ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Τεχνολογίες Μεμβρανών στην Επεξεργασία Αγροβιομηχανικών Αποβλήτων»

Πραγκαστής Κωνσταντίνος

Εξεταστική Επιτροπή:
Β. Γκέκας (επιβλέπων)
Γ. Καρατζάς
Ι. Καραφύλλης

Χανιά
Ιανουάριος 2008

Περίληψη

Η πτυχιακή εργασία με τίτλο “Τεχνολογίες Μεμβρανών στην Επεξεργασία Αγροβιομηχανικών Αποβλήτων” ήρθε σε πέρας το διάστημα από τον Απρίλη του 2007 έως το Γενάρη του 2008. Το πειραματικό μέρος της εργασίας ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, υπό την καθοδήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Β. Γκέκα.

Ο σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας παρουσιάζεται αναλυτικά στο πρώτο κεφάλαιο αυτής και έχει να κάνει με τη μελέτη της απόκρισης διαφόρων τύπων μεμβρανών στην παραπέρα επεξεργασία προεπεξεργασμένου κατσίγαρου (προεπεξεργασμένα απόβλητα ελαιουργείων). Η έκταση της εργασίας που βρίσκεται στο ίδιο κεφάλαιο έχει να κάνει με τη μελέτη γύρω από τα δύο προϊόντα της προεπεξεργασίας, δηλαδή το φαινολικό διάλυμα με 85% αιθανόλη και το υδατικό διάλυμα με διατροφικές ίνες και πηκτίνες. Ερευνάται αν είναι δυνατόν να υπάρξει συγκράτηση των συστατικών αυτών των δύο διαλυμάτων από μεμβράνες υπερδιήθησης ή/και μεμβράνες νανοδιήθησης.

Στο κεφάλαιο υπ' αριθμόν δύο, συγκεντρώθηκαν και παρουσιάζονται θεωρητικά δεδομένα και η επεξήγηση μηχανισμών και φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τις διεργασίες της υπερδιήθησης και της νανοδιήθησης.

Το υλικό που είχαμε στη διάθεσή μας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων που διενεργήσαμε και η τελική πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο τρίτο μέρος. Πρόκειται για τη μονάδα DSS LabStack M20 και τα παρελκόμενα της. Στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τύποι των μεμβρανών υπερδιήθησης και νανοδιήθησης που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο τέταρτο κεφάλαιο της εργασίας επιχειρείται η διεξοδική περιγραφή των διαλυμάτων μας. Εκεί υπάρχουν καταγεγραμμένες όλες οι πληροφορίες για την προέλευσή τους και τη σύστασή τους. Επίσης οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται στο επόμενο (πέμπτο) κεφάλαιο της εργασίας. Εκεί παρουσιάζεται η χρήση του φασματοφωτόμετρου και του αγωγιμόμετρου.

Το σημαντικότερο κομμάτι αυτής της εργασίας είναι αναμφίβολα το πειραματικό και η

συζήτηση γύρω από αυτό. Αυτά είναι καταγεγραμμένα στο έκτο μέρος της εργασίας. Αξίζει να αναφέρουμε ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης για το διάλυμα με τις πηκτίνες και οι μεμβράνες νανοδιήθησης για το φαινολικό διάλυμα είχαν εξαιρετικά αποτελέσματα στη συγκράτηση των συστατικών αυτών.

Από την παρούσα διπλωματική, επομένως, ανοίγει ο δρόμος για χρήση διεργασιών υπερδιήθησης και νανοδιήθησης σαν αναπόσπαστο μέρος της διαδικασίας επεξεργασίας του κατσίγαρου. Μάλιστα αποδεικνύεται ότι η ανάκτηση συστατικών όπως οι φαινόλες και οι διατροφικές ίνες και πηκτίνες, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στον εμπλουτισμό τροφών, είναι καλύτερη από τα αναμενόμενα.

Το έβδομο κεφάλαιο της εργασίας είναι αφιερωμένο στο ολικό και μερικό ισοζύγιο που βρίσκει και το παράδειγμα εφαρμογής του στην παρούσα εργασία. Ενώ το όγδοο και τελευταίο κεφάλαιο περιέχει τα τελικά συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντικές εφαρμογές και έρευνα. Συνοπτικά βέβαια, αφού αναλύονται διάσπαρτα και στην υπόλοιπη εργασία.

