλάδος, με πλείστες εφαρμογές και με τον μεγαλύτερο όγκο παραγωγής. Τα ηλεκτρονικά κεραμικά είναι συνήθως οξείδια με μεικτούς κρυστάλλους που περιλαμβάνουν αρκετά στοιχεία. Είναι κατασκευασμένα έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η τιμή μιας επιθυμητής ιδιότητας. Έτσι προκύπτουν πιεζοηλεκτρικά κεραμικά, κεραμικά με αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα (αισθητήρες, κελιά καυσίμων), μαγνητικά κεραμικά, κεραμικοί πυκνωτές, υπεραγώγιμα κεραμικά κ.α.

Τέλος, αποτελώντας και αντικείμενο της παρούσας εργασίας, αναφέρονται τα κεραμικά φίλτρα και οι κεραμικές μεμβράνες. Ο κλάδος των κεραμικών φίλτρων είναι ένας νέος κλάδος με ταχύτατη ανάπτυξη. Η σπουδαιότητα του κλάδου έγκειται στις ποικίλες εφαρμογές των κεραμικών φίλτρων (διαχωρισμός, αντίδραση), καθώς και στο γεγονός ότι σε ορισμένες από αυτές ανταποκρίνονται καλύτερα σε σχέση με άλλους τύπους μεμβράνες (συνθετικές, πλαστικές). Εκτενής ανάλυση των κεραμικών μεμβρανών ακολουθεί στο κεφάλαιο 2.

#### 1.4. Μέθοδοι και διαδικασίες παραγωγής κεραμικών.

Η διαδικασία παραγωγής των κεραμικών (παραδοσιακών και προηγμένων) αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια: Παραγωγή ή προμήθεια και χαρακτηρισμός των κόνεων, προετοιμασία των πρώτων υλών με λειοτρίβηση ή με τεχνικές που δημιουργούν ψευδοκόκκους (κοκκοποίηση – granulation), ανάμιξη των συστατικών, μορφοποίηση, ξήρανση, έψηση (πυροσυσσωμάτωση), τελική κατεργασία. Ακολουθεί σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας παραγωγής κεραμικών (σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1. Διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών. Παρουσιάζονται και επιμέρους στάδια ανάλογα με τη μέθοδο παραγωγής που ακολουθείται.

Ακολουθεί σύντομη περιγραφή για το κάθε στάδιο παραγωγής των κεραμικών με έμφαση στα προηγμένα και ιδιαίτερα στα πορώδη κεραμικά.

#### 1.4.1. Πρώτες ύλες για την παραγωγή κεραμικών.

Οι πρώτες ύλες που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενός κεραμικού υλικού εξαρτώνται από την επιθυμητή τελική σύσταση αυτού. Η επιλογή των πρώτων υλών εξαρτάται επίσης από τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες του κεραμικού, καθώς και την καθαρότητα αυτού [34].

Στην περίπτωση των προηγμένων κεραμικών οι πρώτες ύλες πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές. Συνήθως επιλέγεται μια σκόνη υψηλής καθαρότητας και πολύ μικρής κοκκομετρίας, η οποία μπορεί να έχει παρασκευαστεί ακόμα και με χημικές και όχι μηχανικές μεθόδους. Σε κάθε περίπτωση η καθαρότητα και η κοκκομετρία του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τις απαιτήσεις του τελικού προϊόντος, και είναι παράμετροι που επιδρούν σημαντικά στις ιδιότητες του κεραμικού [37].

#### 1.4.2. Προετοιμασία πρώτων υλών – Άλεση και ανάμιξη.

Το στάδιο της προετοιμασίας περιλαμβάνει τη μετατροπή των πρώτων υλών σε σκόνη με ελεγχόμενο μέγεθος σωματιδίων μέσω διεργασιών λειοτρίβησης και ταξινόμησης κατά μέγεθος. Ο βαθμός λειοτρίβησης (η τελική κοκκομετρία) των κόνεων εξαρτάται από το κεραμικό που θα παρασκευαστεί. Ενώ στα παραδοσιακά κεραμικά δεν απαιτείται συνήθως μεγάλη προπαρασκευή και λειοτρίβηση των πρώτων υλών, στα προηγμένα κεραμικά όμως οι απαιτήσεις είναι πολύ υψηλότερες και η προεπεξεργασία των πρώτων υλών είναι εκτεταμένη. Αυτό συμβαίνει τόσο όσον αφορά στην κοκκομετρία, όσο και στην καθαρότητα των κόνεων [37].

Πρωταρχική φάση στη διαδικασία μείωσης του μεγέθους των τεμαχιδίων είναι η λειοτρίβηση. Σκοπός της κατάτμησης είναι η αποφυγή συσσωματωμάτων που ενδεχομένως να έχουν σχηματιστεί και η διατήρηση των τεμαχιδίων εντός ενός εύρους όσον αφορά στο μέγεθος των κόκκων. Ακόμη, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας των τεμαχιδίων συντελεί στην ενεργοποίηση της κόνεως μεταβάλλοντας σημαντικά την ικανότητα και τον τρόπο της πυροσυσσωμάτωσης, η οποία επηρεάζει με τη σειρά τις ιδιότητες του κεραμικού που προκύπτει [34].

Συνηθέστερος τρόπος λειοτρίβησης είναι η λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο. Αρχικά γίνεται ξηρή λειοτρίβηση και όσο το μέγεθος των τεμαχιδίων μειώνεται ακολουθείται υγρή λειοτρίβηση. Συνήθως το κατώτερο όριο μεγέθους κόκκων από

την υγρή λειοτρίβηση είναι 2μμ. Περισσότερο αποτελεσματική λειοτρίβηση γίνεται σε εξελιγμένους σφαιρόμυλους δονητικής ή πλανητικής κίνησης ή με τα πολύ υψηλής ενέργειας τριβεία (agitation mill).

Η υγρή λειοτρίβηση γίνεται με την παρασκευή αιωρημάτων της σκόνης. Συνήθως προστίθεται και κάποιος διασπορέας. Στη φάση αυτή είναι δυνατόν να προστεθούν και λοιπά άλλα πρόσθετα που ενδεχομένως να χρειάζονται στις επόμενες φάσεις, όπως για παράδειγμα στη φάση της πυροσυσσωμάτωσης.

Τέλος, στον τομέα των προηγμένων κεραμικών, μια μέθοδος που συναντάται τα τελευταία χρόνια για τη δημιουργία υψηλής καθαρότητας κόνεων είναι η σύνθεσή τους σε μοριακό επίπεδο με τη μέθοδο της διάλυσης – ζελατινοποίησης [34].

#### 1.4.3. Ψευδο-κοκκοποίηση.

Ψευδο-κοκκοποίηση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας οι αρχικοί κόκκοι του υλικού συσσωματώνονται σε ψευδοκόκκους επιθυμητού σχήματος και μεγέθους. Η φάση αυτή προηγείται της φάσης της μορφοποίησης (π.χ. συμπίεση, εξώθηση) και είναι σημαντική γιατί ως αποτέλεσμα έχει να βελτιώνεται η ρεολογία της κεραμικής σκόνης, ώστε αυτή να μπορεί να χρησιμοποιηθεί καλύτερα στη διαδικασία της μορφοποίησης. Επίσης, κατά τη διαδικασία αυτή μειώνονται σημαντικά οι απώλειες σε λεπτά κλάσματα σκόνης, καθώς επίσης είναι δυνατόν να βελτιωθούν και ιδιότητες που σχετίζονται με τις αλληλοσυνδέσεις των κόκκων (π.χ. η θερμική αγωγιμότητα) [34].

Η συνένωση των κόκκων γίνεται με τη βοήθεια των ηλεκτροστατικών δυνάμεων Van der Waals, δυνάμεις που αναπτύσσονται ούτως ή άλλως μεταξύ των μικρού μεγέθους κόκκων της σκόνης. Η ενίσχυση των δυνάμεων αυτών γίνεται με την προσθήκη ειδικών οργανικών συνδετικών ενώσεων (binders). Χρησιμοποιούνται τεχνικές που στηρίζονται στην ανάδευση, τη συμπίεση, ενώ πιο διαδεδομένη και σημαντική είναι η ψευδο-κοκκοποίηση με ξήρανση δια ψεκασμού (spray drying) [37].

Κατά την τεχνική αυτή αιώρημα της σκόνης διοχετεύεται με πίεση μέσα από ένα ακροφύσιο σε ένα θάλαμο με θερμό αέρα. Η σκόνη από την υγρή κατάσταση του αιωρήματος μεταβαίνει στην ξηρή κατάσταση. Τα τεμαχίδια της σκόνης που βρίσκονται σε κάθε ένα μικρό σταγονίδιο του ψεκασμένου αιωρήματος, και καθώς το σταγονίδιο ξηραίνεται, εξαναγκάζονται να ενωθούν και να δημιουργήσουν απότομα

ένα ψευδο-κόκκο. Στη συνέχεια γίνεται διαχωρισμός των ψευδο-κόκκων της ξηρής σκόνης και απομάκρυνσή τους από τον ξηραντήρα.

#### 1.4.4. Μέθοδοι μορφοποίησης.

Η επιλογή της μεθόδου μορφοποίησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το μέγεθος και το σχήμα του τελικού προϊόντος, οι ιδιότητές του, η ζητούμενη εφαρμογή, και φυσικά το κόστος. Οι μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 1.2).

Πίνακας 1.2. Μέθοδοι μορφοποίησης των κεραμικών, κατηγορίες [37].

Μέθοδοι μορφοποίησης	
Ξηρές (η σκόνη είναι η κύρια φάση)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Μονοαξονική συμπίεση</li> <li>▪ Ισοστατική συμπίεση</li> <li>▪ Συμπίεση εν θερμώ (μονοαξονική και ισοστατική)</li> </ul>
Υγρές (η σκόνη είναι διεσπαρμένη μέσα σε μια υγρή φάση)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Υγρή χύτευση (slip casting)</li> <li>▪ Χύτευση σε λεπτά φύλλα (tape casting)</li> </ul>
Ημί-υγρές / πλαστικές (η σκόνη έχει δημιουργήσει μια εύπλαστη μάζα)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Εξώθηση</li> <li>▪ Χύτευση (injection moulding)</li> </ul>

Κάθε μέθοδος έχει τις δικές της απαιτήσεις όσον αφορά στα χαρακτηριστικά της σκόνης, το ποσοστό της περιεχόμενης υγρασίας, αλλά και τα προσθετικά που υποβοηθούν τη μορφοποίηση. Τα προσθετικά αυτά είναι διασπορείς, συνδέτες, λιπαντικά και πλαστικοποιητές. Στον τομέα των πορωδών κεραμικών, οι πιο διαδεδομένες τεχνικές μορφοποίησης είναι η εξώθηση και η υγρή χύτευση. Οι τεχνικές αυτές οδηγούν σε αντικείμενα με μικρότερη πυκνότητα ωμού υλικού άρα και μικρότερη πυκνότητα μετά την έψηση.

Η εξώθηση αποτελεί μάλλον την περισσότερο εφαρμοζόμενη τεχνική. Κατά τη μέθοδο αυτή η πλαστική κεραμική μάζα ωθείται με τη βοήθεια εμβόλου μέσα από ένα πλαίσιο, του οποίου η διατομή έχει γεωμετρία ανάλογη με το τελικό επιθυμητό σχήμα του κεραμικού. Για τη δημιουργία της κεραμικής μάζας απαιτείται η ύπαρξη σημαντικού ποσοστού υγρασίας και η προσθήκη στην αρχική πρώτη ύλη των

απαιτούμενων πλαστικοποιητών. Βασικότερες χρήσεις των πορωδών κεραμικών που παρασκευάζονται με εξώθηση αποτελούν οι φορείς καταλυτών, τα φίλτρα, οι μεμβράνες και τα κελιά καυσίμων [34].

Σχετικά με την κοκκομετρία των κόνεων, κόνεις που παρουσιάζουν στενή κοκκομετρική κατανομή απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας για την παρασκευή εύπλαστης μάζας, ενώ το αντίθετο συμβαίνει σε κόνεις με ευρεία κατανομή [34]. Η επιλογή του είδους και της ποσότητας συνδετών, διασπορέων και πλαστικοποιητών είναι τέτοια, ώστε να διασφαλίζεται η μορφοποίηση της κεραμικής μάζας διαμέσου της μήτρας και η διατήρηση του σχήματός της κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης, καθώς επίσης και στα επόμενα στάδια της ξήρανσης και της έψησης.

Όσον αφορά στα αιωρήματα των κόνεων που παρασκευάζονται είτε για υγρή χύτευση είτε για ξήρανση διά ψεκασμού, αυτά πρέπει επίσης να έχουν ορισμένες ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές ανάλογα με τη διεργασία για την οποία προορίζεται το αιώρημα, και είναι οι ακόλουθες [37]:

- Το ιξώδες του πολφού και η συμπεριφορά του σε συνάρτηση με την επιβολή μιας διατμητικής τάσης και σε συνάρτηση με το χρόνο.
- Η σταθερότητα του πολφού, δηλαδή η ικανότητά του να διατηρεί τα σωματίδια της σκόνης σε αιώρηση για μεγάλο χρονικό διάστημα τέτοιο ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η εργασία για την οποία προορίζεται.
- Η περιεκτικότητα του πολφού σε στερεά. Επιδιώκεται οι πολφοί να έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά και ταυτόχρονα μικρό ιξώδες γιατί με αυτόν τον τρόπο μειώνεται το κόστος ξήρανσης.

Η τάση να παρασκευάζονται πολφοί με μεγάλη περιεκτικότητα σε στερεά δημιουργεί ένα καίριο πρόβλημα. Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν την τάση να κροκιδώνονται και να καταβυθίζονται με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του πολφού. Για να μην αποσταθεροποιούνται οι πολφοί προστίθενται στο αιώρημα οι λεγόμενοι διασπορείς ή σταθεροποιητές, οι οποίοι διακρίνονται σε τρείς κατηγορίες ανάλογα με το μηχανισμό δράσης τους.

Κατά τον ηλεκτροστατικό μηχανισμό, ο διασπορέας προσροφάται στην επιφάνεια των σωματιδίων, τα φορτίζει ομώνυμα και έτσι παύουν να έλκονται. Κατά τον στερεοχημικό μηχανισμό ο διασπορέα δημιουργεί ένα προστατευτικό φίλμ γύρω

από τα σωματίδια το οποίο εμποδίζει τη συσσωμάτωσή τους. Τέλος, υπάρχει και ο συνδυασμός των μηχανισμών αυτών.

Ο διασπορέας χρησιμοποιείται σε μικρές ποσότητες μέσα στον πολφό. Πρέπει να είναι ευδιάλυτος σε αυτόν, να έχει μέγιστη προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, να προσδίδει ελάχιστο ιξώδες ακόμα και για μεγάλες περιεκτικότητες και να εξασφαλίζει ελάχιστα ποσοστά καταβύθισης [37].

#### 1.4.5. Έψηση και πυροσυσσωμάτωση.

Η διαδικασία της έψησης είναι ένα από τα τελικά στάδια στην παραγωγή των κεραμικών. Είναι όμως και πολύ μεγάλης σημασίας. Το αδύνατο μηχανικά υλικό το οποίο έχει μορφοποιηθεί με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν μετατρέπεται σε ένα δυνατό και ανθεκτικό προϊόν. Η έψηση συντελεί στη δημιουργία του τελικού προϊόντος και στη διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων του που το καθιστούν κατάλληλο για χρήση στις διάφορες εφαρμογές.

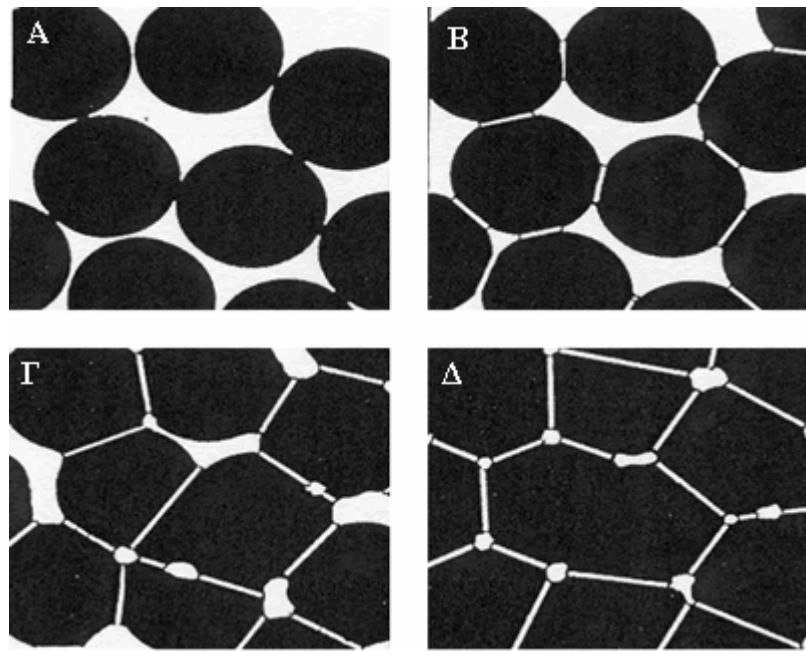
Κατά την έψηση πραγματοποιούνται διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες, όπως για παράδειγμα θερμικές διασπάσεις και μετασχηματισμοί φάσεων. Ορυκτολογικά πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση και μεγέθυνση των κρυσταλλιτών καθώς και πυροσυσσωμάτωση (π.χ. α-χαλαζίας προς β-χαλαζία). Η πυροσυσσωμάτωση είναι και το τελικό επιδιωκόμενο αποτέλεσμα, αυτό που οδηγεί στην ανάπτυξη όλων των σημαντικών και επιδιωκόμενων ιδιοτήτων του κεραμικού [20].

Ανάλογα με τα συστατικά του κεραμικού οι μεταβολές πραγματοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες κάθε φορά. Είναι ουσιώδες να είναι γνωστή η συμπεριφορά του εκάστοτε κεραμικού για να βελτιστοποιούνται οι συνθήκες έψησης. Τρόποι ελέγχου των μεταβολών και εντοπισμού των θερμοκρασιακών περιοχών που πραγματοποιούνται αλλαγές στη μάζα του κεραμικού αποτελούν η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η διαστολομετρία. Με τις πρώτες δυο μεθόδους προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται απώλεια βάρους (χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμοί) του κεραμικού κατά την έψηση. Στη βιβλιογραφία έχουν γίνει αναφορές όσον αφορά στις θερμοκρασίες που πραγματοποιούνται συγκεκριμένες αντιδράσεις, όμως λόγω διάφορων παραγόντων πολλές φορές υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι ακόλουθοι [37]:

- Ο ρυθμός της θέρμανσης
- Η γεωμετρία του υποδοχέα του δείγματος
- Ο τύπος του κλιβάνου
- Η αρχική πυκνότητα του δείγματος
- Η κοκκομετρία του δείγματος
- Οι περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της έψησης

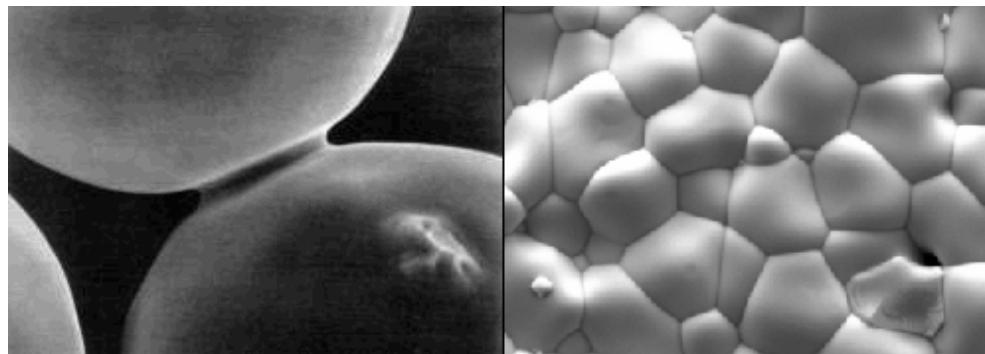
Η ωθούσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση είναι η ταπείνωση της ελεύθερης ενθαλπίας, η οποία πραγματοποιείται με την ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας των κόκκων, πρακτικά με την ελάττωση της ελεύθερης επιφάνειάς τους [23]. Η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται σε 3 κύρια στάδιο. Στο πρώτο στάδιο δημιουργούνται «λαιμοί» μεταξύ των κόκκων της σκόνης. Τυπικά η πυκνότητα της σκόνης κυμαίνεται μεταξύ 50 και 60%. Στο δεύτερο στάδιο, καθώς το φαινόμενο προχωρά επέρχεται συρρίκνωση του όγκου, αλλά και δημιουργία νέων επαφών μεταξύ των κόκκων με αποτέλεσμα να υπάρχει ανισοτροπία στο βαθμό πυροσυσσωμάτωσης. Αναπτύσσεται μια δομή συνεχούς στερεού και διασυνδεδεμένων κόκκων. Ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης μειώνεται. Στο τρίτο στάδιο οι πόροι απομονώνονται τελείως και η πυκνότητα κυμαίνεται από 70 - 90%. Οι κρυσταλλίτες μεγεθύνονται και οι πόροι αποκτούν σφαιρική μορφή (φυσαλίδες μέσα στη μάζα του στερεού).