Αντί Προλόγου

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα την πτυχιακή μου εργασία καθηγητή κ. Γκέκα Βασίλειο, για την βοήθεια στην επιλογή του θέματος, την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και την υποστήριξή όχι μόνο κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αλλά και σε όλα τα φοιτητικά μου χρόνια.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Καρατζά Γεώργιο που δέχθηκε να είναι στην εξεταστική επιτροπή, καθώς και για το ότι ήταν πάντα πρόθυμος να βοηθήσει και πραγματικά να διδάξει όλους τους φοιτητές.

Ευχαριστώ την κ. Βουτετάκη Αργυρώ, της οποίας η βοήθεια ήταν καθοριστική, ώστε να έρθει σε πέρας η πτυχιακή εργασία.

Πολλά ευχαριστώ στους δικούς μου ανθρώπους για τη στήριξή τους.

Περιεχόμενα

1. Σκοπός και Έκταση Πτυχιακής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι γενικά η μελέτη διεργασιών μεμβρανών σε προεπεξεργασμένα απόβλητα ελαιουργείων (κατσίγαρος), καθώς και η καταγραφή και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Παλιότερες έρευνες στην επεξεργασία του κατσίγαρου στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης έχουν καταλήξει στην παραγωγή δύο διαλυμάτων. Πρόκειται για ένα διάλυμα φαινολών και πολυφαινολών διαλυμένων σε διάλυμα με 85% (v/v) περίπου αιθανόλη και απιονισμένο νερό, καθώς και για ένα υδατικό διάλυμα πλούσιο σε διατροφικές ίνες, πηκτίνες και διάφορα ιόντα.

Τα δύο προαναφερόμενα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν σε διεργασίες με μεμβράνες τόσο υπερδιήθησης όσο και νανοδιήθησης. Τελικός στόχος είναι να διερευνήσουμε το ενδεχόμενο συγκράτησης από τις μεμβράνες, τόσο των φαινολικών συστατικών στην πρώτη περίπτωση, όσο και των διατροφικών ινών και πηκτινών στη δεύτερη.

Η συγκράτηση και ανάκτηση αυτών των συστατικών από τα διαλύματα είναι ζητούμενο για δύο λόγους. Καταρχήν, γιατί απομάκρυνση των φαινολών από το στάδιο της όλης διαδικασίας επεξεργασίας, του οποίου κομμάτι είναι η παρούσα εργασία, θα μας απάλλασσε από τις ανεπιθύμητες ιδιότητες τους όπως η τοξικότητα και θα επέτρεπε την ασφαλή διάθεσή τους στο περιβάλλον. Δεύτερο, γιατί η ανάκτηση τόσο των φαινολών όσο των πηκτινών και διατροφικών ινών, καθώς και η μετέπειτα χρήση τους στη βιομηχανία τροφίμων, θα είχε ευεργετικές συνέπειες στα τρόφιμα και κατ' επέκταση στον άνθρωπο καταναλωτή. Οι φαινόλες για παράδειγμα είναι ένα εξαιρετικό φυσικό αντιοξειδωτικό που μπορεί να μας απαλλάξει από τα χημικά συντηρητικά που σήμερα είναι τόσο διαδεδομένα και τα οποία υποψιαζόμαστε ότι προκαλούν μέχρι και καρκίνο. Εξάλλου, ειδικά όσων αφορά τις πηκτίνες και διατροφικές ίνες, πρέπει να ανακτηθούν ώστε να βρεθούν σε υδατικό διάλυμα χωρίς ιόντα, έτσι ώστε να μπορούν να μετατραπούν από τη βιομηχανία τροφίμων στη ζελατοποιημένη μορφή τους, έτοιμα για χρήση στην παρασκευή τροφίμων.