Οι δομικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά την εξέλιξη του φαινομένου, εξαρτώνται από διάφορους μηχανισμούς μεταφοράς και η πλειονότητά τους είναι διαδικασίες διάχυσης [34]. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η πρόοδος του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης (σχήμα 1.2) [8].



Σχήμα 1.2. Η πρόοδος του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης. (Α) κόκκοι της κεραμικής σκόνης (πρωταρχική ανάπτυξη των δεσμών μεταξύ τους), (Β) αρχικό στάδιο (ελάττωση του όγκου των πόρων – σχηματισμός «λαιμών»), (Γ) σχηματισμός των ορίων των κόκκων στη διεπαφή αυτών (ενδιάμεσο στάδιο) και (Δ) τελικό στάδιο όπου οι πόροι σφαιροποιούνται [8].

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται δύο απεικονίσεις από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (σχήμα 1.3) [40].



Σχήμα 1.3. Ανάπτυξη «λαιμού» μεταξύ δύο κόκκων στο αρχικό στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (αριστερά) και πλήρης ανάπτυξη του μεγέθους των κρυσταλλιτών (εμφανή τα όρια των κόκκων – ελαττωμένο πορώδες) (δεξιά) [40].

Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ των πόρων και των ορίων των κόκκων μπορεί να έχει τις εξής μορφές [37]:

- Οι πόροι μπορούν να καθυστερήσουν τη μεγέθυνση των κρυστάλλων
- Οι πόροι σύρονται από την κίνηση των ορίων των κόκκων κατά τη διάρκεια της μεγέθυνσης των κρυστάλλων (παραμένουν στο εξωτερικό των κόκκων – intergranular pores)
- Τα όρια των κόκκων απομακρύνονται από τους πόρους αφήνοντάς τους στο εσωτερικό τους (εισέρχονται στο εσωτερικό των πόρων – intragranular pores)

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί όσον αφορά στην πυροσυσσωμάτωση ότι αυτή διακρίνεται σε τρείς κατηγορίες ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των πρώτων υλών του κεραμικού. Έτσι υπάρχει η πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση (όλα τα συστατικά του μείγματος χωρίς παρουσία νερού, καθώς επίσης δεν παράγεται κάποιο υγρό συστατικό – solid state sintering), η πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης (κατά τη διαδικασία παράγεται κάποια ιξώδης υγρή φάση, τήγμα, εξού και η πυροσυσσωμάτωση αυτή λέγεται και υαλοποίηση – liquid phase sintering) και η πυροσυσσωμάτωση μέσω ενός αντιδρώντος υγρού (παράγεται κάποιο υγρό που αντιδρά με την εναπομείνασα στερεή φάση του συστήματος) [37].

Αναφορικά με τις τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης, αυτές διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες [37]:

- Απλή πυροσυσσωμάτωση
- Πυροσυσσωμάτωση υπό πίεση (Hot Pressing)
- Πυροσυσσωμάτωση υπό ισοστατική πίεση (Hot Isostatic Pressing – HIP)
- Χημική Σύνδεση (Reaction bonding)

#### 1.4.5.1. Πυροσυσσωμάτωση και πορώδη κεραμικά.

Συγκεκριμένα για τα πορώδη κεραμικά πραγματοποιείται συνήθως πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση. Προϊόντα που παρασκευάζονται με τέτοιου τύπου πυροσυσσωμάτωση είναι υποστρώματα μεμβρανών, φορείς καταλυτών κ.α. [34]. Οι παράγοντες που επιδρούν στη δημιουργία πορώδους δομής χωρίζονται σε δύο κατηγορίες και είναι οι ακόλουθοι (πίνακας 1.3):

Πίνακας 1.3. Παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση και τη μικροδομή [34].

Αρχική πρώτη ύλη	Κόνεις: σχήμα, μέγεθος, κατανομή, συσσωμάτωση Χημεία κόνεως: σύσταση, καθαρότητα, ομοιογένεια
Συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης	Θερμοκρασία, χρόνος, πίεση, ατμόσφαιρα, ρυθμός έψησης

Η παρουσία λεπτόκοκκων κόνεων οδηγεί σε λεπτόκοκκα υλικά με υψηλή πυκνότητα και μικρότερο πορώδες. Η πυροσυσσωμάτωση χονδρόκοκκων κόνεων συμβάλει στη δημιουργία δομών με υψηλό πορώδες. Σημαντική στη δημιουργία πορώδους δομής είναι και η παράμετρος της κοκκομετρική κατανομής. Η πυροσυσσωμάτωση λεπτόκοκκων κόνεων με στενή κατανομή οδηγεί στη δημιουργία πυκνών δομών με σημαντικές μηχανικές ιδιότητες. Πρόσφατες μελέτες κάνουν χρήση μιγμάτων κόνεων που παρουσιάζουν δίκορφη κατανομή μεγέθους, στοχεύοντας στην παραγωγή κεραμικών με υψηλή πυκνότητα και ενισχυμένες ιδιότητες. Για την παρασκευή πορωδών κεραμικών, ένας απλός κανόνας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί βάσει των αποτελεσμάτων των ερευνητών αλλά και της θεωρίας της πυροσυσσωμάτωσης, είναι ότι απαιτείται στενή κατανομή αποτελούμενη κυρίως από χονδρόκοκκα σωματίδια, είτε δίκορφη κατανομή αποτελούμενη επίσης από μεγάλο ποσοστό χονδρόκοκκων σωματιδίων [34].

Αναφορικά για το χρόνο και τη θερμοκρασία έψησης, κατά κανόνα όσο ανξάνεται η θερμοκρασία έψησης η δομή γίνεται πυκνότερη καθώς οι πόροι συρρικνώνονται άρα και το πορώδες μειώνεται. Όσον αφορά το χρόνο πυροσυσσωμάτωσης, φαίνεται ότι μεγαλύτεροι χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης συντελούν στην αύξηση της πυκνότητας της τελικής δομής άρα σε μείωση του πορώδους.

Η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί ίσως το πιο κρίσιμο στάδιο της παρασκευής των πορωδών κεραμικών καθώς αυτό καθορίζει τις τελικές ιδιότητες των υλικών. Έχει αναλυθεί σε μεγάλο βαθμό στη βιβλιογραφία ενώ πολλές είναι και οι τρέχουσες ερευνητικές δραστηριότητες επί του φαινομένου.

#### 1.4.6. Τελική μορφοποίηση – Φινίρισμα.

Το στάδιο του φινιρίσματος περιλαμβάνει την τελική μηχανουργική κατεργασία ώστε το προϊόν να πάρει την τελική του μορφή. Κατά το στάδιο αυτό το

προϊόν λαμβάνει τις τελικές γεωμετρικές του διαστάσεις. Στα πορώδη κεραμικά και στα προηγμένα κεραμικά γενικότερα οι διαστάσεις αυτές πρέπει να είναι διαμορφωμένες με μεγάλη ακρίβεια.

Πέραν από τις διαστάσεις, το στάδιο αυτό περιλαμβάνει και την κατεργασία της επιφάνειας, όπου ανάλογα με τις απαιτήσεις μπορεί να πρέπει να είναι λεία ή τραχιά. Επιπλέον κατεργασίες αποτελούν τα τρυπήματα και η δημιουργία σπειρωμάτων. Τέλος, στο στάδιο αυτό περιλαμβάνονται και οι διεργασίες επικάλυψης των κεραμικών.

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### Κεραμικά Φίλτρα/Μεμβράνες

#### 2.1. Εισαγωγή

Τα πορώδη κεραμικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία των κεραμικών υλικών με αλματώδη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στον τομέα της διήθησης, σαν φίλτρα για την διήθηση αερίων και υγρών, ως μεμβράνες και φορείς καταλυτών. Ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή και για την κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερη λειτουργία τους απαιτείται μια συγκριμένη πορώδης δομή η οποία πρέπει να είναι απολύτως ελεγχόμενη από τον κατασκευαστή του κεραμικού. Για παράδειγμα, οι κεραμικοί φορείς στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων πρέπει να διαθέτουν ένα πορώδες της τάξης του 30% περίπου και ένα μέσο μέγεθος πόρων 3-10μμ. Ένα φίλτρο ή μια μεμβράνη μικροδιήθησης πρέπει να έχει πορώδες μεγαλύτερο από 30% και μέγεθος πόρων ανάλογα με τη χρήση (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση) (πίνακας 2.1). Παράλληλα, τα πορώδη κεραμικά πρέπει να παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα κατακράτησης σωματιδίων, αυξημένες μηχανικές αντοχές, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και μεγάλη διάρκεια ζωής [34].

Πίνακας 2.1. Κατηγορίες κεραμικών μεμβρανών [16].

Τύπος	Μέγεθος πόρων (nm)	Μηχανισμός	Εφαρμογές
Macroporous	>50	Sieving	Ultrafiltration, microfiltration
Mesoporous	2-50	Knudsen diffusion	Ultrafiltration, nanofiltration, gas separation
Microporous	<2	Micropore diffusion	Gas separation
Dense	-	diffusion	Gas separation, reaction

Αναγνωρίζοντας τις πολλαπλές δυνατότητες αξιοποίησης των πορωδών κεραμικών γίνεται κατανοητό ότι οι προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν είναι ποικίλες. Ο τομέας των πορωδών κεραμικών είναι σε συνεχή ερευνητική εξέλιξη και η βιβλιογραφία εστιάζεται στη μελέτη των συνθηκών παρασκευής, στη βελτίωση των τελικών ιδιοτήτων, στην ανάπτυξη νέων υλικών, στην εξάλειψη των διαφόρων

αδυναμιών που προκύπτουν από τη χρήση τους, όπως η ευθραυστότητα, το υψηλό κόστος παρασκευής, στην εύρεση νέων μεθόδων παρασκευής ή την απλοποίηση των υπαρχόντων.

Η παρασκευή ενός πορώδους κεραμικού αποτελεί μια διαδικασία που επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, όπως οι ιδιότητες των αρχικών υλικών, οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης, η μέθοδος και οι συνθήκες παρασκευής. Γίνεται σαφές από τα παραπάνω ότι η μελέτη παρασκευής πορωδών δομών επιβάλλει τον ακριβή έλεγχο των παραμέτρων που αναφέρθηκαν σε όλα τα στάδια παρασκευής των κεραμικών. Από τη σωστή επιλογή της αρχικής πρώτης ύλης και των χαρακτηριστικών της ιδιοτήτων, μέχρι την επιλογή του τρόπου μορφοποίησης και των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης.

Τα πορώδη κεραμικά διαχωρίζονται στα κεραμικά φίλτρα και στις κεραμικές μεμβράνες. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή για κάθε μια από τις παραπάνω κατηγορίες.

## 2.2. Κεραμικά φίλτρα – κεραμικοί αφροί.

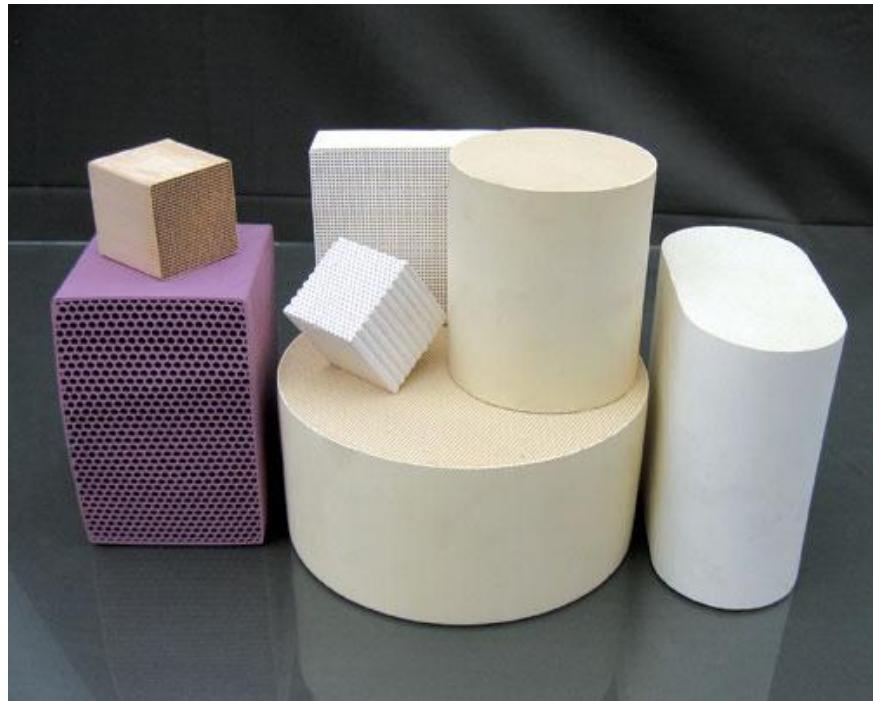
Τα κεραμικά φίλτρα είναι πορώδεις δομές, οι οποίες χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό σωματιδίων. Παρασκευάζονται με τη μέθοδο της εξώθησης που ακολουθείται από ξήρανση και πυροσυσσωμάτωση. Βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία ως παγίδες αιθάλης, ως συστήματα απομάκρυνσης σωματιδίων από θερμά απαέρια, καθώς και για κατακράτηση σωματιδίων από υγρά απόβλητα.

Οι κεραμικοί αφροί είναι και αυτοί πορώδεις δομές με μεγαλύτερο πορώδες από τα κεραμικά φίλτρα. Βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές, όπως στη μεταλλουργία (διήθηση τηγμάτων μετάλλων και κραμάτων), στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην πετροχημική βιομηχανία (παγίδες αιθάλης, υποστρώματα για καταλύτες). Πιο συγκεκριμένα απαντώνται οι παρακάτω τύποι κεραμικών φίλτρων και κεραμικών αφρών.

### 2.2.1. Φίλτρα κυψελοειδούς δομής (honeycombs).

Όπως φαίνεται και από την ονομασία τους, τα φίλτρα αποτελούνται από μια ενιαία μονολιθική μάζα με μια κυψελοειδή δομή (εικόνα 2.1, 2.2). Κατασκευάζονται

σε ποικίλα μεγέθη και σχήματα (παραλληλόγραμμα, κύλινδροι, επιμήκη στοιχεία ελλειπτικής διατομής), με τετραγωνικές, κυκλικές ή τριγωνικές διατομές οπών και με διάφορες διαμέτρους οπών.



Εικόνα 2.1. Κεραμικά φίλτρα κυψελοειδούς δομής διαφόρων γεωμετρικών χαρακτηριστικών της εταιρίας Ningbo TianYi Chemical Industrial.



Εικόνα 2.2. Κεραμικό φίλτρο κυψελοειδούς δομής από κορδιερίτη της εταιρίας SentroTech.

Αναλόγως της χρήσης του φίλτρου κυψελοειδούς δομής, τα «κανάλια» ροής μπορεί να είναι είτε διαμπερή είτε όχι. Όταν τα κανάλια δεν είναι διαμπερή, τα αιωρούμενα σωματίδια παγιδεύονται στα κανάλια του ρεύματος εισόδου, ενώ από τα κανάλια του ρεύματος εξόδου εξέρχεται καθαρό το ρευστό. Παράδειγμα τέτοιας χρήσης αποτελούν οι παγίδες αιθάλης, όπου τα σωματίδια της αιθάλης παγιδεύονται στους πόρους του κεραμικού, ενώ το αέριο διέρχεται [37].

Όταν τα κανάλια είναι διαμπερή, τα πορώδη αυτά κεραμικά στοιχεία δεν λειτουργούν ως φίλτρα. Αντίθετα, χρησιμοποιούνται κυρίως σε άλλες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα στη μεταλλουργία ως εναλλάκτες θερμότητας με σκοπό την ελάττωση των απωλειών θερμότητας/ανάκτηση ενέργειας αξιοποιώντας την υψηλή θερμοχωρητικότητά τους. Σε άλλες περιπτώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς μικροοργανισμών σε βιολογικούς αντιδραστήρες.

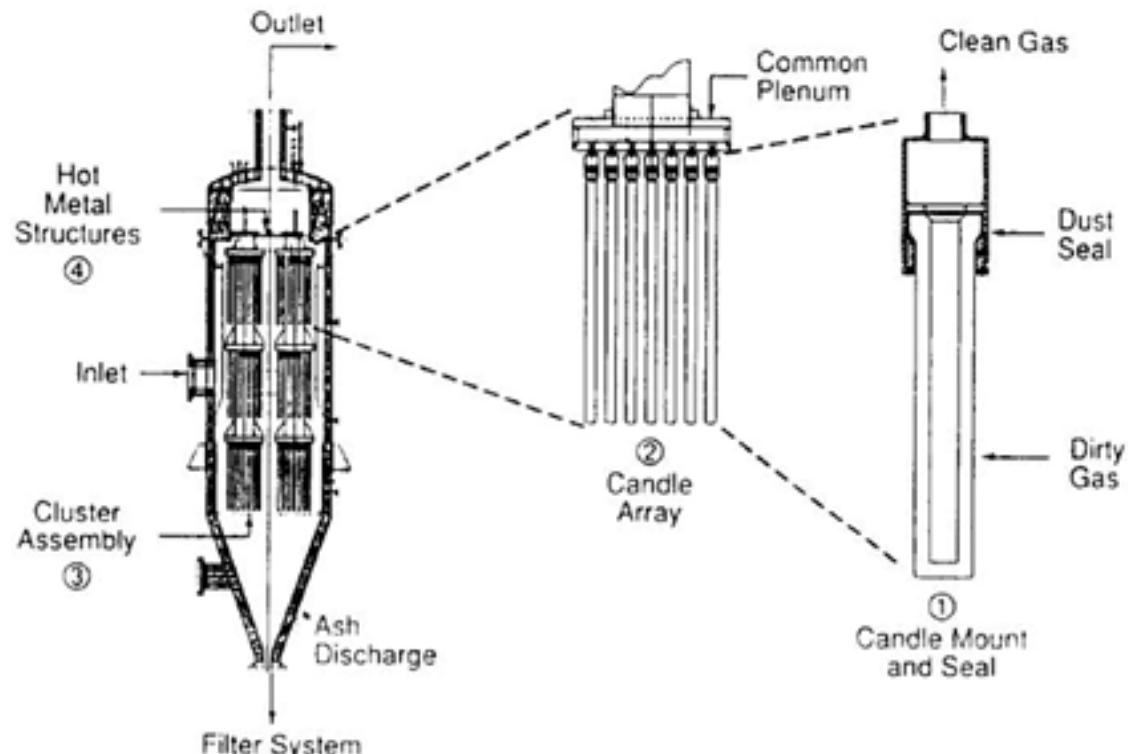
### 2.2.2. Candle filters.