Στόχος των ερευνών που διεξήχθησαν στα πλαίσια της πτυχιακής εργασίας είναι να εντοπίσουμε τις μεμβράνες εκείνες (υπερδιήθησης ή νανοδιήθησης) που παρουσιάζουν συγκρατήσεις των παραπάνω. Επίσης, σκοπός είναι να μετρηθεί ο βαθμός αυτής της συγκράτησης με μετρήσεις των συγκεντρώσεων των τελικών προϊόντων από τις διεργασίες υπερδιήθησης και νανοδιήθησης. Τέλος, σκοπός μας είναι να μετρηθεί η φθορά των μεμβρανών από τη χρήση στις διεργασίες και να εκτιμηθεί ενδεχόμενο fouling ή διόγκωση τους. Για αυτόν τον τελευταίο λόγο θα γίνουν μετρήσεις της ροής απιονισμένου νερού στις μεμβράνες, πέρα των διαλυμάτων, και παρουσίασή τους.

Για να είναι αποτελεσματική η διερεύνηση του ποιες μεμβράνες φέρνουν αποτελέσματα, θα γίνουν πειράματα με τη χρήση μιας σειράς διαφορετικών μεμβρανών με διαδοχικά φθίνον μέγεθος πορώδους. Θα παρουσιαστούν έτσι τα πειραματικά δεδομένα από διεργασίες με μεμβράνες υπερδιήθησης (μεμβράνη GR40PP) και από δύο τύπους μεμβρανών νανοδιήθησης, δηλαδή την Nf 99 και την Nf150. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης θα χρησιμοποιηθούν αν και όπου η μεμβράνη υπερδιήθησης δε δώσει συγκράτηση.

Παράλληλα, έχουμε σα στόχο να παραθέσουμε όλες τις σημαντικές πληροφορίες και το θεωρητικό υπόβαθρο που θα καθιστά δυνατή την αξιοποίηση των όποιων δεδομένων από όποιον το θελήσει στο μέλλον. Επίσης, θα παραθέσουμε ένα υπολογιστικό κομμάτι που θα “δένει” τα πειραματικά αποτελέσματα με τη θεωρία σχετικά με τη διατήρηση μάζας και ενέργειας με παρουσίαση και χρήση ισοζυγίων.

Αν υπάρξουν ενδεχομένως συγκρατήσεις των συστατικών που επιθυμούμε, θα έχει αποδειχθεί ότι η διεργασία που χρησιμοποιήθηκε (υπερδιήθηση ή νανοδιήθηση) έχει αποτέλεσμα. Αυτό που θα μένει να γίνει είναι να εκτιμηθεί η φθορά της μεμβράνης. Αν οι μεμβράνες από πολυμερές που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζουν φθορά τότε θα έχει μεν εντοπιστεί και αποδειχθεί ποια είναι η κατάλληλη διεργασία αλλά θα πρέπει να προταθεί στη βιομηχανία χρήση μεμβράνης από άλλο υλικό.

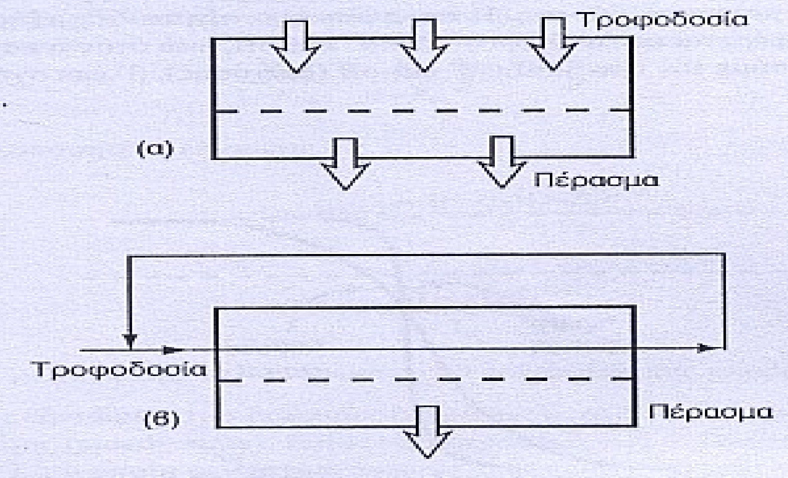
Πάνω από όλα, όμως, ο στρατηγικός στόχος αυτής της πτυχιακής εργασίας είναι να συνεισφέρει, το ταπεινό κομμάτι που της αντιστοιχεί, σε ένα μέλλον χωρίς τοξικά απόβλητα ελαιουργείων και με καλύτερη διατροφή για όλους. Αυτό χωρίς να αποποιούμαστε των όποιων επιφυλάξεων για το αν και κατά πόσο η κοινωνία θα χρησιμοποιήσει τα αποτελέσματα των ερευνών, ακόμα και αν δε συμφέρει τη βιομηχανία οικονομικά.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Υπερδιήθηση