Μια διαφορετική σχεδίαση φίλτρων είναι τα λεγόμενα candle filters, τα οποία λαμβάνουν το όνομα αυτό επειδή ομοιάζουν με κεριά (εικόνα 2.3). Τα φίλτρα αυτά είναι συστοιχίες πορωδών κεραμικών σωλήνων κλειστών στο ένα άκρο οι οποίοι είτε κρέμονται είτε εδράζονται σε ειδική βάση, ενώ εσωκλείονται μέσα σε ειδικούς θαλάμους.



Εικόνα 2.3. Συστοιχία φίλτρων candle filters και ειδικός θάλαμος τοποθέτησης.

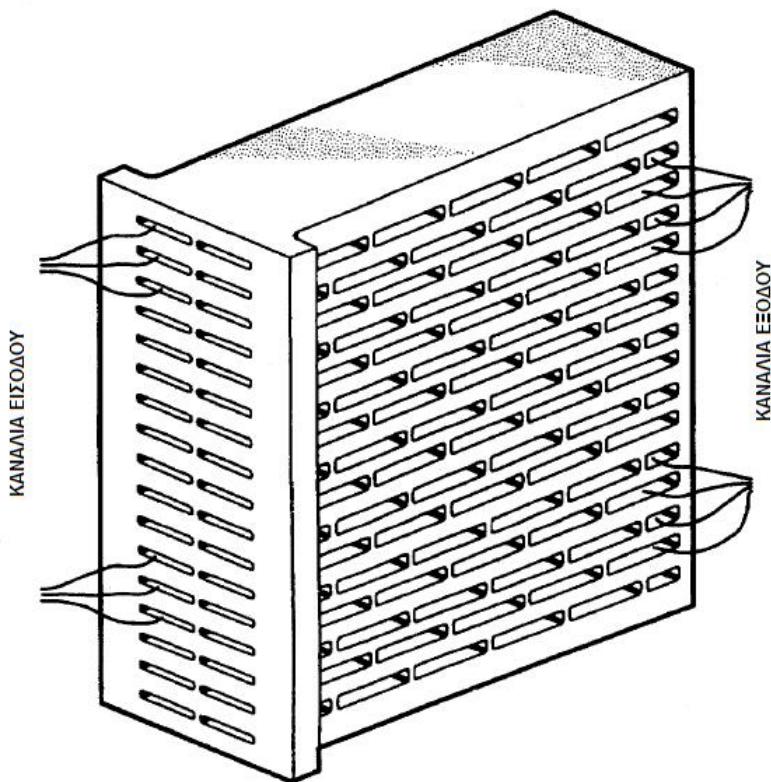
Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιούνται αρκετά χρόνια και κυρίως για τον καθαρισμό θερμών αερίων. Το αέριο διέρχεται κατόπιν άσκησης πίεσης μέσα από το πορώδες τοίχωμα του κεραμικού, ενώ τα σωματίδια παγιδεύονται. Τα φίλτρα μπορούν να λειτουργήσουν μέχρι θερμοκρασία της τάξης των  $1100^{\circ}\text{C}$ , έχουν ικανότητα κατακράτησης υπέρλεπτων τεμαχιδίων με μέγεθος κάτω του ενός μμ και υψηλή μηχανική αντοχή (πίεση αερίων μέχρι 35 atm) [37]. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται σκαρίφημα ενός τέτοιου φίλτρου (σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1. Διάγραμμα φίλτρου candle filter.

### 2.2.3. Cross-flow filters.

Τα φίλτρα cross-flow είναι μια άλλη μορφή κυψελωτών φίλτρων με τη μόνη διαφορά ότι τα φίλτρα αυτά είναι διασταυρούμενης ροής. Αποτελούνται από διαδοχικά επίπεδα στρώματα, τα οποία περιέχουν παράλληλα κανάλια ροής κλειστά στο ένα άκρο, και τοποθετούνται κάθετα μεταξύ τους. Με την προσθήκη μιας κατάλληλης συγκολλητικής ουσίας και επακόλουθη πύρωση δημιουργείται μια μονολιθική δομή. Έχουν γίνει προσπάθειες ακόμα και για την κατασκευή τέτοιων φίλτρων εξαρχής ως μια μονολιθική δομή (σχήμα 2.2) [14].



Σχήμα 2.2. Σχηματική παράσταση ενός cross-flow φίλτρου κατασκευασμένου απευθείας ως μια μονολιθική δομή [14].

Η ανάπτυξη τέτοιων φίλτρων έχει εφαρμοστεί πιλοτικά σε καύση σε ρευστοστερεές κλίνες και σε αεριοποίηση άνθρακα, καθώς και σε απομάκρυνση σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας από αέρια που προορίζονται για στροβιλοκινητήρες. Το κύριο πρόβλημα που έχει παρατηρηθεί είναι η αποκόλληση των στρωμάτων (delamination), πρόβλημα που αντιμετωπίζεται με την ανάπτυξη καλύτερων τεχνικών κατασκευής ή, όπως προαναφέρθηκε, με την ανάπτυξη τεχνολογίας απευθείας παραγωγής μονολιθικής δομής.

#### 2.2.4. Κεραμικοί αφροί.

Οι κεραμικοί αφροί αποτελούν στοιχεία με πολύ μεγάλο πορώδες (έως και μεγαλύτερο του 90%). Μπορούν να κατασκευαστούν από διάφορα κεραμικά υλικά και ο τρόπος κατασκευής γίνεται με εμποτισμό μιας αφρώδους πλαστικής μήτρας με τον πολτό της κεραμικής κόνεως και στη συνέχεια ξήρανση και έψηση. Τέτοια κεραμικά στοιχεία φαίνονται στην ακόλουθη εικόνα (εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4. Κεραμικοί αφροί με διάφορα μεγέθη πόρων και σε διάφορα σχήματα [41].

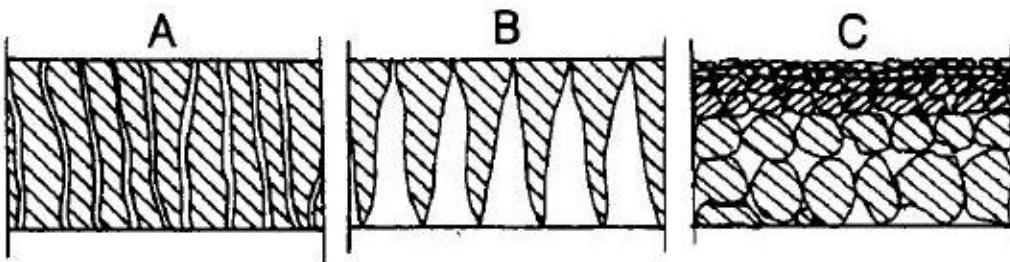
Το πλεονέκτημα των συγκεκριμένων φύλτρων είναι ότι παρά το μεγάλο μέγεθος πόρων ( $200\text{-}1500\mu\text{m}$ ) μπορούν και κατακρατούν με υψηλό ποσοστό μάλιστα (90-95%) τεμαχίδια πολύ μικρότερου μεγέθους ( $20\text{-}25\mu\text{m}$ ), και μικρότερα τεμαχίδια (μέχρι  $5\mu\text{m}$ ) σε μικρότερο ποσοστό [37].

### 2.3. Κεραμικές μεμβράνες.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των κεραμικών μεμβρανών είναι η διαπερατότητα και ο δείκτης διαχωρισμού. Αυτά καθορίζουν τους δείκτες απόδοσής τους. Οι παράμετροι αυτές επηρεάζονται από το μέγεθος των πόρων, το πάχος του μέσου και την ειδική επιφάνεια της μεμβράνης. Στις συμπαγούς δομής μεμβράνες (dense) τα φαινόμενα είναι περισσότερο πολύπλοκα [16]. Οι κεραμικές μεμβράνες διακρίνονται σε [35]:

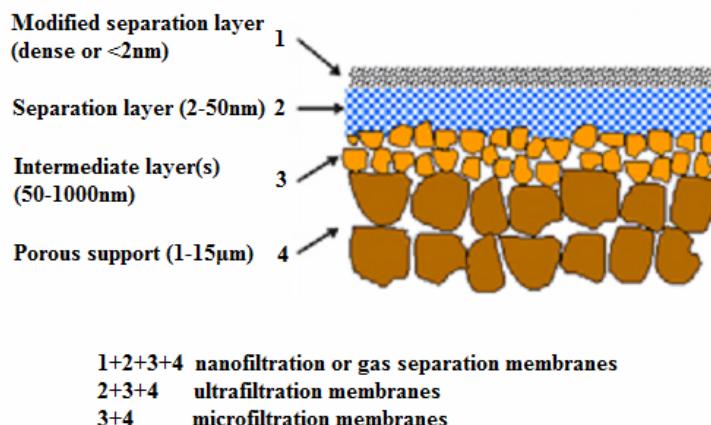
- Συμμετρικές, αυτόνομες μεμβράνες με ομοιόμορφη δομή και μεγάλο πάχος
- Ασύμμετρες μεμβράνες που στηρίζονται πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα ενός ή περισσότερων στρωμάτων

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δύο κατηγορίες κεραμικών μεμβρανών (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3. Συμμετρικές μεμβράνες ομοιόμορφων ευθυτενών κυλινδρικών πόρων (A) και ανομοιόμορφων κωνικών πόρων (B). Ασύμμετρες κεραμικές μεμβράνες (C) [3].

Όσον αφορά στις ασύμμετρες κεραμικές μεμβράνες, αυτές γενικά έχουν ένα υπόστρωμα μηχανικής υποστήριξης, το οποίο έχει μεγάλο πορώδες (macroporous), ένα ή δύο ενδιάμεσα στρώματα με μέσο πορώδες (mesoporous) και ένα στρώμα επικάλυψης με μικρό πορώδες (microporous) [3] (σχήμα 2.4). Παρασκευάζονται σταδιακά, ξεκινώντας από το στρώμα υποστήριξης, το οποίο παρασκευάζεται πρώτο, ακολουθούν το ή τα ενδιάμεσα στρώματα και τελευταίο παρασκευάζεται το στρώμα διαχωρισμού.



Σχήμα 2.4. Σχηματική απεικόνιση μιας σύνθετης μεμβράνης. Στρώματα και χρήσεις.

Από πλευράς υλικών κατασκευής οι κεραμικές μεμβράνες κυρίως παρασκευάζονται από οξείδια του Al, Si, Ti και Zr, με το Ti και Si να είναι σταθερότερα των Al και Zr. Σε πιο σπάνιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ως βασικά στοιχεία τα Sn και Hf. Φυσικά μια κεραμική μεμβράνη μπορεί να παρασκευαστεί και

ως μίγμα των παραπάνω οξειδίων [42]. Όσον αφορά στο μέγεθος των πόρων οι κεραμικές μεμβράνες διακρίνονται σε μακροπορώδεις, μεσοπορώδεις, μικροπορώδεις και πυκνές μεμβράνες [35].

Οι Μακροπορώδεις κεραμικές μεμβράνες έχουν μέγεθος πόρων μεταξύ 0.1–1 μμ και πορώδες 40-60%. Παρασκευάζονται με την τεχνική dip coating ή με την τεχνική tape casting. Ακολουθεί ξήρανση και έψηση.

Οι Μεσοπορώδεις κεραμικές μεμβράνες έχουν πάχος 2-10 μμ πάνω σε υπόστρωμα βαθμού πορώδους, μέγεθος πόρων μεταξύ 2–100 nm και πορώδες 40-50%. Παρασκευάζονται με dip-coating σε διάλυμα σωματιδίων 10-50 nm. Ακολουθεί ξήρανση και έψηση.

Οι Μικροπορώδεις κεραμικές μεμβράνες έχουν πάχος της τάξης του 1 μμ πάνω σε υπόστρωμα βαθμού πορώδους με μέγεθος πόρων μικρότερο του 1nm, παρασκευάζονται με dip coating όπως και οι μεσοπορώδεις μεμβράνες [35].

Οι κεραμικές μεμβράνες λόγω κατασκευής και υλικών χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντοχή σε πίεση. Είναι ικανές να λειτουργούν υπό υψηλές πιέσεις, μέχρι 10bar (145psi) και σε ακραίες συνθήκες pH (0-14) [42]. Στα επόμενα υποκεφάλαια συνοψίζονται οι κύριοι τύποι κεραμικών μεμβρανών σε σχέση με τα γεωμετρικά και τεχνικά χαρακτηριστικά τους.

### 2.3.1. Μονολιθικές κεραμικές μεμβράνες.

Σε αντίθεση με τα cross-flow φίλτρα, οι μεμβράνες διασταυρούμενης ροής παρασκευάζονται ως επιμήκη στοιχεία τα οποία φέρουν κανάλια ροής που είναι ανοικτά και στα δύο άκρα τους. Λόγω διαφοράς πίεσης ένα κλάσμα του ρευστού διέρχεται μέσα από τα τοιχώματα του κεραμικού και αποτελεί το διήθημα, ενώ το υπόλοιπο διάλυμα εξέρχεται ως συμπύκνωμα (αυξημένη συγκέντρωση στα στοιχεία που απομακρύνονται) [42]. Γενικότερα, αν και οι μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απομάκρυνση σωματιδίων 2-10μμ κυρίως χρησιμοποιούνται στην περιοχή της μικρο-διήθησης (microfiltration 0,02-2μμ) και στην περιοχή της υπερ-διήθησης (ultrafiltration 0,001-0,02μμ) [37].

Τα κεραμικά φίλτρα τοποθετούνται συνήθως μέσα σε κατάλληλα μεταλλικά στοιχεία (μεμβρανοθήκες) τα οποία σφραγίζονται και ενσωματώνουν άκρα για την εισροή, την εκροή και την απομάκρυνση του διηθήματος. Στις εικόνες που ακολουθούν (Εικόνα 2.5 έως 2.8) φαίνονται επιμήκη κεραμικά φίλτρα διαφόρων

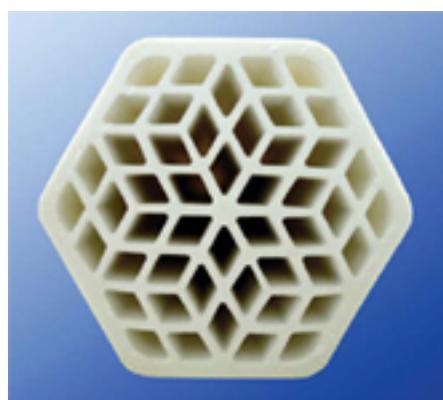
τύπων καθώς και τα προαναφερθέντα μεταλλικά στοιχεία. Τέλος, στην εικόνα 2.9 φαίνεται μια διάταξη κεραμικών φίλτρων.



Εικόνα 2.5. Επιμήκεις κεραμικές μεμβράνες κυκλικής διατομής, μονών και πολλαπλών καναλιών [38].



Εικόνα 2.6. Επιμήκεις κεραμικές μεμβράνες εξαγωνικής διατομής με κανάλια κυκλικής διατομής [44].



Εικόνα 2.7. Επίμηκες στοιχείο κεραμικής μεμβράνης εξαγωνικής διατομής με ειδικό σχήμα διατομής και ειδική κατανομή των καναλιών ροής [45].



Εικόνα 2.8. Κεραμική μεμβράνη μέσα στο κατάλληλο ατσάλινο στουχείο της εταιρίας CeraMem (CeraMem stainless steel housing).



Εικόνα 2.9. Συστοιχία κεραμικών φίλτρων για υπερ-διήθηση (Ultrafiltration) [43].

### 2.3.2. Ινώδεις κεραμικές μεμβράνες.

Μια διαφορετική προσέγγιση στις κεραμικές μεμβράνες είναι η χρήση κεραμικών ινών έναντι μιας ενιαίας μονολιθικής δομής, όπως αυτής περιγράφηκε παραπάνω. Παράδειγμα αποτελούν οι μεμβράνες InoCer της εταιρίας Hyflux Membranes (Εικόνα 2.10), οι οποίες αποτελούνται από πολλές παράλληλες κεραμικές ίνες (hollow fibers) ανοιχτές και στα δύο άκρα και οι οποίες τοποθετούνται μέσα σε κατάλληλο μεταλλικό περίβλημα (housing).

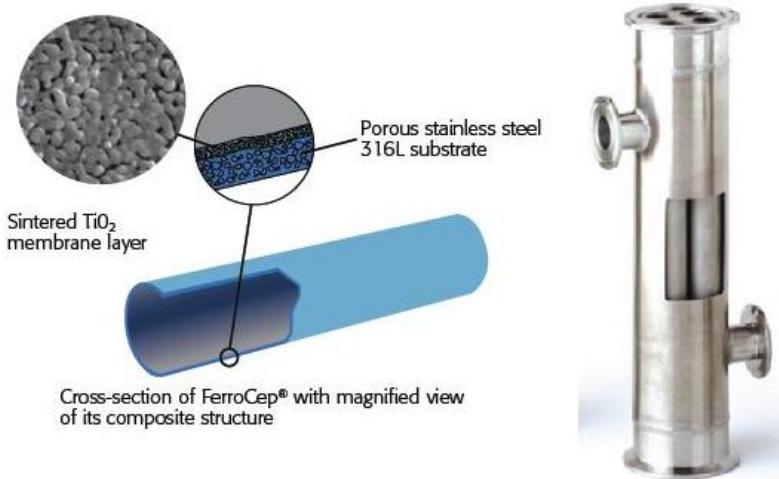


Εικόνα 2.10. Μεμβράνες κενών κεραμικών ινών της εταιρίας Hyflux.

Οι προαναφερθείσες μεμβράνες παρουσιάζουν μικρότερο ρυθμό στη δημιουργία του fouling (στόμωμα), φαινομένου που αυξάνει με το χρόνο σε όλες τις μεμβράνες και παρεμποδίζει τη ροή [34]. Επίσης, οι ινώδης μεμβράνες έχουν μικρότερο κόστος συντήρησης [39].

### 2.3.3. Υβριδικές κεραμικές μεμβράνες.

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μεμβράνες που δεν αποτελούνται αποκλειστικά από κεραμικό υλικό, αλλά είναι συνδυασμός ανόργανων και οργανικών τμημάτων ή κεραμικών υλικών και μεταλλικών τμημάτων. Παράδειγμα αποτελεί η μεμβράνη FerroCer της εταιρίας Hyflux, η οποία είναι μεμβράνη με πορώδες υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα με επένδυση διοξειδίου του τιτανίου (sintered TiO<sub>2</sub>) ως στρώμα διαχωρισμού. Η δομή μια τέτοιας μεμβράνης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Σχηματική απεικόνιση της δομής της υβριδικής μεμβράνης FerroCep και εικόνα ενός στοιχείου που φέρει τέσσερις μεμβράνες.

#### 2.4. Σύγκριση κεραμικών – συνθετικών μεμβρανών.

Η επιστήμη και η τεχνολογία των ανόργανων (κεραμικών) μεμβρανών αποτελεί ένα καινούριο πεδίο στις διεργασίες διαχωρισμού, στις οποίες μέχρι πρόσφατα κυριαρχούσαν οι συνθετικές μεμβράνες. Η ανάπτυξη συνθετικών ασύμμετρων μεμβρανών είχε ήδη ξεκινήσει από τη δεκαετία του '50 ενώ χρειάστηκαν περίπου 20-25 χρόνια για να επιτευχθούν μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές. Σε αντίθεση με τις συνθετικές μεμβράνες, οι ανόργανες αναπτύχθηκαν την δεκαετία του '80, ενώ το πρώτο διεθνές συνέδριο ανόργανων μεμβρανών έγινε μόλις το 1989 στο Montpellier της Γαλλίας [3].