Η υπερδιήθηση (ultrafiltration), μπορεί να είναι μίας φάσης, οπότε υπάρχει ένα συνεχές μέσο, το διάλυμα, ή μπορεί να είναι δύο φάσεων, δηλαδή στερεή φάση – υδατική φάση, π.χ. αιωρούμενα στερεά (συνήθως όχι ορατά με γυμνό μάτι) και υγρή φάση. Επίσης έχουμε την παρεμβαίνουσα φάση (intervening phase) που είναι η μεμβράνη υπερδιήθησης. Τα διαλυμένα συστατικά ή τα μόρια που διαχωρίζονται γενικά με αυτή τη μέθοδο έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 500 και εως 1 000 000. Επομένως είναι δυνατό να ανακτηθούν μεταξύ άλλων: μακρομόρια πρωτεϊνών, πολυμερή και άμυλο, καθώς επίσης κολλοειδή αργίλου σε διασπορά, μόρια κόμεος και μικροοργανισμοί. Το μέγεθος των μορίων και/ή σωματιδίων που διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης: 0.002 – 0.2 μm.

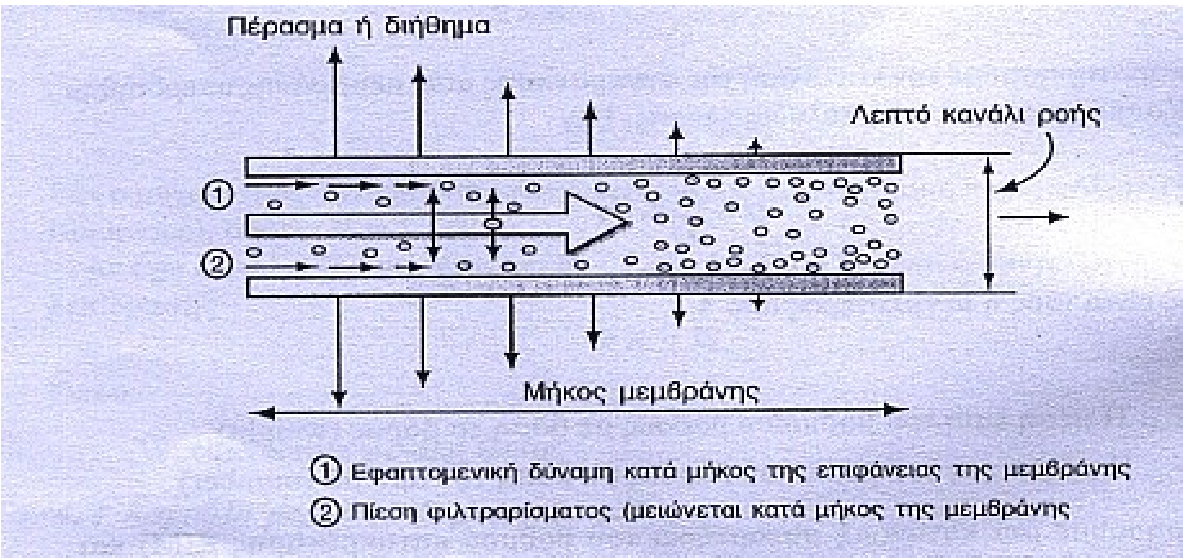
Η μεμβράνη υπερδιήθησης παρεμβάλλεται ανάμεσα στη τροφοδοσία και το πέρασμα ή διήθημα. Η φάση προς την πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και ταυτίζεται συνήθως με τη φάση του συμπυκνώματος, δηλαδή περιέχει ότι δεν περνάει από τη μεμβράνη. Η φάση από την άλλη πλευρά της μεμβράνης είναι το πέρασμα ή με άλλα λόγια το διήθημα, δηλαδή ότι περνάει από τη μεμβράνη. Η φάση του υπολείμματος δεν ταυτίζεται απαραίτητα με τη φάση της τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 1: Οι δύο τρόποι λειτουργίας μεμβρανών με δρώσα δύναμη τη διαφορά πίεσης. (a) Κατά μέτωπο τροφοδοσία (dead-end), (b) Εφαπτομενική τροφοδοσία (cross-flow).

Πηγή: Gekas V., Tragardh G. and Hallstrom B., "Ultrafiltration Membrane Performance Fundamentals", Lund University and the Swedish Foundation for Membrane Technology, Lund 1993.

Στις περισσότερες περιπτώσεις και ειδικά στην υπερδιήθηση που μας ενδιαφέρει, έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Η εφαπτομενική τροφοδοσία έχει στόχο τον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να καθυστερεί η υποβάθμιση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling). Σχηματικά μπορεί να ειπωθεί ότι στην εφαπτομενική διήθηση οι γραμμές ροής του διαλύματος που έρχεται από την τροφοδοσία εφάπτονται της μεμβράνης σε αντίθεση με την κατά μέτωπο τροφοδοσία όπου είναι κάθετες στη μεμβράνη υπερδιήθησης. (βλ. διαγράμματα 1,2).



Διάγραμμα 2: Εφαπτομενική τροφοδοσία (cross flow).
Πηγή: Dickenson Chr., "Filters and Filtration Handbook", Elsevier, Oxford 1992.

Η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με υπερδιήθηση είναι η διάμετρος ή μέγεθος των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι το σούρωμα όπως θα δούμε πιο κάτω. Αυτό φυσικά συνδέεται και με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Με τελική επίδραση στην ημιπερατότητα της μεμβράνης υπερδιήθησης.

Επίσης, σημαντικός παράγοντας είναι η συγκέντρωση του διαλύματος που διαχωρίζεται. Η εφαρμοζόμενη πίεση ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης εκτός από δρώσα δύναμη αποτελεί και κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας. Θεωρητικά η κρίσιμη ιδιότητα για την μεταφορά μάζας ενός συστατικού είναι πάντοτε το ηλεκτροχημικό δυναμικό.

Η ταχύτητα του ρευστού κατά μήκος της μεμβράνης εξάλλου αποτελεί κρίσιμη ιδιότητα λόγω του φαινομένου της πόλωσης που επίσης εξετάζεται πιο κάτω αναλυτικά. Τέλος παίζει ρόλο και η θερμοκρασία.

2.1.1 Μηχανισμοί (Φυσική της διεργασίας)

Κατά την υπερδιήθηση, το προς διαχωρισμό διάλυμα διαβιβάζεται υπό πίεση διαμέσου της πορώδους μεμβράνης, η οποία συγκρατεί μηχανικά σαν ένα πολύ λεπτό κόσκινο τα σωματίδια και επιτρέπει την διέλευση των μικρότερων μορίων και του διαλύτη. Η χρησιμοποιούμενη πίεση κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0.5 bar και 5 bar.

Κύριος μηχανισμός είναι το λεγόμενο σούρωμα (sieving effect). Τα μόρια ή σωματίδια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από τη διάμετρο των πόρων συγκρατούνται καθώς δεν διαπερνούν τη μεμβράνη υπερδιήθησης. Το σούρωμα διακρίνεται σε επιφανειακό σούρωμα, σούρωμα σε βάθος και δημιουργία πλακούντα, ο οποίος προκαλεί με τη σειρά του αυτός τελικά το σούρωμα.