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του '90 στις διεργασίες διαχωρισμού χρησιμοποιούνταν κυρίως (όσον αφορά στα υγρά) ή αποκλειστικά (όσον αφορά στα αέρια) οι συνθετικές μεμβράνες. Τα ιδιαίτερα όμως χαρακτηριστικά των κεραμικών μεμβρανών προκαλούν το ενδιαφέρον για εφαρμογή των μεμβρανών αυτών σε τομείς που μέχρι σήμερα χρησιμοποιούνταν οι συνθετικές μεμβράνες. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει μια γενικότερη σύγκριση των δύο διαφορετικών τύπων μεμβρανών.

Οι κεραμικές μεμβράνες λόγω υλικών και τρόπου κατασκευής (πυροσυσσωμάτωση) παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση από ισχυρά οξέα/βάσεις σε σχέση με της συνθετικές, καθώς επίσης είναι περισσότερο ανθεκτικές και σταθερές σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C σε σχέση με τις

συνθετικές [3]. Πέραν της διάβρωσης λόγω οξέων/βάσεων, λαμβάνει χώρα και βιολογική αποδόμηση των συνθετικών μεμβρανών, φαινόμενο περιορισμένο κατά πολύ στις κεραμικές μεμβράνες [25]. Ακόμη, η αντίσταση στην ανάπτυξη του φαινομένου του fouling είναι μεγαλύτερη στις κεραμικές μεμβράνες σε σχέση με τις συνθετικές [17].

Η μικροδομή των ανόργανων μεμβρανών είναι ιδιαίτερα σταθερή ενάντια σε θλιπτικές τάσεις, γεγονός που σημαίνει ότι οι μεμβράνες αυτές μπορούν να αντέξουν μεγάλες διαφορές πίεσης χωρίς να συμπιεστούν. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα των κεραμικών μεμβρανών έναντι των συνθετικών. Σε σταθερές συνθήκες λειτουργίας οι κεραμικές παρουσίασαν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής [3].

Οι συνθετικές μεμβράνες παρουσιάζουν όμως το πλεονέκτημα να είναι εύκαμπτες. Έχουν πολύ μεγάλο λόγο επιφάνειας μεμβράνης/όγκο μεμβράνης, περίπου 1000 φορές μεγαλύτερο σε σχέση με τις κεραμικές, διότι επιτρέπεται η κατασκευή στοιχείων με σπειροειδή περιέλιξη (spiral wound), τεχνολογία που δεν είναι δυνατό να εφαρμοστεί στις κεραμικές μεμβράνες. Εντούτοις, για πολλές εφαρμογές, οι κεραμικές μεμβράνες μπορούν να παρασκευαστούν με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν πολύ μεγαλύτερη διαπερατότητα σε σχέση με τις συνθετικές, καταλήγοντας να χρειάζεται περίπου ο ίδιος όγκος μεμβράνης για δεδομένο όγκο προϊόντος (διηθήματος) [3]. Ακόμη, οι συνθετικές μεμβράνες είναι πιο ευέλικτες όσον αφορά σε ζητήματα διατάξεων και εξαρτημάτων (membrane configuration, module types) [17].

Τέλος, μια ακόμη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο τύπων μεμβρανών είναι το κόστος παραγωγής. Οι κεραμικές μεμβράνες έχουν περίπου 20 φορές μεγαλύτερο κόστος παραγωγής ανά επιφάνεια από τις συνθετικές μεμβράνες [17]. Αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι δεν είναι πρέπων να γίνεται σύγκριση του κόστους παραγωγής ανά επιφάνεια, αλλά του συνολικού κόστους (capital cost, operating cost). Στη σύγκριση μεταξύ συνθετικών/κεραμικών μεμβρανών το κόστος παραγωγής των κεραμικών μεμβρανών πρέπει να ελαττωθεί κατά έναν εμπειρικό συντελεστή περίπου 3 (ή και μεγαλύτερο για μια ολοκληρωμένη εγκατάσταση). Παρόλα αυτά το κόστος ενός συστήματος κεραμικών μεμβρανών θα είναι πάντα μεγαλύτερο από ένα σύστημα με συνθετικές μεμβράνες [3].

## 2.5. Εφαρμογές κεραμικών μεμβρανών.

Οι εφαρμογές των κεραμικών μεμβρανών είναι πράγματι πολυάριθμες. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.2) θα γίνει συνοπτικά μια αναφορά των κυριότερων εφαρμογών των κεραμικών μεμβρανών κατηγοριοποιημένων ανά τεχνολογικό τομέα.

Πίνακας 2.2. Εφαρμογές των κεραμικών μεμβρανών ανά τεχνολογικό τομέα [3, 17, 33].

Τεχνολογικός Τομέας	Εφαρμογή
Χημική Βιομηχανία	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ ανάκτηση διαλυτών</li> <li>▪ ανάκτηση χρωστικών ουσιών, υδροξειδίων και καταλυτών</li> <li>▪ συμπύκνωση latex</li> <li>▪ διαχωρισμός νερού/υδρογονανθράκων</li> <li>▪ κατεργασία των απορροών από την κατεργασία του πετρελαίου</li> <li>▪ καθάρισμα υδροχλωρικού οξέως</li> </ul>
Τρόφιμα και ποτά	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ απομάκρυνση βακτηριδίων από το γάλα, τα γαλακτοκομικά και τις παιδικές τροφές</li> <li>▪ συμπύκνωση των πρωτεΐνων του γάλακτος</li> <li>▪ ανάκτηση μπύρας από τη μαγιά</li> <li>▪ συμπύκνωση χυμών</li> <li>▪ καθαρισμός των ποτών και των χυμών</li> <li>▪ απομάκρυνση βακτηριδίων ή/και σιδήρου κατά την παραγωγή πόσιμου νερού</li> <li>▪ καθαρισμός του ξυδιού</li> <li>▪ καθαρισμός ή/και συμπύκνωση ζελατίνης και αραβικής κόμης</li> <li>▪ συμπύκνωση πρωτεΐνων</li> <li>▪ καθαρισμός ζάχαρης και γλυκαντικών ουσιών</li> <li>▪ ανάκτηση χρησιμοποιημένου λαδιού μαγειρέματος</li> </ul>
Πυρηνική βιομηχανία	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ συμπύκνωση ραδιενεργού ίλνος της πυρηνικής βιομηχανίας</li> <li>▪ απορρύπανση/εξουδετέρωση της ραδιενεργού μόλυνσης από τα νερά έκπλυνσης της πυρηνικής βιομηχανίας</li> </ul>
Υγρές και αέριες απορροές	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών</li> <li>▪ απομάκρυνση μικροοργανισμών/επεξεργασία εκροών στην επεξεργασία λυμάτων</li> <li>▪ επεξεργασία υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες</li> <li>▪ ανακύκλωση βιομηχανικού νερού που χρησιμοποιείται για πλύσεις</li> <li>▪ απομάκρυνση τοξικών/ανεπιθύμητων ιόντων από υγρά απόβλητα (βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα)</li> <li>▪ Επεξεργασία απορροών σε εγκαταστάσεις μηδενικών απορριμμάτων (zero-waste)</li> </ul>
Φαρμακευτικά/υγεία/καλλυντικά	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ ανακύκλωση βιομάζας</li> <li>▪ απομάκρυνση πρωτεΐνων από τα αντιβιοτικά</li> <li>▪ καθαρισμός των διαλυμάτων βιταμινών και ενζύμων</li> <li>▪ παραγωγή υψηλής καθαρότητας νερού για φαρμακευτική χρήση</li> <li>▪ ανάκτηση πλάσματος</li> <li>▪ αιμοκάθαρση</li> <li>▪ αποχρωματισμός/διαύγαση των αρωμάτων</li> <li>▪ διαχωρισμός στη διαδικασία παραγωγής λιποσωμάτων</li> </ul>
Μεταλλουργία και μεταλλευτική	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ διαχωρισμός ελαίου – νερού</li> <li>▪ συγκράτηση ιπτάμενης τέφρας από καύση λιγνίτη</li> <li>▪ αποθείωση απαερίων</li> <li>▪ καθαρισμός απορριμμάτων αλουμίνιας από την επεξεργασία κεραμικών</li> <li>▪ ανάκτηση ηλεκτροβαφών</li> </ul>

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### Περιβάλλον και Διεργασίες Διαχωρισμού

#### 3.1. Εισαγωγή.

Ο όρος επικίνδυνα απόβλητα είναι δύσκολο να προσδιοριστεί επακριβώς. Προσπάθεια απόδοσης του όρου έχει γίνει από διάφορους φορείς και υπηρεσίες (U.S.EPA – Environmental Protection Agency, U.S.RCRA - Resource Conservation and Recovery Act), καθώς και από την ευρωπαϊκή ένωση (EHWL – European Hazardous Waste List) και τα Ηνωμένα Έθνη. Οι ορισμοί και οι λίστες των επικίνδυνων αποβλήτων ολοένα και ενημερώνονται σύμφωνα και με την τρέχουσα επιστημονική έρευνα περί αυτών.

Γενικότερα η άποψη που επικρατεί στην επιστημονική κοινότητα είναι ότι το πρόβλημα είναι θέμα ποσοτικής και όχι ποιοτικής διάκρισης. Όλες οι ουσίες (οι χημικές ενώσεις, τα συστατικά) μπορούν να μεταβληθούν σε τοξικές/επικίνδυνες, εάν υπερβούν κάποια όρια συγκεντρώσεων. Ο Μηχανικός Περιβάλλοντος οφείλει να γνωρίζει το κατώφλι της συγκέντρωσης, στο οποίο οι διάφορες ουσίες είναι επιβλαβείς, σε ποια μορφή και με ποια σταθερότητα. Επιπλέον πρέπει να είναι γνωστή η φέρουσα περιβαλλοντική χωρητικότητα του συστήματος (environmental capacity), καθώς και οι συγκεντρώσεις των εκάστοτε ρύπων στο υπόστρωμα (background concentrations).

Υπάρχει και η περίπτωση ορισμένες ουσίες στην αρχική τους κατάσταση να ανήκουν στην κατηγορία των αδρανών, μη επικίνδυνων, ουσιών και να μετατρέπονται μέσω χημικής αντίδρασης, διάβρωσης και άλλων παραγόντων σε τοξικές. Παράδειγμα αποτελούν οι φαινολικές ενώσεις που περιέχει το ελαιόλαδο, οι οποίες μεταβαίνουν στην υδατική φάση των αποβλήτων κατά την επεξεργασία της ελιάς. Αρχικά ως ενώσεις είναι ωφέλιμες για την υγεία (αντιοξειδωτικές), όμως είναι δυνατόν όταν δεν απομακρυνθούν από τα απόβλητα των ελαιουργείων να μετατραπούν σε τοξικές ουσίες κατά τη διάθεση αυτών στο περιβάλλον [31].

Παρόλο που ο όρος επικίνδυνα απόβλητα είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια, σε γενικές γραμμές, εκπροσωπεί τα απόβλητα που παρουσιάζουν ορισμένες ιδιαίτερες ιδιότητες, οι οποίες τους προσδίδουν επικινδυνότητα, τόσο για τον

άνθρωπο, όσο και για το περιβάλλον γενικότερα. Οι εν λόγω ιδιότητες περιλαμβάνουν κυρίως την αναφλεξιμότητα, τη διαβρωτικότητα, την αντιδραστικότητα και την τοξικότητα [29].

Η οδηγία 96/61/EK§8 του ευρωπαϊκού συμβουλίου της 24ης Σεπτεμβρίου 1996 «σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης» τονίζει ότι ο στόχος μιας ολοκληρωμένης προσέγγισης για τον έλεγχο της ρύπανσης είναι η πρόληψη, όπου αυτό είναι εφικτό, των εκπομπών στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος, λαμβανομένης υπόψη της διαχείρισης των αποβλήτων και, όταν αυτό δεν είναι αδύνατο, η ελαχιστοποίησή τους, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολό του [28].

Πράγματι, η βέλτιστη αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι η πρόληψη, καθώς η εμπειρία αποδεικνύει πως το κόστος των μέτρων για την εκ των υστέρων αντιμετώπιση ενός περιβαλλοντικού προβλήματος με επικίνδυνα απόβλητα είναι από 10 έως 100 φορές μεγαλύτερο από αυτό της σωστής και έγκαιρης διαχείρισής τους. Πέραν του μεγάλου κόστους αντιμετώπισης ενός ήδη υπάρχοντος περιβαλλοντικού προβλήματος δημιουργούνται και κίνδυνοι έκρηξης και πυρκαγιάς, εκπομπές τοξικών και δύσοσμων αερίων και θανάτωση ολόκληρων οικοσυστημάτων, ακόμη και ανθρώπων. Η ύπαρξη κατάλληλου προγράμματος διαχείρισης και επεξεργασίας των παραγόμενων τοξικών και επικινδύνων αποβλήτων είναι αναγκαίο να προηγείται οποιωνδήποτε ενεργειών αποκατάστασης [29].

Η ορθή διαχείριση επικινδύνων αποβλήτων περιλαμβάνει την εφαρμογή μιας σειράς μέτρων, όπως για παράδειγμα της μείωσης της παραγωγής των επικινδύνων αποβλήτων με κατάλληλες τροποποιήσεις των παραγωγικών διαδικασιών των βιομηχανιών που τα παράγουν, της ανακύκλωσής τους με στόχο την ανάκτηση πολύτιμων υλικών και την ελαχιστοποίηση του όγκου τους, καθώς επίσης και της ορθής και ασφαλούς μεταφοράς και αποθήκευσής τους σε ειδικές εγκαταστάσεις, όπου θα επεξεργαστούν κατάλληλα προτού διατεθούν στο περιβάλλον. Η επεξεργασία των επικινδύνων αποβλήτων συνίσταται από τη διεξαγωγή ορισμένων ειδικών διεργασιών, με στόχο την όσον το δυνατόν μεγαλύτερη εξάλειψη των ανεπιθύμητων και επικινδύνων ιδιοτήτων τους [29].

Συγκεκριμένα στα φίλτρα και στις μεμβράνες, μια βασική διεργασία η οποία επιτελείται είναι η διήθηση.

### 3.2. Διεργασίες διαχωρισμού.

#### 3.2.1. Διήθηση.

Η απομάκρυνση στερεών σωματιδίων από ένα ρευστό, ενώ το ρευστό περνά μέσα από ένα διηθητικό μέσο όπου γίνεται κατακράτηση των στερεών, καλείται διήθηση. Στη βιομηχανία, οι διηθήσεις καταλαμβάνουν μια ευρεία κλίμακα, από απλές κατακρατήσεις στερεών έως πολύπλοκους διαχωρισμούς. Το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε στερεά κυμαίνεται από μηδαμινά έως υψηλά ποσοστά, όσον αφορά στη βιομηχανική διήθηση. Το ρευστό μπορεί να είναι υγρό ή αέριο.

Για να αυξηθεί ο ρυθμός διήθησης, η τροφοδοσία τροποποιείται αρκετές φορές, με προεπεξεργασία. Οι τρόποι προεπεξεργασίας είναι η θέρμανση, η επανακρυστάλλωση ή η προσθήκη ενός "βιοηθητικού μέσου διήθησης", όπως για παράδειγμα η κυτταρίνη [28]. Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας υλικών που πρέπει να διηθηθούν άλλα και των εξαιρετικά διαφορετικών συνθηκών επεξεργασίας, έχουν αναπτυχθεί πολλοί τύποι φίλτρων.

#### 3.2.2. Ημιπερατές μεμβράνες.

Με τις ημιπερατές μεμβράνες επιτυγχάνεται διαχωρισμός ή κλασματοποίηση συστατικών σε ένα διάλυμα. Σε κάθε τέτοια διαδικασία η ημιπερατή μεμβράνη επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη όπως μόρια, σωματίδια και μικροοργανισμούς με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, σε αντίθεση με κάποια άλλα τα οποία και απορρίπτει [28].

Οι ημιπερατές μεμβράνες λειτουργούν με δρώσα δύναμη την πίεση, τη συγκέντρωση ή ακόμα και κάποιο ηλεκτρικό πεδίο [16]. Η μεμβράνη της μικροδιήθησης, της υπερδιήθησης, της νανοδιήθησης και της αντίστροφης όσμωσης είναι τέτοιου είδους μεμβράνες.

Μεταξύ της τροφοδοσίας και του διηθήματος, παρεμβάλλεται η μεμβράνη. Προς την πλευρά της τροφοδοσίας, εμφανίζεται η φάση η οποία ονομάζεται υπόλειμμα και είναι συνήθως η φάση του συμπυκνώματος, καθώς περιέχει ότι δεν περνάει από τη μεμβράνη. Δεν υπάρχει απαραίτητη ταύτιση της φάσης του υπολείμματος με τη φάση τροφοδοσίας. Κάτι τέτοιο συμβαίνει μόνο στη μέθοδο της

κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead-end) [30]. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στην κλασσική διήθηση, κάποιες φορές στην μικροδιήθηση και σπανιότερα στη υπερδιήθηση.

Στην περίπτωση όμως της υπερδιήθησης και της νανοδιήθησης έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross-flow). Αυτή έχει ως στόχο τον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Έτσι επιτυγχάνεται η καθυστέρηση της υποβάθμισης της απόδοσης της μεμβράνης (fouling) [7].

Η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων είναι η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με μικροδιήθηση ή υπερδιήθηση αν πάρουμε σαν δεδομένο, ότι ο κύριος μηχανισμός είναι το φαινόμενο του κοσκινίσματος (sieving effect). Αυτός ο μηχανισμός διηθήσεως είναι κλασσικός, όπως στους συνηθισμένους ηθμούς. Στις μεμβράνες όμως, ο διαχωρισμός επιτελείται κύρια στην επιφάνεια κι όχι στο βάθος, όπως στους ηθμούς (φίλτρα βάθους). Η νανοδιήθηση παρουσιάζει ως μηχανισμό λειτουργίας το συνδυασμό κόσκινου, διάλυσης, διάχυσης και επαναδιάλυσης. Ενώ στην αντίστροφη όσμωση, ο διαχωρισμός οφείλεται στη διάλυση/διάχυση και επαναδιάλυση [28].

Στα φίλτρα βάθους, τα σωματίδια συλλέγονται από επιφανειακές δυνάμεις και ακινητοποιούνται στις επιφάνειες ή μέσα στα κανάλια ροής. Εκεί τα σωματίδια μειώνουν την ενεργή διάμετρο των καναλιών, άλλα συνήθως δεν φράζουν εντελώς τα κανάλια ροής. Επομένως γίνεται ο διαχωρισμός, με πρόσκρουση των σωματιδίων στη στερεή επιφάνεια, η οποία είναι τοποθετημένη μέσα στο ρεύμα της τροφοδοσίας. Γενικότερα, αλλά περισσότερο για τα αέρια, ισχύει η αρχή της πρόσκρουσης.

Στις ασύμμετρες πορώδης μεμβράνες το υγρό διαπερνά με τη βοήθεια ενός μηχανισμού διάλυσης-διάχυσης. Η επιλεκτικότητα εξαρτάται από το λόγο των διαλυτοτήτων και το λόγο των διαχυτοτήτων, οι οποίοι εξαρτώνται κατά πολύ από τη δομή της μεμβράνης και του υγρού [28]. Η διαβάθμιση της ενεργότητας ή της συγκέντρωσης στη μεμβράνη, αποτελεί κινητήρια δύναμη. Στο διάλυμα της τροφοδοσίας γίνεται κατακράτηση των διαλυμένων ουσιών με μεγάλο βάρος λόγω της διαχυτότητάς τους που είναι χαμηλή. Όταν τα μόρια έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος με τους πόρους η διάχυσή τους παρεμποδίζεται κατά πολύ (sieving effect).