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

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

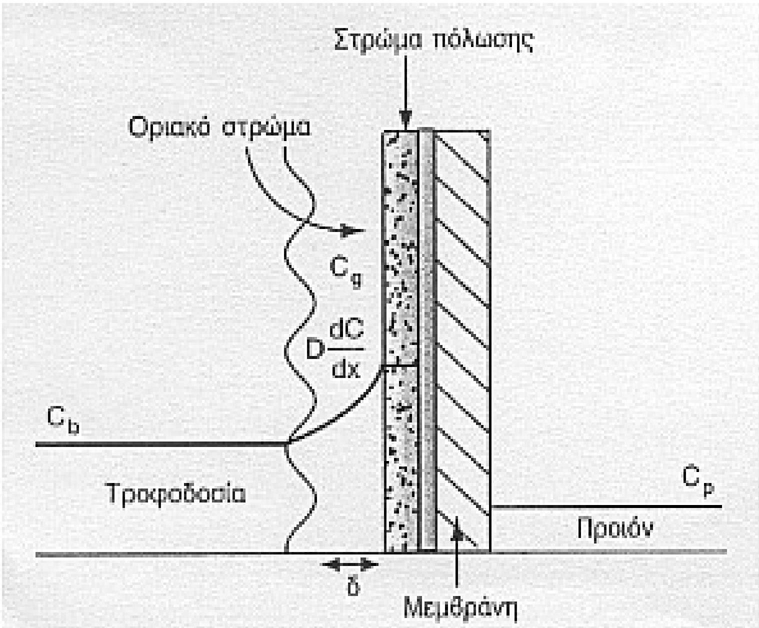
όπου: Κ: συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης

Δηλαδή:

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

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

Όταν τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση υπάρχει πόλωση. Σε αυτή την περίπτωση δεν έχω δημιουργία πλακούντα, αλλά μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων στερεών. Στο Σχήμα 1 βλέπουμε την ύπαρξη των τριών περιοχών που σχηματίζονται κάθετα στη μεμβράνη. Την περιοχή σταθερής συγκέντρωσης ίσης με τη συγκέντρωση της τροφοδοσίας (bulk), το στρώμα αυξανόμενης συγκέντρωσης (οριακό στρώμα – boundary layer) και το στρώμα σταθερής μέγιστης συγκέντρωσης (στρώμα πόλωσης – gel layer).



Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης.

Πηγή: Στάμου Γ. και Λέκκας Θ., Υπερδιήθηση, Τεχνικά Χρονικά Επιστημονική Έκδοση Τ.Ε.Ε., Γ, 1986, Τομ. 6, Τεύχ. 2.

Σχήμα 1

Το στρώμα της πόλωσης προσφέρει μια πρόσθετη αντίσταση στη ροή διαμέσου της μεμβράνης και αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στη διεργασία. Σε αντίθεση με την αντίστροφη όσμωση και εν μέρη τη νανοδιήθηση, στην υπερδιήθηση παραμένουν στην επιφάνεια της μεμβράνης μόνο μεγαλομόρια και η αύξηση της οσμωτικής πίεσης είναι αμελητέα. Οπότε η κλίση της συγκέντρωσης του μερικώς ή ολικώς εμποδισμένου συστατικού προωθείται από μεταφορά με διάχυση και συμμεταφορά του συστατικού σε δύο αντίθετες διευθύνσεις:

- Προς τα πίσω στο υπόλειμμα (θεωρία του φιλμ – film theory)
- Εμπρός και εγκάρσια της μεμβράνης στο πέρασμα. Διάφορα μοντέλα περιγράφουν αυτή τη συμπεριφορά, όπως το υδροδυναμικό, το θερμοδυναμικό και το Stefan – Maxwell.

Ο κύριος μηχανισμός εδώ είναι η συμμεταφορά. Δευτερεύοντες μηχανισμοί είναι η διάχυση και η διασπορά.

Ένα άλλο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι η προσρόφηση (adsorption). Μικρά σωματίδια περνούν από το άνοιγμα αλλά λόγω μικρού μεγέθους προσροφούνται και προσκολλώνται στο υλικό της μεμβράνης αλληλεπιδρώντας με αυτό. Οι δεξτρίνες για παράδειγμα μπορεί να αλληλεπιδράσουν με τη μεμβράνη αντιστρεπτά, ενώ αντίθετα οι πρωτεΐνες συνήθως προσροφούνται αναντιστρεπτά στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης υπερδιήθησης. Άλλες δρώσες δυνάμεις είναι το χημικό και το ηλεκτροχημικό δυναμικό.