Η διάχυση στα αέρια είναι περισσότερο ανεπτυγμένη απ' ότι στα υγρά, και αυτό γιατί, σε ατμοσφαιρική πίεση, οι διαχυτότητες στα υγρά είναι τέσσερις με πέντε τάξεις μεγέθους μικρότερες απ' ότι στα αέρια. Στα αέρια η μέση ελεύθερη διαδρομή

είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του μορίου. Ακόμη, η εξίσωση της διαχυτότητας εξαρτάται από τη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, και από την ποικιλία των μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα. Τα πολυμερή, τα οποία είναι αλυσίδες ατόμων και μορίων, παρεμποδίζουν την κίνηση των μορίων της διαλυμένης ουσίας που θα διαχυθεί μοριακά.

Στην *αντίστροφη όσμωση* η διάμετρος των πόρων της μεμβράνης είναι τόσο μικρή ώστε να διακρίνεται με δυσκολία με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Παράλληλα η διάμετρος των πόρων θεωρείται υποδιπλάσια σε σύγκριση με το πάχος μεμβράνης καθαρού νερού που σχηματίζεται σε μη πορώδη επιφάνεια.

Το *κόσκινο* είναι ένας μηχανισμός βάση του οποίου απορρίπτονται στην επιφάνεια τα αιωρούμενα στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση της τροφοδοσίας. Αυτό δεν συμβαίνει σε ομογενή διαλύματα αλλά μόνο σε ετερογενή. Ο διαχωρισμός βασίζεται σε διαφορές μεγέθους, σχήματος ή στην πυκνότητα. Γενικά δεν υπάρχει ακριβής διαχωρισμός ανάμεσα στη μικροδιήθηση και την υπερδιήθηση. Κατά την μικροδιήθηση η επεξεργασία αφορά αιωρήματα μικρών σωματιδίων, ενώ η υπερδιήθηση ασχολείται με διαλύματα μεγάλων μορίων.

Συμπερασματικά, ο μηχανισμός της διάλυσης διαφέρει από τη διάχυση αφού διάλυση έχομε σε δύο φάσεις. Διεξοδικότερα, διάλυση υφίσταται στο αιώρημα της τροφοδοσίας, ενώ αυτό μεταβαίνει από τη φάση του, στη φάση της μεμβράνης. Στη συνέχεια έχουμε διάχυση σε μια φάση, τη φάση της μεμβράνης. Τέλος υφίσταται επαναδιάλυση, όταν το συστατικό μεταβαίνει από τη φάση της μεμβράνης στη φάση του διηθήματος.

### 3.3. Κατηγορίες φίλτρων.

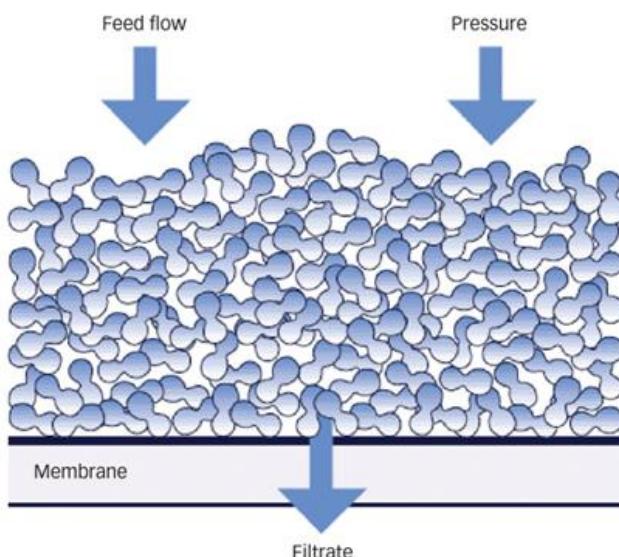
Μια βασική διάκριση στα φίλτρα γίνεται με βάση τις πιέσεις στην πλευρά του διηθητικού μέσου και του διηθήματος. Το ρευστό περνάει μέσα από ένα διηθητικό μέσο λόγω διαφοράς πίεσης. Συνεπώς υπάρχουν αυτά που λειτουργούν με πίεση μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, στην πλευρά του διηθητικού μέσου, όπου το ρευστό είναι αδιήθητο, και αυτά που λειτουργούν με ατμοσφαιρική πίεση στην προαναφερθείσα πλευρά και κενό στην πλευρά του διηθήματος. Με τη δύναμη της βαρύτητας, μπορούν να αναπτυχθούν πιέσεις μεγαλύτερες της ατμοσφαιρικής όταν αυτή ενεργεί σε μια στήλη υγρού. Ανάπτυξη πίεσης μπορεί να γίνει και με μια αντλία,

με ένα φυσητήρα ή με τη φυγόκεντρο δύναμη. Τα περισσότερα βιομηχανικά φίλτρα είναι φίλτρα πίεσης, φίλτρα κενού ή φυγοκεντρικοί διαχωριστές.

Η λειτουργία των φίλτρων μπορεί να είναι συνεχής ή ασυνεχής ανάλογα με το αν τα στερεά απομακρύνονται σταθερά ή διακοπτόμενα. Κατά τη διαδικασία λειτουργίας ενός μεγάλου μέρους του κύκλου ενός ασυνεχούς φίλτρου, η ροή του υγρού μέσω του φίλτρου είναι συνεχής, αλλά πρέπει να διακόπτεται ανά περιόδους, ούτως ώστε να επιτρέπεται η απομάκρυνση των στερεών που έχουν συσσωρευτεί. Σε ένα συνεχές φίλτρο όμως, η απομάκρυνση των στερεών και του ρευστού δεν διακόπτεται καθ' όλη τη διάρκεια που η συσκευή λειτουργεί [28].

Τα φίλτρα χωρίζονται σε τρεις κύριες κατηγορίες: τα φίλτρα πλακούντα, τα φίλτρα καθαρισμού και τα φίλτρα εγκάρσιας ροής.

Στα φίλτρα πλακούντα (Σχήμα 3.1) διαχωρίζονται σχετικά μεγάλες ποσότητες στερεών ως πλακούντας (συσσωρευμένο στερεό) κρυστάλλων ή ιλύος. Αυτά τα φίλτρα πολλές φορές περιλαμβάνουν διατάξεις που χρησιμεύουν για πλύση του πλακούντα και για να απομακρύνουν μέρος του υγρού από τα στερεά πριν την έξοδο.

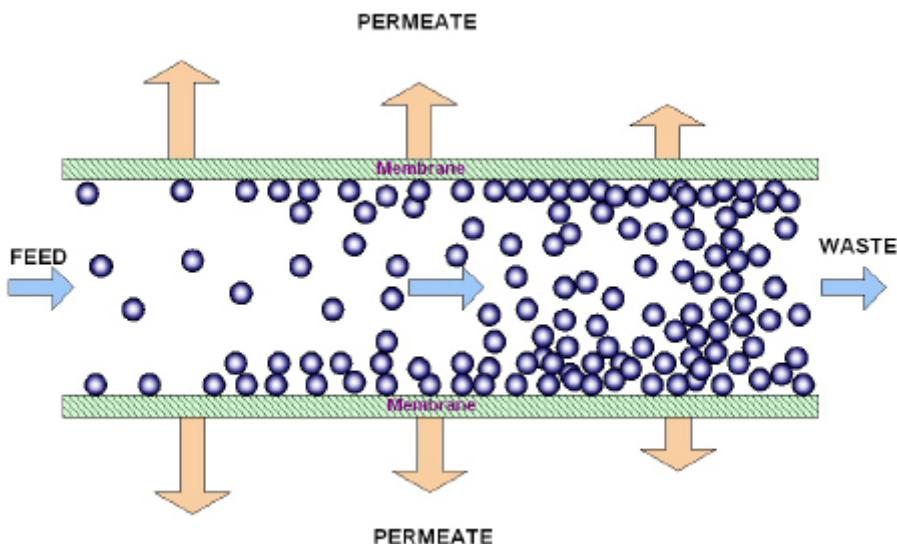


Σχήμα 3.1. Φίλτρο πλακούντα (traditional/dead-end filtration).

Στα φίλτρα καθαρισμού απομακρύνονται μικρές ποσότητες στερεών και έπειτα παράγονται καθαρά αέρια ή πολύ καθαρά υγρά. Η παγίδευση των στερεών σωματίδιων γίνεται στο διηθητικό μέσο (παγίδευση μέσα στο πορώδες του μέσου), ή στις εξωτερικές του επιφάνειες. Η διαφορά των φίλτρων καθαρισμού από τα κόσκινα,

είναι ότι οι πόροι του διηθητικού μέσου διήθησης έχουν πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από τα σωματίδια που πρόκειται να απομακρυνθούν.

Τέλος, σε ένα φίλτρο εγκάρσιας ροής, το αιώρημα της τροφοδοσίας ρέει υπό πίεση με αρκετά μεγάλη ταχύτητα μέσα από το διηθητικό μέσο (Σχήμα 3.2). Αν και πάνω στην επιφάνεια του φίλτρου μπορεί να σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα στερεών, δεν θα επιτευχθεί συσσώρευση του στρώματος λόγω της υψηλής ταχύτητας του υγρού που την εμποδίζει. Το διηθητικό μέσο μπορεί να είναι μια μεμβράνη είτε κεραμική, είτε μεταλλική ή πολυμερική με πόρους που είναι αρκετά μικροί, ώστε να μη μπορούν να περάσουν τα περισσότερα αιωρούμενα σωματίδια. Ένα μέρος του υγρού περνάει από το μέσο ως καθαρό διήθημα, αφήνοντας πίσω ένα πιο πυκνό αιώρημα. Το υπερφίλτρο, το οποίο περιέχει μια μεμβράνη με εξαιρετικά μικρά ανοίγματα, είναι μια μονάδα εγκάρσιας ροής που χρησιμοποιείται ώστε να διαχωριστούν και να συμπυκνωθούν τα κολλοειδή σωματίδια και τα μεγάλα μόρια [19].



Σχήμα 3.2. Φίλτρο εγκάρσιας ροής (cross-flow filtration).

### 3.4. Θεωρητικά στοιχεία διεργασιών διαχωρισμού.

Μια από τις σημαντικότερες διεργασίες στις εφαρμογές του Μηχανικού Περιβάλλοντος είναι η υπερδιήθηση. Η διεργασία της υπερδιήθησης υπάρχει για πάνω από 100 χρόνια, όμως έχει αποβεί σημαντικότερη κατά τα τελευταία 20 χρόνια. Βρίσκει εφαρμογή στην απομάκρυνση ουσιών με μοριακό βάρος που κυμαίνεται από 500 έως 300000. Για ουσίες με μοριακό βάρος μικρότερο από 500, η κυρίως

χρησιμοποιούμενη διεργασία είναι η αντίστροφη όσμωση [33]. Στο σημείο αυτό κρίνεται αναγκαίο να δοθούν οι βασικότεροι ορισμοί που περιγράφουν τη διεργασία της υπερδιήθησης.

Το μικρότερο μέγεθος μορίων (ή το μικρότερο μοριακό βάρος) που δεν μπορεί να διέλθει διαμέσου της μεμβράνης καλείται ελάχιστο μέγεθος διαχωρισμού (cut-off size). Στην πραγματικότητα το ελάχιστο μέγεθος διαχωρισμού δεν έχει μια τιμή, αλλά ένα εύρος μοριακών βαρών. Ακολούθως ισχύει η σχέση:

$$f = \frac{C_F - C_P}{C_F}, \text{ óπου}$$

$f$ =βαθμός διαχωρισμού (separation) ή αλλιώς το κλάσμα της διαλυμένης ουσίας που συγκρατείται από τη μεμβράνη,

$C_F$ =συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην τροφοδοσία, και

$C_P$ =συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο υπερδιήθημα.

Πέραν του όρου “διαχωρισμός” (separation) χρησιμοποιούνται με την ίδια σημασία και οι όροι “απόρριψη” (rejection) και ”κατακράτηση” (retention).

Όσον αφορά στη ροή της διαλυμένης ουσίας (solute flux) αυτή είναι ανάλογη προς τη ωθούσα δύναμη της συγκέντρωσης και υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$J_2 = \frac{D_{2M} K}{\tau} (C_W - C_P), \text{ óπου}$$

$J_2$ =η ροή της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ( $m^3 / m^2 \cdot sec$ ),

$D_{2M}$ =διαχυτότητα της διαλυμένης ουσίας μέσα στη μεμβράνη ( $m^2/s$ ),

$K$ =συντελεστής κατανομής της διαλυμένης ουσίας ανάμεσα στη μεμβράνη και στο διάλυμα,

$\tau$ =δραστικό πάχος της μεμβράνης (m),

$C_W$ =συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης στην πλευρά της υψηλής πίεσης ( $Kg/m^3$ ), και

$C_P$ =συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο υπερδιήθημα ( $Kg/m^3$ ).

Συνήθως ο όρος  $\frac{D_{2M}K}{\tau}$  υπολογίζεται ως μια παράμετρος και ονομάζεται

“παράμετρος μεταφοράς της διαλυμένης ουσίας” (solute transport parameter).

Η ροή του διαλύτη διαμέσου της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειας μεμβράνης καλείται solvent flux και είναι ανάλογη προς την ωθούσα δύναμη, δηλαδή την ασκούμενη πίεση. Ισχύει η σχέση:

$$J_1 = A(\Delta P - \Delta \Pi), \text{όπου}$$

$J_1$ =η ροή του διαλύτη ανά μονάδα επιφάνειας ( $m^3 / m^2 \cdot sec$ ),

$A$ = συντελεστής διαπερατότητας ( $m / Pa \cdot sec$ ),

$\Delta P$ = διαφορά πίεση που ασκείται (Pa), και

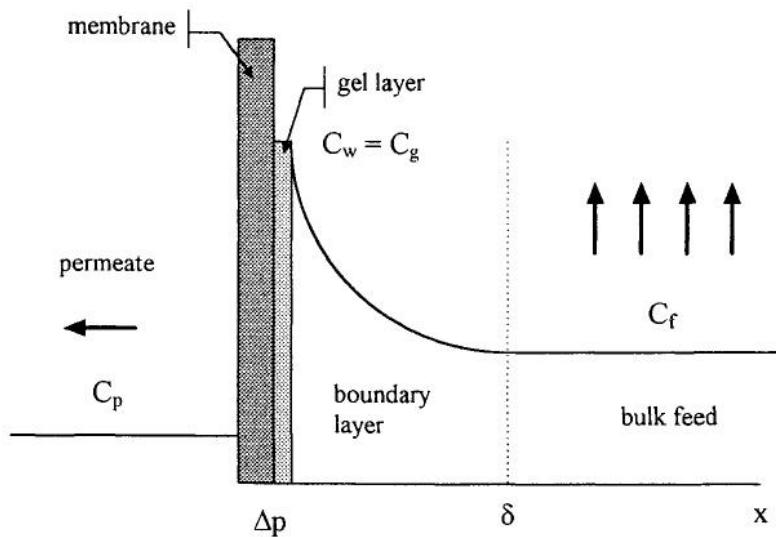
$\Delta \Pi$ =οσμωτική διαφορά πίεσης (Pa).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, επειδή οι διαλυμένες ουσίες έχουν υψηλό μοριακό βάρος, η οσμωτική διαφορά είναι πολύ μικρή και έτσι δε λαμβάνεται υπόψη. Επίσης, η παραπάνω σχέση λαμβάνει υπόψη μόνο την αντίσταση της μεμβράνης. Παρατηρείται όμως και η ύπαρξη αντίστασης για επιπλέον λόγους, οι οποίοι σχετίζονται με την πόλωση της συγκέντρωσης και τη στοιβάδα ζελατίνης.

Ως πόλωση της συγκέντρωσης νοείται η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας μέσα στον διαλύτη. Αυτό συμβαίνει στην πλευρά της μεμβράνης που έχει τη μεγαλύτερη πίεση (πλευρά τροφοδοσίας). Συγκεκριμένα, επειδή η διαλυμένη ουσία δεν διαπερνά τη μεμβράνη, η συγκέντρωσή της κοντά σε αυτή είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη συγκέντρωσή της στο ρεύμα εισόδου. Θεωρείται έτσι μια οριακή στοιβάδα πάχους 1 στην οποία η συγκέντρωση είναι  $C_w$  στην επαφή της στοιβάδας με τη μεμβράνη και  $C_f$  στο άλλο άκρο της στοιβάδας, με  $C_w > C_f$ . Πέραν της στοιβάδας η συγκέντρωση θεωρείται σταθερή και ίση με  $C_f$  [33].

Η στοιβάδα ζελατίνης προέρχεται από την εναπόθεση των διαλυμένων ουσιών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η ύπαρξη διαλυμένης ουσίας υψηλού μοριακού βάρους ή/και κολλοειδών σωματιδίων οδηγεί στη δημιουργία μιας στοιβάδας ζελατίνης πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης. Πέραν αυτής της στοιβάδας εκτείνεται η στοιβάδα πόλωσης συγκέντρωσης. Ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία πρέπει πρώτα να περάσει μέσα από τη στοιβάδα αυτή για να διέλθει από τη μεμβράνη. Η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μέσα στη στοιβάδα ζελατίνης ( $C_g$ )

διατηρείται σταθερή και είναι ίση με την οριακή τιμή σχηματισμού της. Περαιτέρω μεταφορά της διαλυμένης ουσίας συμβάλει μόνο στην αύξηση του πάχους της στοιβάδας. Στο σχήμα 3.3 φαίνεται το προφίλ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας, η στοιβάδα ζελατίνης και η πόλωση συγκέντρωσης σε σταθερή κατάσταση.



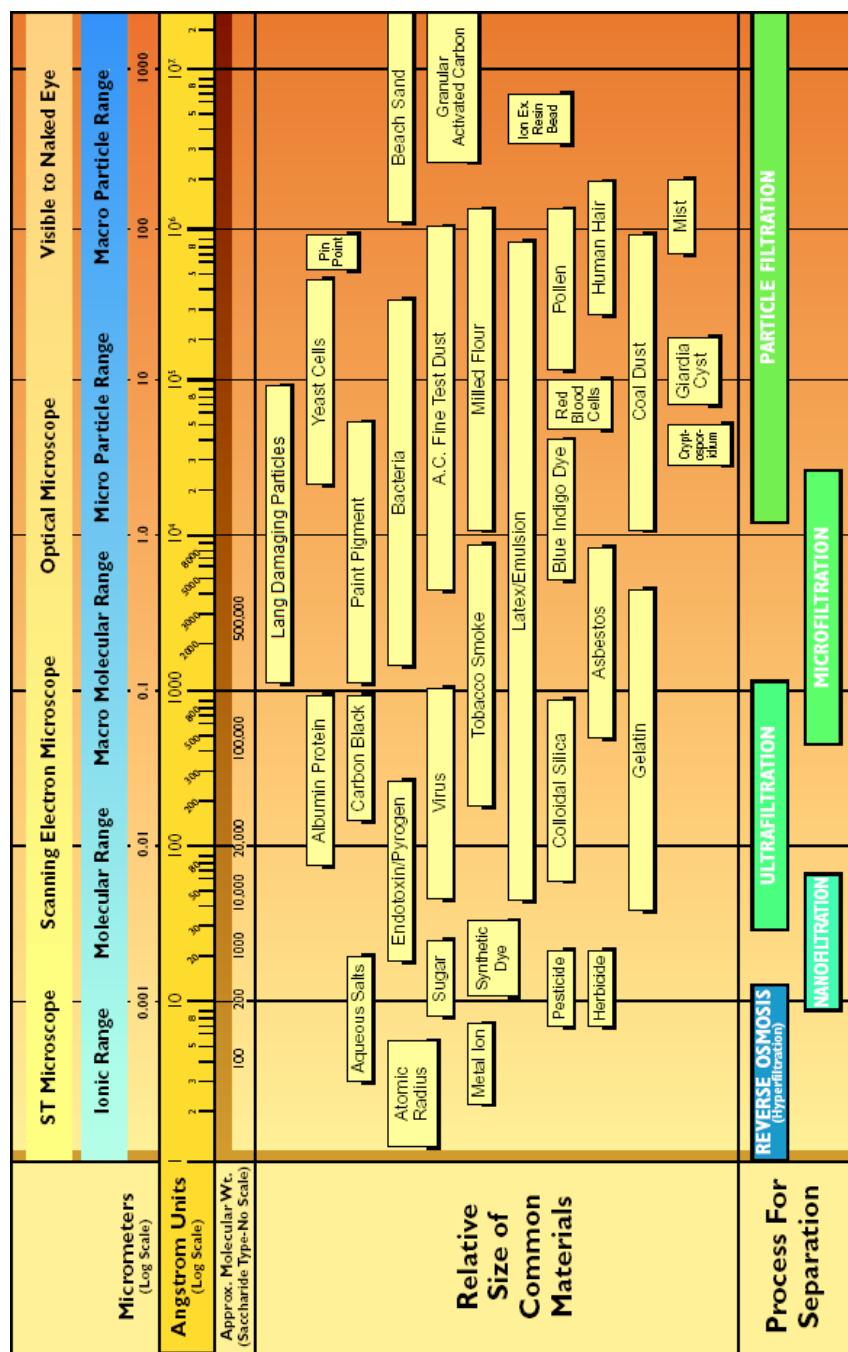
Σχήμα 3.3. Προφίλ της συγκέντρωσης διαλυμένης ουσίας, στοιβάδα ζελατίνης και πόλωση συγκέντρωσης σε σταθερή κατάσταση (steady state) [3].