Ένα από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης είναι η τάση που έχει να μειώνει την απόδοσή της με τη χρήση (fouling effects). Αυτή η τάση εξαρτάται από της ιδιότητες που έχει η επιφάνεια της μεμβράνης, π.χ. αν είναι υδρόφοβη ή υδρόφιλη. Τον ίδιο σημαντικό ρόλο παίζουν και οι ιδιότητες της διαλυμένης ουσίας καθώς και τα χαρακτηριστικά του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης σε σχέση με το μέγεθος των μορίων ή σωματιδίων της διαλυμένης ουσίας.

2.1.2 Μεταφορά δια μέσου της μεμβράνης – Περατότητα του διαλύματος

Σε ένα οποιοδήποτε διάλυμα η ταχύτητα ροής του περάσματος είναι μικρότερη από αυτή του καθαρού νερού. Η μείωση της ροής μπορεί να οφείλεται στην πόλωση της συγκέντρωσης, στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling) και ίσως στη μεταβολή του ιξώδους.

Στην περίπτωση που δεν έχει μειωθεί η απόδοση της μεμβράνης (fouling), η περατότητα της μεμβράνης, Lv, παραμένει η ίδια και η μείωση της ταχύτητας ροής μπορεί να ερμηνευτεί ως μείωση της δρώσας δύναμης κατά ένα ποσοστό ίσο με ΔΠ (π.χ. η οσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση των τοιχωμάτων μείον την οσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση τροφοδοσίας).

Οπότε:

$$J_V = L_V(\Delta P - \Delta \Pi)$$

όπου:

Lv : η περατότητα του νερού ή η υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης

Jv: η ογκομετρική ροή του περάσματος

ΔP: η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης

ΔΠ: η μεταβολή της οσμωτικής πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης

Το θερμοδυναμικό μοντέλο δίνει μια παρόμοια σχέση:

$$J_V = L_V(\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$$

όπου:

σ: συντελεστής ανάκλασης (reflection coefficient)

Αυτό που διαφέρει είναι η εισαγωγή του σ, το οποίο είναι ένα εγγενές μέτρο της επιλεκτικότητας της μεμβράνης και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Αν σ = 1 έχουμε ολική συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας, ενώ αν σ = 0 η μεμβράνη αφήνει ανεμπόδιστα το πέρασμα της διαλυμένης ουσίας. Το ΔΠ εκτιμάται από την εξίσωση της οσμωτικής πίεσης για μακρομόρια όπως είναι οι δεξτρίνες και οι πρωτεΐνες.

$$\Delta \Pi = a_1 C_m + a_2 C_m^2 + a_3 C_m^3$$

όπου:

a_n: συντελεστές που υπολογίζονται πειραματικά

Αν θεωρήσουμε τη μεμβράνη με το γειτονικό της οριακό στρώμα ως μια νέα τροποποιημένη μεμβράνη, η εγκάρσια μεταβολή της πίεσης δεν αλλάζει αλλά η υδραυλική περατότητα της μεμβράνης μειώνεται. Χρησιμοποιώντας το μοντέλο της αντίστασης, η μεμβράνη και το γειτονικό στρώμα μπορούν να θεωρηθούν ως ένα σύστημα εν σειρά και η εξίσωση ταχύτητα – δρώσα δύναμη γίνεται:

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

όπου:

R_m: αντίσταση της μεμβράνης

R_{b1}: αντίσταση του οριακού στρώματος

2.1.3. Συγκράτηση

Η αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης ή βαθμός απόρριψης ή συγκράτησης (rejection or retention) δίνεται από την εξίσωση:

$$R=\frac{(C_{εισ}-C_{εξ})}{C_{εισ}}=1-\frac{C_{εξ}}{C_{εισ}}$$

ή $$R=(1-\frac{C_{εξ}}{C_{εισ}})*100 \quad \%$$

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

Μοντέλα για τον συντελεστή συγκράτησης

Διεργασία	Υδροδυναμικά	Θερμοδυναμικά
Μικροδιήθηση	✔	-
Υπερδιήθηση	✔	✔
Νανοδιήθηση	-	✔
Αντίστρωφη Όσμωση	-	✔
Διήθηση	✔	-