Η στοιβάδα ζελατίνης επιδρά στην απόρριψη των διαλυμένων ουσιών στην περίπτωση που τα μόριά της είναι σχετικώς ακίνητα. Στην περίπτωση αυτή, αν ο σκοπός της υπερδιήθησης είναι ο διαχωρισμός δυο ή περισσότερων ουσιών, μόρια που θα πέρναγαν στο διήθημα πιθανό να μη μπορούν να διέλθουν από τη στοιβάδα ζελατίνης. Έτσι, ο διαχωρισμός των ουσιών δεν θα είναι εφικτός.

### 3.5. Πορώδη κεραμικά και περιβάλλον.

Όσο οι σύγχρονες απαιτήσεις για καθαρό περιβάλλον αυξάνουν τόσο και οι νομοθετικές ρυθμίσεις για τις εκπομπές ρύπων και σωματιδίων γίνονται αυστηρότερες. Ανεξαρτήτως αν πρόκειται για αέριους ρύπους που ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, για υγρά απόβλητα ή για στερεά επικίνδυνα στοιχεία, οι περιορισμοί είναι συνέχεια περισσότεροι. Σε πολύ μικρά χρονικά διαστήματα η ευρωπαϊκή ένωση όλο και κατεβάζει το κατώφλι επικινδυνότητας για τις βλαβερές ουσίες.

Πρόσφατες μελέτες θεωρούν τα αιωρούμενα σωματίδια τον σοβαρότερο παράγονται περιβαλλοντικής μόλυνσης στις μεγάλες πόλεις. Τα σωματίδια αυτά δεν είναι κατ' ανάγκη τοξικά, γίνονται όμως πολύ επικίνδυνα για τους πνεύμονες όταν βρίσκονται σε πολύ λεπτό διαχωρισμό λόγω της αυξημένης ειδικής τους επιφάνειας και της μεγάλης δραστικότητάς τους [37]. Στο σχήμα 3.4 φαίνεται το εύρος των μεγέθους τεμαχιδίων που είναι επιβλαβές για τον άνθρωπο ( $0,1$ – $10\mu\text{m}$ ) σε σύγκριση με το μέγεθος των τεμαχιδίων υλικών που συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται.



Χρήση κεραμικών φίλτρων σε αέρια γίνεται, όχι μόνο όσον αφορά την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, αλλά και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Αέρια για παράδειγμα που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε στροβιλοκινητήρες πρέπει να καθαριστούν από τα αιωρούμενα σωματίδια λόγω της διαβρωτικής τους δράσης στα μέρη των κινητήρων. Ακόμη, ο καθαρισμός γίνεται εν θερμώ, γεγονός που καθιστά όλα τα φίλτρα πέραν των κεραμικών (υψηλή θερμική αντοχή) ακατάλληλα για χρήση.

Τα κεραμικά φίλτρα δεν περιορίζονται μόνο σε εφαρμογές αερίων. Πολλές είναι και οι εφαρμογές φιλτραρίσματος σε υγρά. Υγρά απόβλητα, επικίνδυνα αποστραγγίσματα και γενικά κάθε είδους απομάκρυνση σωματιδίων, οργανικού φορτίου ή/και ενώσεων από ένα υγρό μέσο, είναι δυνατό να επιτευχθεί με τα κεραμικά φίλτρα και τις κεραμικές μεμβράνες. Αναλυτικότερη περιγραφή για τη χρήση κεραμικών μεμβρανών σε θέματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, που είναι και το θέμα της παρούσας εργασίας, ακολουθεί στο Κεφάλαιο 4.

## **Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>**

### **Κεραμικές Μεμβράνες και Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων**

#### **4.1. Εισαγωγή.**

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα πορώδη κεραμικά βρίσκουν εφαρμογή σε ζητήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Γενικότερα, δυνατότητα εφαρμογής έχουν τόσο τα κεραμικά φίλτρα όσο και οι κεραμικές μεμβράνες. Οι λόγοι, οι στόχοι και οι τρόποι εφαρμογής των εκάστοτε διαφορετικών πορωδών κεραμικών διαφορετικών είναι ποικίλοι. Μια πλήρης ανάπτυξη όλων των εφαρμογών για όλα τα διαφορετικά πορώδη κεραμικά θα ξέφευγε από τους σκοπούς της παρούσας εργασίας.

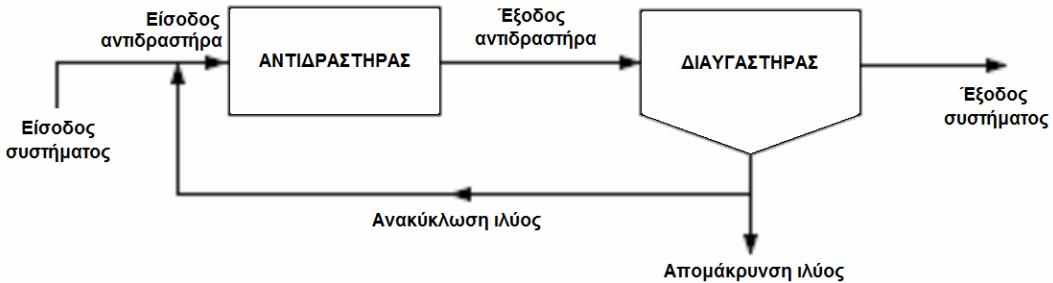
Για το λόγο που προαναφέρθηκε, στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει εκτενής αναφορά συγκεκριμένα στις κεραμικές μεμβράνες σε συνδυασμό με τους βιολογικούς αντιδραστήρες ενεργού ιλύος. Τα συστήματα βιοαντιδραστήρων – κεραμικών μεμβρανών ή αλλιώς CMBRs (ceramic membrane bio-reactors) είναι μια παραλλαγή – εξέλιξη των κλασσικών βιοαντιδραστήρων ενεργού ιλύος. Οι τελευταίοι χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια σε ζητήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, ενώ νέες τάσεις και τεχνολογίες έχουν εισάγει πιο πρόσφατα τις κεραμικές μεμβράνες στα συστήματα αυτά.

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αρχικά μια σύντομη περιγραφή των βιολογικών αντιδραστήρων ενεργού ιλύος, και ταυτόχρονα θα δοθούν οι ορολογίες και οι ορισμοί που περιγράφουν ένα τέτοιο σύστημα. Θα ακολουθήσει περιγραφή των CMBRs και θα γίνει εκτενής αναφορά στα πλέον σύγχρονα επιστημονικά και τεχνολογικά δεδομένα όσον αφορά στο συγκεκριμένο κλάδο.

#### **4.2. Βιολογικοί αντιδραστήρες ενεργού ιλύος.**

Βιοαντιδραστήρας είναι ένα σύστημα το οποίο υποστηρίζει ένα βιολογικά ενεργό περιβάλλον. Στο σύστημα αυτό πραγματοποιούνται χημικές διεργασίες λόγω της δράσης μικροοργανισμών ή λόγω βιοχημικά ενεργών ουσιών οι οποίες αποδίδονται/προέρχονται από αυτούς [18]. Σε θέματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων οι μικροοργανισμοί αυτοί αποτελούν την ενεργό ιλύ. Στο σχήμα που

ακολουθεί φαίνεται ένα σκαρίφημα ενός βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλύος (σχήμα 4.1) ενώ ακολουθεί περιγραφή των τμημάτων του.



Σχήμα 4.1. Διάγραμμα ροής συστήματος βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλύος.

Αρχικά στον αντιδραστήρα εισέρχονται τα υγρά απόβλητα (είσοδος συστήματος). Ο αντιδραστήρας είναι η δεξαμενή στην οποία συμβαίνει η αποδόμηση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων από τους μικροοργανισμούς. Το υγρό αναδεύεται με κατάλληλο αναδευτήρα για να εξασφαλίζεται ομογενές μίγμα, ενώ υπάρχουν και οι κατάλληλες πηγές αερισμού (πεπιεσμένος αέρας, μηχανικός αερισμός ή και καθαρό οξυγόνο), οι οποίες παρέχουν το απαραίτητο οξυγόνο ώστε να μπορούν να αναπτυχθούν οι μικροοργανισμοί [32]. Συνήθως υπάρχει και ένας εναλλάκτης θερμότητας για να διατηρείται η θερμοκρασία σταθερή [18].

Το μείγμα έπειτα από ένα χρόνο παραμονής (υδραυλικός χρόνος παραμονής) εξέρχεται από τον αντιδραστήρα και οδηγείται στον διαυγαστήρα. Εκεί πραγματοποιείται καθίζηση των αιωρούμενων στερεών της ενεργού ιλύος και άλλων αιωρούμενων στερεών όπως αδρανή ανόργανα στερεά και μη βιοδιασπώμενα πτητικά αιωρούμενα στερεά. Γίνεται διαχωρισμός των στερεών από την υδατική φάση του μείγματος.

Από την έξοδο του διαυγαστήρα, η οποία είναι και η έξοδος του συστήματος λαμβάνεται το επεξεργασμένο νερό, φτωχό σε αιωρούμενα στερεά και οργανικό φορτίο. Το ίζημα το οποίο ως επί το πλείστον αποτελείται από την ενεργό ιλύ, ανακυκλώνεται και αναμιγνύεται με το ρεύμα της εισόδου του συστήματος αποτελώντας ουσιαστικά το ρεύμα εισόδου του αντιδραστήρα. Η περίσσεια ιλύος από τον διαυγαστήρα απομακρύνεται και οδηγείται σε περαιτέρω επεξεργασία.

Η μέθοδος της ενεργού ιλύος χρησιμοποιείται κυρίως για την ελάττωση του BOD που οφείλεται στην ύπαρξη του άνθρακα. Είναι επίσης δυνατό να επιτευχθεί

νιτρικοποίηση, δηλαδή οξείδωση της αμμωνίας, απομάκρυνσης του φωσφόρου και βιολογική απονιτρικοποίηση [32].

Η βιοχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε έναν βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλύος απαιτούν οξυγόνο, εξ ού και η διεργασία κατατάσσεται ως αερόβια. Σε αντίθεση με την αερόβια κατεργασία υπάρχει και η αναερόβια κατεργασία, καλούμενη αναερόβια χώνευση. Στην τελευταία, οι μικροοργανισμοί δρουν σε περιβάλλον ελλειμματικό σε οξυγόνο και έτσι αναπτύσσονται με μικρούς ρυθμούς. Το οργανικό φορτίο μετατρέπεται κυρίως σε αέρια προϊόντα ( $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ ) σε ποσοστό 80-90%, ενώ μόνο ένα μικρό ποσοστό μετατρέπεται σε νέους μικροοργανισμούς.

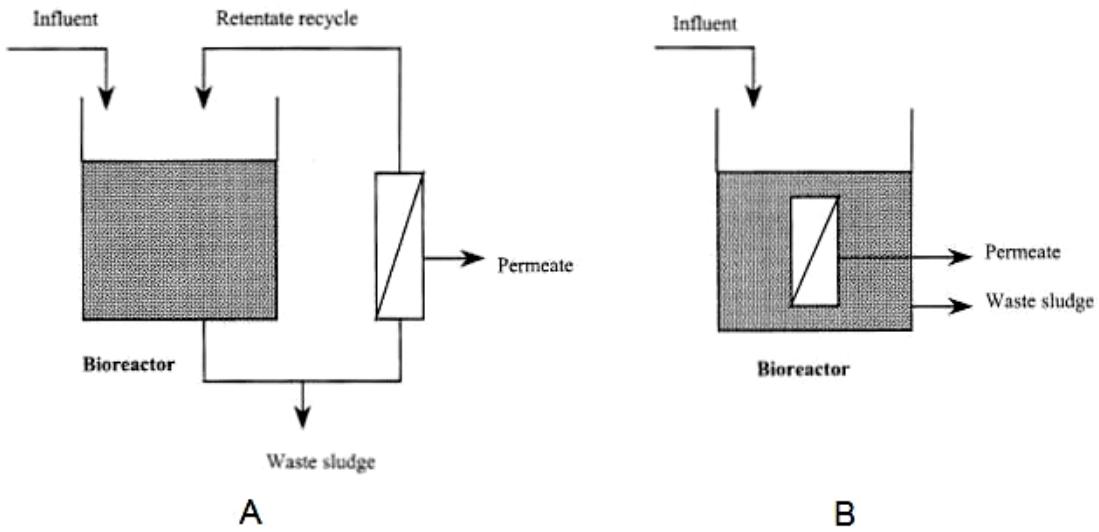
Κεραμικές μεμβράνες έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο σε αερόβιες, όσο και σε αναερόβιες επεξεργασίες. Στην παρούσα εργασία θα αναφερθούν οι εφαρμογές τους σε αερόβιους βιοαντιδραστήρες.

#### 4.3. Συστήματα βιοαντιδραστήρων – κεραμικών μεμβρανών.

Οι βιοαντιδραστήρες κεραμικών μεμβρανών (CMBRs) αποτελούν μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική σε σχέση με τους συμβατικούς βιοαντιδραστήρες ενεργού ιλύος. Απαντώνται σε δυο διαφορετικές προσεγγίσεις, παραλλαγές των κλασσικών βιοαντιδραστήρων στις οποίες συμμετέχουν κεραμικές μεμβράνες. Και στις δυο περιπτώσεις, ο διαυγαστήρας των συμβατικών βιοαντιδραστήρων απουσιάζει, και το σύστημα εξοπλίζεται με την κεραμική μεμβράνη η οποία στοχεύει στο διαχωρισμό του επεξεργασμένου νερού από τα αιωρούμενα στερεά (βιομάζα και λοιπά αιωρούμενα στερεά) [1].

Η εφαρμογή μεμβρανών, όπως και σε κάθε διεργασία μεμβρανών, θέτει περιορισμούς οι οποίοι οφείλονται στην τάση των μεμβρανών να παρουσιάζουν το φαινόμενο του fouling (στόμωμα). Το fouling αποτελεί τον γενικό όρο που περιγράφει τα φαινόμενα που είναι υπεύθυνα για την αύξηση της αντίστασης της μεμβράνης στη ροή (μείωση της διαπερατότητας) [6].

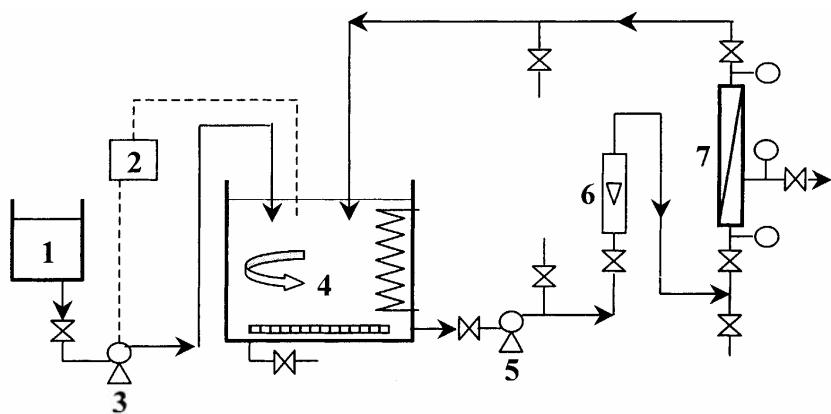
Όσον αφορά στις δυο πιθανές διατάξεις, γίνεται χρήση της μεμβράνης εσωτερικά μέσα στον βιοαντιδραστήρα (submerged CMBR) και η χρήση εξωτερικά με ρεύμα ανακυκλοφορίας (side-stream CMBR) [6]. Οι δύο αυτές διατάξεις παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα (σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2. Χρήση κεραμικής μεμβράνης (Α) εξωτερικά με ρεύμα ανακυκλοφορίας (side-stream CMBR) και (Β) εσωτερικά στον βιοαντιδραστήρα (submerged CMBR) [6].

#### 4.3.1. Εξωτερική διάταξη μεμβράνης (side-stream CMBR).

Στη διάταξη όπου η μεμβράνη βρίσκεται εξωτερικά του αντιδραστήρα το σύστημα φίλτραρίσματος λειτουργεί με μηχανισμό εγκάρσιας ροής (cross-flow filtration). Χρησιμοποιείται αντλία για την κυκλοφορία του επεξεργασμένου νερού και υπάρχει κλειστός κύκλος κυκλοφορίας. Η διάταξη λειτουργεί σε μια συνεχή φάση. Ένα τυπικό αναλυτικό διάγραμμα της διάταξης φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (σχήμα 4.3).



(1) Δεξαμενή Τροφοδοσίας (2) Ρυθμιστής Στάθμης (3) Περισταλτική Αντλία (4) Βιοαντιδραστήρας

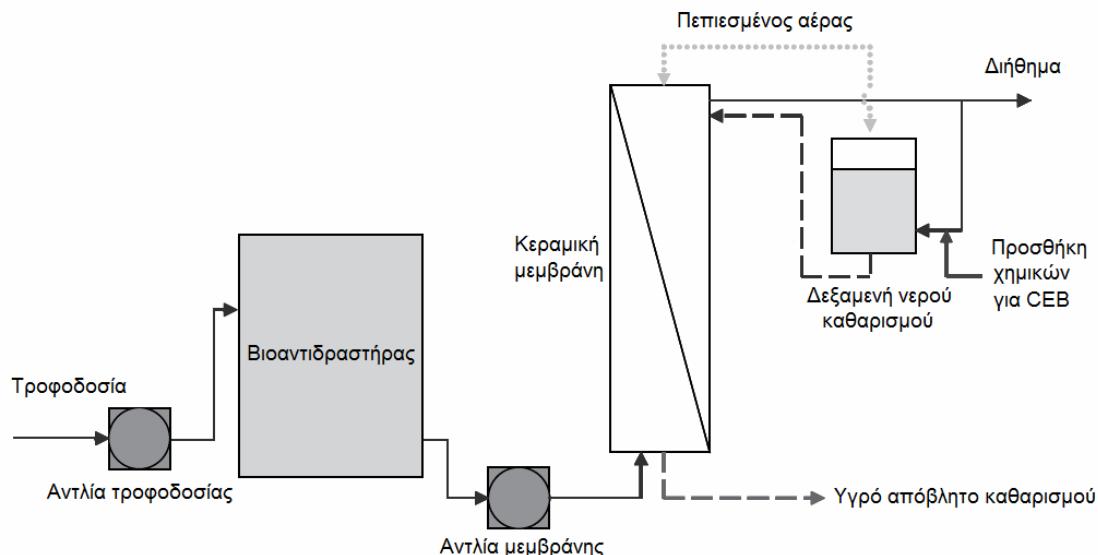
(5) Αντλία Ανακυκλοφορίας (6) Ροόμετρο (7) Κεραμική Μεμβράνη

Βαλβίδα Μανόμετρο Σύστημα αερισμού Αναδευτήρας Εναλλάκτης Θερμότητας

Σχήμα 4.3. Τυπική διάταξη CMBR με τη μεμβράνη να βρίσκεται εκτός του αντιδραστήρα [27].

Υπάρχει και η περίπτωση η μεμβράνη να λειτουργεί ως φίλτρο πλακούντα (dead-end filtration). Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει κλειστό κύκλωμα κυκλοφορίας, όλο το αντλούμενο επεξεργασμένο νερό διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη, ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα, και όταν το φαινόμενο του fouling έχει φτάσει σε ένα ορισμένο άνω όριο, γίνεται καθαρισμός της μεμβράνης με ρεύμα αντιροής. Η διάταξη συνεπώς λειτουργεί σε δύο φάσεις, φίλτραρισμα και καθαρισμός [15].

Ο καθαρισμός γίνεται με τμήμα του διηθήματος υπό μεγάλη πίεση. Τα προσκολλημένα στερεά αποκολλώνται από την επιφάνεια της μεμβράνης και ακολουθεί ρεύμα αέρα υπό πίεση το οποίο τα απομακρύνει πλήρως. Ακόμη, ο καθαρισμός μπορεί να γίνει και με υδατικό διάλυμα κατάλληλης χημικής ουσίας ώστε να είναι πιο αποδοτικός (chemically enhanced backwash) [15]. Ένα τέτοιο διάλυμα μπορεί να είναι για παράδειγμα υδατικό διάλυμα NaOH 0,1-0,5N [24]. Ένα τυπικό αναλυτικό διάγραμμα της διάταξης φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4. Διάταξη κεραμικής μεμβράνης εξωτερικά του αντιδραστήρα και σε λειτουργία dead-end.

Η χρήση κεραμικής μεμβράνης εκτός του βιοαντιδραστήρα έχει το πλεονέκτημα να πραγματοποιείται πλήρης συμπύκνωση της οργανικής ιλύος και πλήρης απολύμανση του νερού λόγω απόλυτης κατακράτησης των μικροοργανισμών. Επιπρόσθετα, γίνεται πλήρης διαχωρισμός του υδραυλικού χρόνου παραμονής και του χρόνου παραμονής της ενεργού ιλύος [25].

Η υψηλή συγκέντρωση της ενεργού ιλύος καθιστά αποτελεσματική τη χρήση των συστημάτων αυτών για επεξεργασία αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου. Ακόμη, λόγω της απώλειας του διαυγαστήρα (ογκώδης δεξαμενή) ο συνολικός όγκος του συστήματος μπορεί να μειωθεί. Ο χρόνος επαφής της ιλύος με τους οργανικούς ρυπαντές αυξάνεται σημαντικά, οδηγώντας στην απομάκρυνση ακόμα και ρυπαντών χαμηλής βιοδιασπασιμότητας. Το διήθημα είναι υψηλής καθαρότητας και ελεύθερο βακτηρίων με αποτέλεσμα να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε ποικίλες αστικές και βιομηχανικές χρήσεις [25].

Τα κύρια μειονεκτήματα των αντιδραστήρων αυτών είναι το λειτουργικό κόστος και το κόστος του εξοπλισμού καθεαυτού.

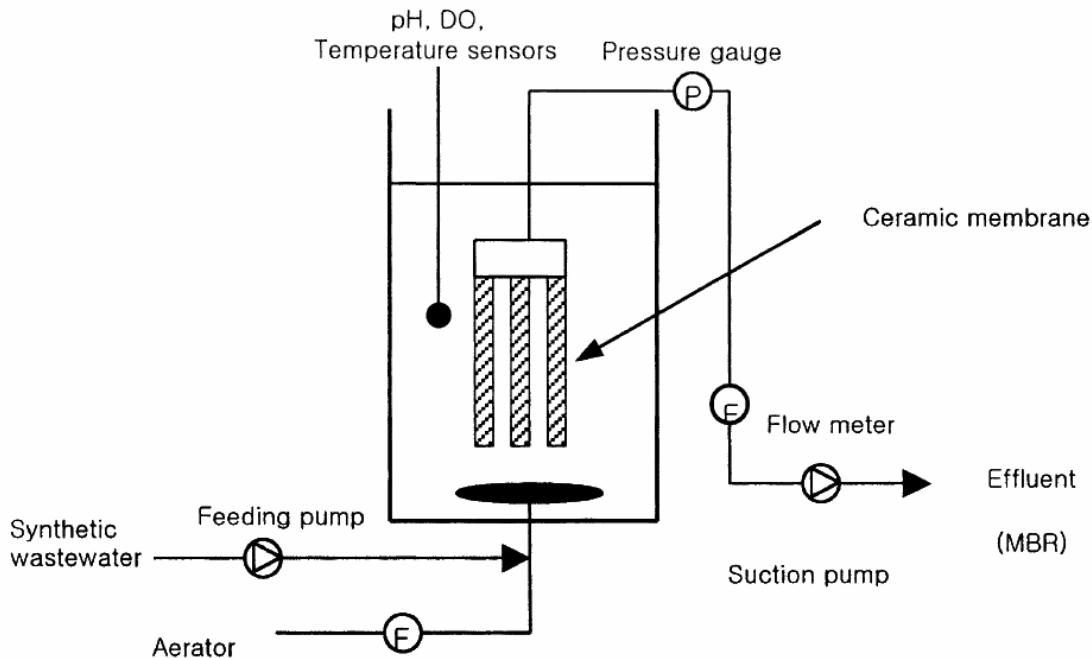
Ως κόστος εξοπλισμού αναφέρεται το υψηλό κόστος των μεμβρανών. Το κόστος αυτό δύναται να αποσβεθεί λόγω της μεγάλης διάρκειας ζωής των κεραμικών. Η ορθή χρήση και συντήρηση (καθαρισμός) των μεμβρανών είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη μακροζωία των μεμβρανών, με αποτέλεσμα να καθίστανται οικονομικότερες ακόμα και από τις πολυμερικές μεμβράνες [11].

Στο λειτουργικό κόστος συγκαταλέγεται ο καθαρισμός των μεμβρανών που είναι απαραίτητος και οφείλεται στο στόμωμα (fouling). Το fouling είναι αποτέλεσμα της επικάθισης της βιομάζας και των αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Σε πολλές περιπτώσεις τα στερεά που οδηγούν σε fouling εισχωρούν ακόμη και μέσα στη μάζα (πόρους) του κεραμικού [2].

Άλλη μια περίπτωση λειτουργικού κόστους είναι η υψηλή κατανάλωση ενέργειας. Αυτή οφείλεται στη απαίτηση για υψηλή ταχύτητα και πίεση του υγρού στο ρεύμα της μεμβράνης που είναι αναγκαία για να ελέγχεται η πόλωση συγκέντρωσης και το φαινόμενο του fouling ώστε να διατηρείται η βέλτιστη διαπερατότητα διαμέσου της μεμβράνης [27].

#### 4.3.2. Εσωτερική διάταξη μεμβράνης (submerged CMBR).

Στη διάταξη όπου η μεμβράνη βρίσκεται μέσα στον αντιδραστήρα το διήθημα αντλείται και πάλι με αντλία. Οι μεμβράνες λειτουργούν σαν φίλτρα πλακούντα (dead-end). Έτσι απαιτείται καθαρισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα, όταν η διαπερατότητα της μεμβράνης έχει μειωθεί σημαντικά. Ένα τυπικό αναλυτικό διάγραμμα της διάταξης φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5. Διάταξη κεραμικής μεμβράνης εντός του αντιδραστήρα (submerged CMBR) [22].

Η διάταξη παρουσιάζει ως επί το πλείστον τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζει και η εξωτερική διάταξη. Πλεονεκτήματα αποτελούν η συμπύκνωση της οργανικής ιλύος, η απόλυτη κατακράτηση των βακτηρίων και η πλήρης απολύμανση του νερού, η δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων υψηλού οργανικού φορτίου και η απομάκρυνση ρυπαντών χαμηλής βιοδιασπασιμότητας.

Επιπρόσθετα, η διάταξη συντελεί στην οικονομικότητα λόγω του ότι καταλαμβάνει περίπου τη μισή έκταση στις εγκαταστάσεις της σε σχέση με έναν συμβατικό βιοαντιδραστήρα. Σημαντικότερο όμως είναι το γεγονός ότι η παραγωγή ιλύος είναι κατά μέσο όρο η μισή σε σχέση με μια συμβατική διάταξη. Το γεγονός αυτό συντελεί σημαντικά στην οικονομικότητα μια και η απόθεση της απορριπτόμενης ιλύος συντελεί σημαντικά στο λειτουργικό κόστος μιας μονάδας [6].

Μειονέκτημα αποτελεί το υψηλό κόστος των μεμβρανών (μακρόχρονη απόσβεση της επένδυσης), καθώς και το λειτουργικό κόστος (καθαρισμοί μεμβράνης, ενεργειακή κατανάλωση). Σε σύγκριση με τους side-stream CMBRs η κατανάλωση ενέργειας είναι μικρότερη (κατά δύο τάξεις μεγέθους [6]) μια και απουσιάζει το κύκλωμα ανακυκλοφορίας του νερού, ενώ μικρότερο είναι και το κόστος καθαρισμού. Γενικά οι submerged CMBRs λειτουργούν οικονομικότερα. Όμως, η χαμηλή ροή (flux) με την οποία λειτουργεί ένας submerged CMBR απαιτεί

μεγαλύτερη επιφάνεια μεμβράνης, δηλαδή μεγαλύτερο αρχικό κόστος επένδυσης (κεφάλαιο) [6].

#### 4.3.3. Σχεδιαστικά/τεχνικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά των CMBR.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται ορισμένα κύρια σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά συστημάτων βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών όπως έχουν εφαρμοστεί πειραματικά σε επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων (πίνακας 4.1). Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται εφαρμογές CMBR για τρία διαφορετικά μεγέθη εφαρμογών (full-scale, pilot και bench) [5].

Πίνακας 4.1. Σχεδιαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά συστημάτων βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών.

Παράμετρος	Μονάδες	Εφαρμογή 1	Εφαρμογή 2	Εφαρμογή 3	Εφαρμογή 4
COD εισόδου	mg/l	200-800	300-800	300-800	200-800
ποσοστό απομάκρυνσης COD	%	97	95	95	94,5-95
NH3-N εισόδου	mg/l	10-40	10-30	10-40	25-45
ποσοστό απομάκρυνσης NH3-N	%	96,2	98	98	98
διαμεμβρανική πίεση (TMP)	MPa	-	0,1 (ct)	0,1 (ct)	0,002-0,03
γραμμική ταχύτητα ροής (cross-flow velocity)	m/s	4	2,2 (ct)	2,2 (ct)	-
υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT)	hours	5	4,5	4,5	6
χρόνος παραμονής ενεργού ιλύος (SRT)	hours	5 to 30		30	10
ειδική διαπερατότητα μεμβράνης (flux)	l/m <sup>2</sup> h	75 and 150 (ct)	71,3	90	6,09
<b>Μεμβράνη</b>					
μέγεθος πόρων	μm	0,02	0,2	0,05	0,08 to 0,3
μήκος μεμβράνης	cm	40	102	102	-
Επιφάνεια μεμβράνης	m <sup>2</sup>	0,04	0,1345	0,1345	-
αριθμός καναλιών	number	7	7	7	-
διατομή καναλιών	mm	4,5	6	6	
αρχική διαπερατότητα μεμβράνης (initial permeability)	l/m <sup>2</sup> .h.kPa	4 to 5	18,6	7,6	-
διάταξη (configuration)	SS / Sub.	SS	SS	SS	Sub.
πηγή		[25]	[27]	[26]	[11]
ct = constant (σταθερό), SS = side stream (εξωτερική διάταξη μεμβράνης), Sub = submerged (διάταξη μεμβράνης εσωτερικά στον βιοαντιδραστήρα)					

Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά συστημάτων βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών για τρία διαφορετικά μεγέθη εφαρμογών [5].

Τύπος μεμβράνης	Διάταξη	Μέγεθος εφαρμογής	Απόδοση επεξεργασίας	Χώρα που εφαρμόστηκε
Κεραμική υπερδήθηση	Plate and Frame external	Full-scale Average 125 m <sup>3</sup> /d	COD εξόδου <5mg/l	Ιαπωνία
Κεραμική υπερδήθηση	Tubular external	Pilot-scale 2,4-4,8 m <sup>3</sup> /d	Απομάκρυνση COD >94%	Γαλλία
Κεραμική υπερδήθηση	Tubular external	Bench-scale 0,16 m <sup>3</sup> /d	Απομάκρυνση COD >98%	Η.Π.Α.

#### 4.4. Λοιπές χρήσεις πορώδων κεραμικών σε βιοαντιδραστήρες.

Πέραν της χρήσης κεραμικών μεμβρανών για διήθηση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων από τους βιοαντιδραστήρες αναφέρονται στη βιβλιογραφία και ορισμένες άλλες χρήσεις.

Αρχικά, πορώδη κεραμικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φέροντα στοιχεία των μικροοργανισμών (ceramic carriers), πάνω στα οποία αναπτύσσονται και σταθεροποιούνται οι μικροοργανισμοί. Τοποθετούνται μέσα στον αντιδραστήρα και έχουν υψηλό πορώδες και μέγεθος πόρων της τάξης μικρομέτρων. Οι αντιδραστήρες αυτοί καλούνται packed-bed bioreactors [13]. Η ανάπτυξη πάνω σε μια τέτοια ουδέτερη επιφάνεια αναφέρεται ως «προσκολλημένη ανάπτυξη», ενώ η ανάπτυξη στο νερό ως «αιωρούμενη ανάπτυξη».

Τα συστήματα αυτά παρέχουν υψηλό πληθυσμό μικροοργανισμών και μπορούν να διαχειρίζονται υψηλές παροχές αποβλήτων. Η προσκολλημένη δράση των μικροοργανισμών είναι πιο αποδοτική σε σχέση με την αιωρούμενη. Έτσι, απαιτούνται μικρότεροι χρόνοι παραμονής, μικρότεροι όγκοι αντιδραστήρα και αυξάνει η δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων με έντονες μεταβολές στο οργανικό τους φορτίο. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος στην απομάκρυνση του COD είναι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και ο ρυθμός αερισμού.

Περισσότερη έρευνα στα συγκεκριμένα συστήματα έχει πραγματοποιηθεί για αναερόβιες διεργασίες, ενώ πολύ λίγες για αερόβιες. Εν τούτοις, πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι σε ένα αερόβιο βιοαντιδραστήρα επιτεύχθηκε απομάκρυνση του COD μέχρι και 92,8% σε απόβλητα βιομηχανίας τροφίμων και για HRT=30h [13]. Τα

χαρακτηριστικά του κεραμικού ήταν τα ακόλουθα: πορώδες=45.7%, μέγεθος πόρων=20.0μm, ειδική επιφάνεια=0.3676 m<sup>2</sup>/g και όγκος πόρων=0.3264cm<sup>3</sup>/g.

Άλλη μια εφαρμογή είναι η χρήση κεραμικών μεμβρανών ως σύστημα οζόνωσης. Η διεπαφή υγρού και όζοντος γίνεται μέσω μιας κεραμικής μεμβράνης διαμέσου της οποίας διοχετεύεται το όζον στο υγρό [10].

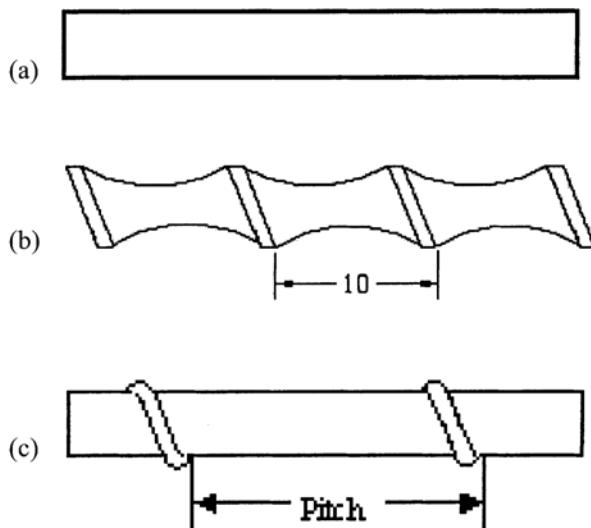
Αρχικά ως στόχοι της οζόνωσης αναφέρονται, ο αποχρωματισμός, η απομάκρυνση οσμών και η απολύμανση ενός ρυπασμένου νερού, στο οποίο καταστρέφονται οι αδρανείς μικροοργανισμοί αλλά ακόμα και οι ιοί. Επίσης, αντιδρώντας με μεγαλομοριακούς οργανικούς ρυπαντές το όζον βοηθά στην κροκίδωση και στην απομάκρυνση των ουσιών αυτών. Ακόμη, αυξάνει τη δυνατότητα βιοαποδόμησης οργανικών ρύπων, η οποία παρουσία τοξικών ουσιών είναι μειωμένη με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η δράση των μικροοργανισμών.

Η μέθοδος οζόνωσης με χρήση κεραμικών μεμβρανών έχει ποικίλα πλεονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι η εξάλειψη προβλημάτων αφρισμού που προκύπτουν με της κλασικές μεθόδους οζόνωσης. Επίσης, η μεταφορά όζοντος στο απόβλητο γίνεται σχεδόν γραμμικά σε σχέση με τη ροή του αποβλήτου στην επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα να διασφαλίζεται πάντα σταθερή δόση όζοντος σε μεταβλητές ροές αποβλήτων. Ως μέθοδος έχει σχετικά χαμηλή ενεργειακή απαίτηση (7Wh/gO<sub>3</sub>) έναντι των συμβατικών μεθόδων οζόνωσης (2-10Wh/gO<sub>3</sub>). Όσον αφορά στη μεταφορά μάζας O<sub>3</sub> στο απόβλητο, η μέθοδος κεραμικής μεμβράνης έχει δυνατότητα να μεταφέρει 1000g/h, ενώ οι συμβατικές μέθοδοι μεταφέρουν περίπου 40g/h (τιμές ανά m<sup>3</sup> όγκου εγκαταστάσεως) [10].

#### 4.5. Πρόσφατη ερευνητική δραστηριότητα.

Στη διεθνή επιστημονική κοινότητα διερευνώνται ζητήματα που αφορούν τους δύο τύπους CMBR που προαναφέρθηκαν. Γενικότερα οι έρευνες προσανατολίζονται στην αποδοτικότερη και οικονομικότερη λειτουργία των CMBRs.

Στους side-stream CMBRs γίνεται έντονη προσπάθεια για την ελάττωση του φαινομένου του fouling (αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης) με διάφορους τρόπους. Ένας από αυτούς είναι η προσθήκη προωθητών τυρβώδους ροής. Τέτοια ροή εξασφαλίζεται τοποθετώντας μέσα στα κανάλια της μεμβράνης κατάλληλα στελέχη. Στοιχεία που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα και φαίνονται στο σχήμα 4.6.



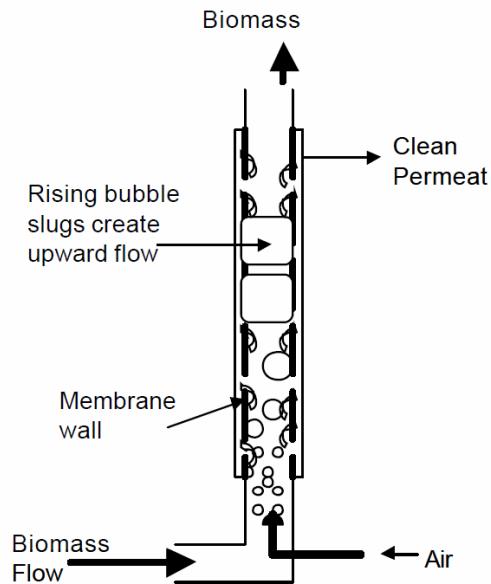
Σχήμα 4.6. Στοιχεία προώθησης τυρβώδους ροής (a) κυλινδρικό, (b) ελικοειδές και (c) κυλινδρικό με περιέλιξη σύρματος [26].

Η προσθήκη προωθητή μειώνει ελάχιστα τη γραμμική ταχύτητα ροής του ρευστού μέσα στο κανάλι της μεμβράνης, η οποία στα συστήματα side-stream είναι υψηλή για να αποφεύγεται το φαινόμενο του fouling. Η τυρβώδης ροή όμως που αναπτύσσεται βελτιώνει τελικά τη διαπερατότητα κατά μέγιστο 2,5 φορές. Η βελτίωση της διαπερατότητας οφείλεται στη μείωση του fouling, η οποία επιτυγχάνεται λόγω της τυρβώδους ροής. Με την τυρβώδη ροή γίνεται απόξεση των σωματιδίων που επικάθονται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, ο προωθητής που έδωσε τη βέλτιστη απόδοση ήταν ο κυλινδρικός με συρμάτινη περιέλιξη ( $D_{inner, membrane}=6,0\text{mm}$ ,  $D_{core,insert}=1,6\text{mm}$ ,  $D_{wire}=1,6\text{mm}$ ,  $\text{Pitch}=10\text{mm}$ ) [27].

Η αύξηση της διαπερατότητας συντελεί στην οικονομικότητα (μικρότερη απαίτηση ισχύος, χαμηλότερη διαμεμβρανική πίεση, λιγότερες φορές απαίτηση για καθαρισμό με αντιροή). Τέλος, όλα τα οφέλη της συγκεκριμένης τεχνικής δεν επηρεάζουν της απόδοση του συστήματος και την ποιότητα του νερού εκροής. Η μέση απομάκρυνση COD είναι περίπου 95%,  $\text{NH}_3\text{-N}$  περίπου 98%, ενώ αιωρούμενα στερεά απουσίαζαν πλήρως από την εκροή [27].

Ένας ακόμη τρόπος για τη μείωση του φαινομένου fouling σε βιοαντιδραστήρες side-stream CMBR είναι η τεχνική ανοδικού αέρα (air-lift technique). Η τροφοδοσία της παράπλευρης μεμβράνης περιέχει ούτως η άλλως φυσαλίδες αέρα. Οι φυσαλίδες αυτές βοηθούν στην απόξεση των στερεών σωματιδίων που αποτίθενται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Κατά την τεχνική air-lift

η κεραμική μεμβράνη τοποθετείται κατακόρυφα και στην είσοδό της (στο κάτω μέρος της μεμβράνης) εισπίεζεται αέρας υπό πίεση [9]. Οι πλεονάζουσες φυσαλίδες αέρα ενώνονται κατά την άνοδό τους στη μεμβράνη και δημιουργούν ένα στρώμα αέρα το οποίο “καθαρίζει” την επιφάνεια της μεμβράνης από τα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί. Επιπρόσθετα οι φυσαλίδες δημιουργούν τυρβώδη ροή στο ρευστό μέσα στη μεμβράνη [21]. Η διάταξη φαίνεται στο σχήμα 4.7.



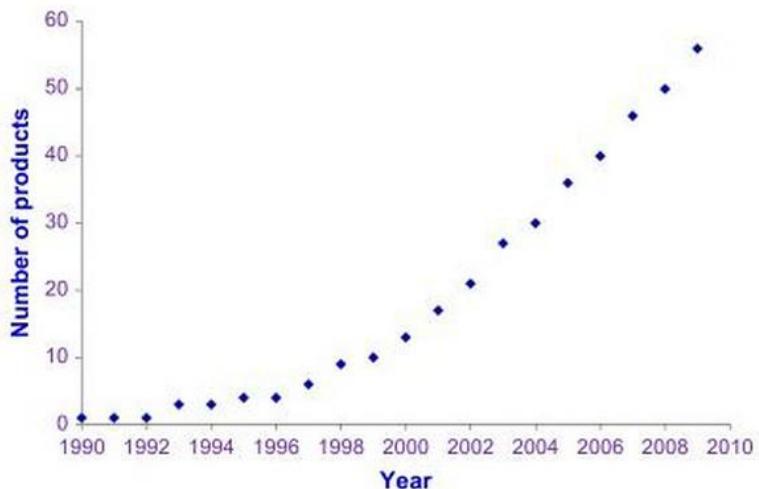
Σχήμα 4.7. Μηχανισμός απομάκρυνσης των στερεών σωματιδίων κατά την τεχνική air-lift [21].

Πέρα από το πλεονέκτημα της καθυστέρησης του φαινομένου του fouling, κατά την εφαρμογή της τεχνικής air-lift μειώνεται η γραμμική ταχύτητα του υγρού μέσα στη μεμβράνη με αποτέλεσμα να μειώνεται αισθητά η διαπερατότητα της μεμβράνης (περίπου 40%). Το συμπέρασμα είναι ότι η χρήση της τεχνικής προορίζεται για απόβλητα με μικρή παροχή. Θετικό αποτέλεσμα σε μια τέτοια περίπτωση είναι η μείωση του κόστους λειτουργίας σε σχέση με τη συμβατική χρήση της μεμβράνης (μικρότερο κόστος καθαρισμού, μικρότερη κατανάλωση ισχύος για τη λειτουργία της διάταξης) [21].

Παραπλήσια τεχνική έχει ερευνηθεί και σε βιοαντιδραστήρες που ενσωματώνουν τη μεμβράνη (submerged). Στην περίπτωση αυτή έχει γίνει μελέτη μόνο σε πολυμερικές μεμβράνες και η τεχνική καλείται air-jet [4].

#### 4.6. Συζήτηση και σχόλια.

Στον τομέα της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων η τεχνολογία των βιοαντιδραστήρων κεραμικών μεμβρανών κερδίζει ολοένα και περισσότερο επιστημονικό, τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η απαιτούμενη ή επιβαλλόμενη βελτιστοποίηση της απόδοσης (δηλαδή της ποιότητας των εκροών – effluents) από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συμβαδίζει απόλυτα με την ποιότητα των εκροών από ένα τέτοιο σύστημα. Η διεργασία παράγει υψηλής καθαρότητας νερό, με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης, και ως διεργασία έχει χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η αύξηση της χρήσης συστημάτων MBR φαίνεται στο Σχήμα 4.8 και συμπεριλαμβάνει τόσο τις διατάξεις με κεραμικές όσο και με πολυμερείς μεμβράνες.

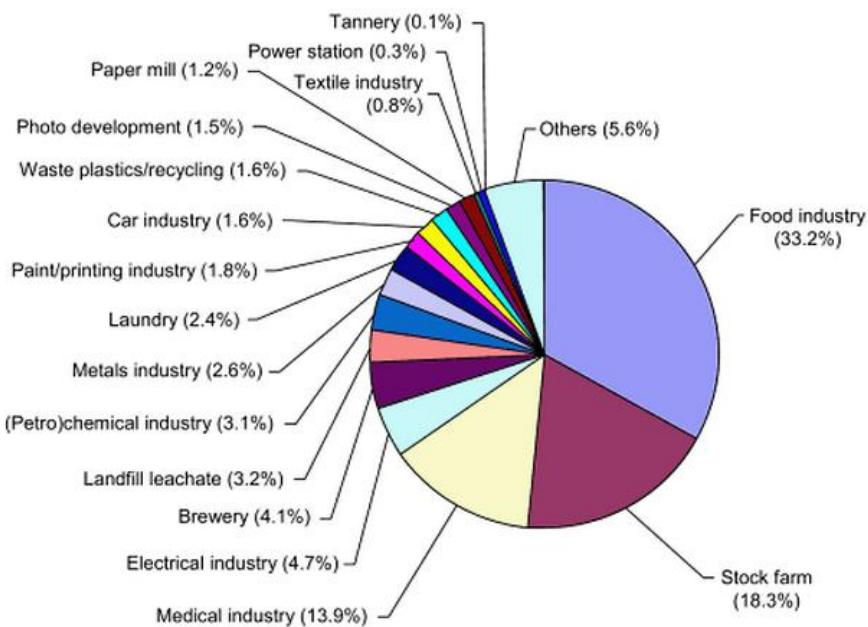


Σχήμα 4.8. Πλήθος παραγόμενων προϊόντων βιοαντιδραστήρων κεραμικής μεμβράνης για τα έτη 1990-2010 [12].

Σε σχέση με ένα κλασσικό βιολογικό αντιδραστήρα ενεργού ιλύος, το παραγόμενο νερό είναι πλήρως απολυμασμένο και ελεύθερο από στερεά σωματίδια. Η απομάκρυνση δε του οργανικού φορτίου φτάνει σε πολύ μεγάλα ποσοστά, ενώ σε όλες τις έρευνες η ποιότητα των εκροών πληρούσε τις προϋποθέσεις για επανάχρηση σε πολλούς τομείς.

Ήδη στην Ιαπωνία τα συστήματα αυτά χρησιμοποιούνται για ανακύκλωση του νερού στα κτήρια [25]. Συγκεκριμένα από ένα μέγεθος κτηρίων και πάνω επιβάλλεται η εγκατάσταση και λειτουργία συστήματος MBR [12]. Στο 90% το

περιπτώσεων τα συστήματα χρησιμοποιούνται για επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων. Όμως, χρήση των MBRs γίνεται και βιομηχανικά. Στο Σχήμα 4.9 φαίνονται οι βιομηχανικές εφαρμογές και το ποσοστό της κάθε μίας στη χρήση βιοαντιδραστήρων μεμβράνης (κεραμικής και πολυμερούς).



Σχήμα 4.9. Βιομηχανικές χρήσεις και ποσοστά συμμετοχής για συστήματα MBR [12].

Όσον αφορά στην ανακύκλωση, στην ποιότητα των εκροών, στην απολύμανση, στην εξοικονόμηση χώρου/χρόνου και στην απομάκρυνση τοξικών και επιβλαβών ουσιών σε ζητήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, τα συστήματα βιοαντιδραστήρων – κεραμικών μεμβρανών προσφέρουν λύσεις που με άλλες διατάξεις δε θα ήταν εφικτές. Όμως, η επιλογή για χρήση μιας τέτοιας μονάδας φυσικά δεν αποτελεί σε καμία περίπτωση μονόδρομο.

Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η χρήση συμβατικών βιοαντιδραστήρων καλύπτει τις ανάγκες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Κοινά αστικά απόβλητα με τυπικά χαρακτηριστικά που δεν περιέχουν επικίνδυνες και τοξικές ουσίες, αλλά και εκροές που δεν απαιτείται να επαναχρησιμοποιηθούν, αποτελούν περιπτώσεις που καλύπτονται από τα συμβατικά συστήματα. Μάλιστα αυτό επιτυγχάνεται με πολύ μικρότερο κόστος (εγκατάστασης/λειτουργίας) σε σχέση με το κόστος ενός CMBR. Συνεπώς, σε τέτοιες περιπτώσεις δεν απαιτείται φυσικά η χρήση CMBR.

Καταλήγοντας, τόσο το κόστος των CMBrS όσο και η εξειδίκευσή τους στην τεχνολογία των διεργασιών διαχωρισμού καθώς και στις διάφορες χρήσεις, καθιστά

τα συστήματα αυτά, προς το παρόν, να στοχεύουν σε αρκετά εξειδικευμένες εφαρμογές. Μελέτες για την οικονομικότερη παρασκευή κεραμικών μεμβρανών, καθώς και οικονομικότερη λειτουργία συστημάτων CMBR θεωρείται ότι θα οδηγήσει σε αύξηση του εύρους των εφαρμογών, ακόμα και σε ζητήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### Διεθνής βιβλιογραφία

1. Abdel Kader A. M., 2007, A review of Membrane Bioreactor (MBR) Technology and their Applications in the Wastewater Treatment Systems, Eleventh International Water Technology Conference (IWTC11), Sharm El-Sheikh, Egypt.
2. Bottino A., Capannelli G., Comite A., Mangano R., 2009, Critical Flux in Submerged Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment, Desalination, Vol. 245, p. 748-753.
3. Burggraaf J., Cot L. (eds.), 1996, “Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology”, vol. 4, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
4. Chang I-S., Judd S. J., 2002, Air Sparging of a Submerged MBR for Municipal Wastewater Treatment, Process Biochemistry, Vol. 37, p. 915–920.
5. Cicek N., 2003, A review of Membrane Bioreactors and their Potential Application in the Treatment of Agricultural Wastewater, Canadian Biosystems Engineering, Vol. 45(6), p. 37–47.
6. Gander M., Jefferson B., Judd S., 2000, Aerobic MBRs for Domestic Wastewater Treatment: a review with cost considerations, Separation and Purification Technology, Vol. 18, p. 119–130.
7. Gekas V., Tragardh G., Hallstrom B., 1993, Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals: 10 years of Characterization and Fouling Studies, The Swedish Foundation for Membrane Technology, Lund, Sweden.
8. Guzmán A. M., Rodriguez P., Sereno E., 2006, Development of AZS Refractories for the Glass Industry, Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal, Vol. 6[1], p. 69-76.
9. Herana M., Duranreb F., Lebeguea J., Grasmicka A., 2006, Air Lift Relevance in a Side-Stream MBR System, Desalination, Vol. 199, p. 485–486.
10. Janknecht P., Wilderer P. A., Picard C., Larbot A., 2001, Ozone–Water Contacting by Ceramic Membranes, Separation and Purification Technology, Vol. 25, p. 341–346.
11. Jin L., Ong S. L., Ng H. Y., 2010, Comparison of Fouling Characteristics in Different Pore-Sized Submerged Ceramic Membrane Bioreactors, Water Research, Vol. 44, p. 5907–5918.
12. Judd S., Judd C., eds., 2011, The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment, Second Edition, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

13. Kariminiae-Hamedaani H-R., Kanda K., Kato F., 2003, Wastewater Treatment with Bacteria Immobilized onto a Ceramic Carrier in an Aerated System, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 95, No. 2, p. 128–132.
14. Larsen D. A., Bacchi D. P., Connors T. F., Collins E. L., 1998, Method of Producing Monolithic Ceramic Cross-Flow Filter, United States Patent, Patent Number: 5,716,559.
15. Lehman S. G., Liu L., 2009, Application of Ceramic Membranes with Pre-ozonation for Treatment of Secondary Wastewater Effluent, *Water Research*, Vol. 43, p. 2020–2028.
16. Li, Kang, 2007, Ceramic Membranes for Separation and Reaction, John Wiley & Sons, West Sussex, England.
17. Li N. N., Fane A.G., Winston Ho W. S., Matsuura T., eds., 2008, Advanced Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
18. Mackenzie L. D., 2010, Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice, McGraw Hill.
19. McCabe W. L., Smith J. C., Harriott P., 2003, Βασικές Φυσικές Διεργασίες Μηχανικής, Editor/translator Πολυματίδου Σ., Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
20. Randall M. G., 1996, Sintering Theory and Practice, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, West Sussex, England.
21. Robinson A. H., 2005, Landfill Leachate Treatment, “MBR 5 – The 5<sup>th</sup> International Conference on Membrane Bioreactors”, Cranfield University, U.K.
22. Shin H. S., Kang S. T., 2003, Characteristics and Fates of Soluble Microbial Products in Ceramic Membrane Bioreactor at Various Sludge Retention Times, *Water Research*, Vol. 37, p. 121–127.
23. Suk-Joong Kang L., 2005, Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
24. Tewari P. K., Singh R. K., Batra V. S., Balakrishnan M., 2010, Membrane Bioreactor (MBR) for Wastewater Treatment: Filtration Performance Evaluation of Low Cost Polymeric and Ceramic Membranes, *Separation and Purification Technology*, Vol. 71, p. 200–204.
25. Xing C. H., Tardieu E., Qian Y., Wen X. H., 2000, Ultrafiltration Membrane Bioreactor for Urban Wastewater Reclamation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 177, p. 73–82.

26. Xu N., Xing W., Xu N., Shi J., 2003, Study on Ceramic Membrane Bioreactor with Turbulence Promoter, Separation and Purification Technology, Vol. 32, p. 403–410.
27. Xu N., Xing W., Xu N., Shi J., 2002, Application of Turbulence Promoters in Ceramic Membrane Bioreactor used for Municipal Wastewater Reclamation, Journal of Membrane Science, Vol. 210, p. 307–313.

#### Ελληνική βιβλιογραφία

28. Βλάχος, Γ., 2003, Μελέτη της Διηθητικής Ικανότητας Κεραμικών Φίλτρων στην Απομάκρυνση Υδάτινων Ρυπαντικών Φορτίων, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
29. Γιδαράκος Ε., 2008, Ειδικά Θέματα Περιβάλλοντος και Υγείας: Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Επεξεργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
30. Γκέκας Β., Πρωτιάκη Σ. Γ., 2002, Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμών: για Μηχανικούς Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
31. Γκέκας Β., Κατσιβέλα Ε. Σ., Φραντζεσκάκη Ν. Ε., 2002, Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
32. Διαμαντόπουλος Ε., 2008, Βιολογικοί Αντιδραστήρες Ενεργού Ιλύος, διδακτικές σημειώσεις από το μεταπτυχιακό μάθημα “Διεργασίες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
33. Διαμαντόπουλος Ε., 2006, Φυσικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, διδακτικές σημειώσεις από το μεταπτυχιακό μάθημα “Διεργασίες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
34. Κρητικάκη I. A., 2009, Πορώδη Κεραμικά για Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, διατριβή που υπεβλήθη για τη μερική ικανοποίηση των απαιτήσεων για την απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
35. Στουρνάρας Κ. Ι., 2007, Πορώδεις Κεραμικές Δομές – Η Εμπειρία της ΕΚΕΠΥ, 3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Θεσσαλονίκη.
36. Τάχος Α., Ι., 2007, Βασικές Διατάξεις Προστασίας του Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Σάκκουλας, Αθήνα.
37. Τσετσέκου Α., Κεραμικά, σημειώσεις μαθήματος 8<sup>ου</sup> Εξαμήνου της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Αθήνα.

### Ηλεκτρονικές πηγές (διαδίκτυο)

38. Dechema, Karl-Winnacker Institute, Single and multi-channel round ceramic membranes  
(<http://kwi.dechema.de/Chemische+Technik/Technische+Chemie/Aktuelle+Vorhaben/Direktsynthese+von+Wasserstoffperoxid.html>)
39. Hyflux Membranes, InoCep – ceramic hollow fibre membrane  
(<http://www.hyfluxmembranes.com/inocep-ceramic-hollow-fibre-membrane.html>)
40. Imperial College London, Fuel Cell Network, Solid oxide fuel cell development  
(<http://www3.imperial.ac.uk/fuelcells/research/sofcdevelopment>)
41. Induceramic Canada, industrial ceramic products, 2011  
([http://induceramic.com/CeramicFoamFilter\\_MoltenMetalFiltration.aspx](http://induceramic.com/CeramicFoamFilter_MoltenMetalFiltration.aspx))
42. Lenntech, water treatment solutions, 2009  
(<http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm>)
43. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia Science Park, Ultrafiltration System with Ceramic Membranes  
(<http://enviropark.ru/course/view.php?id=74>)
44. Pall Corporation, Pall membralox hexagonal multi-channel ceramic membrane  
(<http://67.220.114.41/dhtest/Industrial/Microelectronics/Product.page?id=50333>)
45. Pall Corporation, Pall membralox IC asymmetric multi-channel ceramic membrane  
([http://www.pall.com/chemical\\_46819.asp](http://www.pall.com/chemical_46819.asp))