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

Βαθμός συγκράτησης και περιεχόμενα φαινόμενα

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

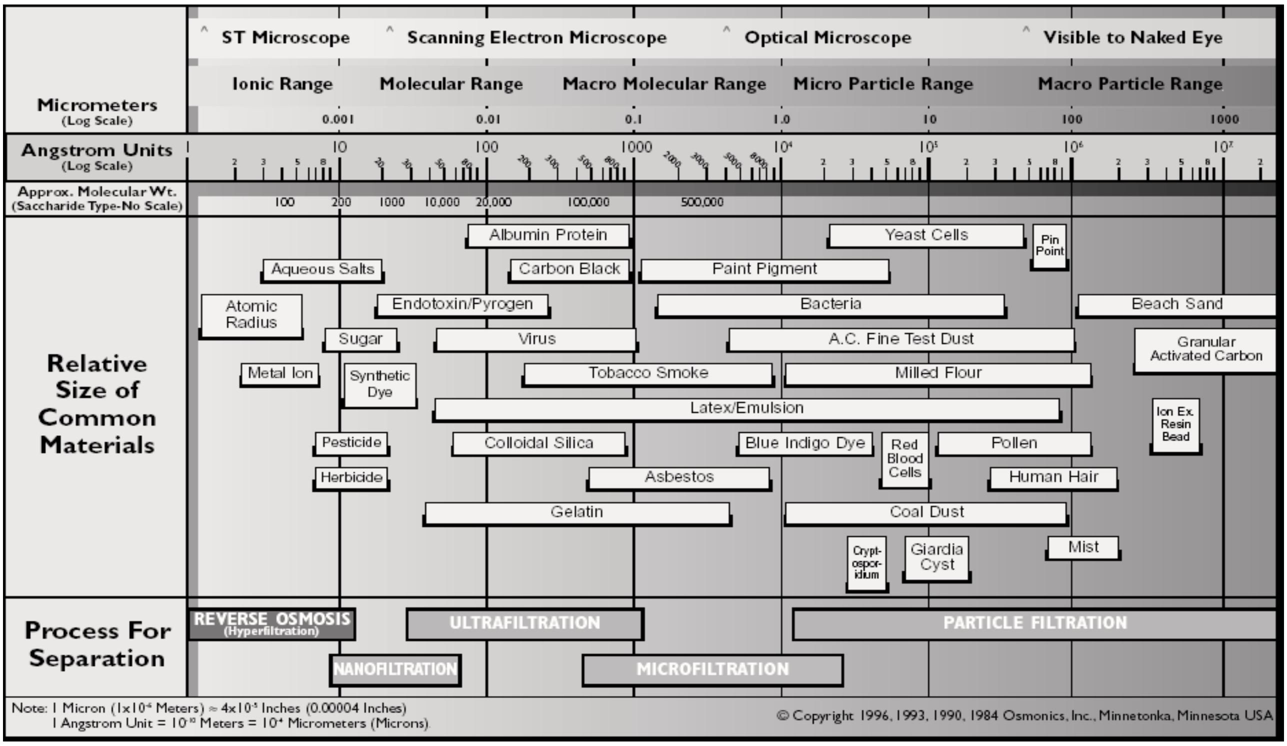
Η παρατηρούμενη συγκράτηση είναι αυτή που προσδιορίζεται πειραματικά και μπορεί να περιλαμβάνει και την πόλωση συγκέντρωσης και φαινόμενα μεταφοράς με εσωτερική διάχυση. Η πραγματική συγκράτηση δεν εξαρτάται από φαινόμενα πόλωσης της συγκέντρωσης αλλά μπορεί να περιλαμβάνει μια κατανομή της μεταφοράς της διαχεόμενης διαλυμένης ουσίας εγκάρσια της μεμβράνης. Τέλος, η εσωτερική συγκράτηση είναι το όριο του πραγματικού βαθμού συγκράτησης όταν ο εσωτερικός αριθμός Peclet πλησιάζει στο άπειρο.

2.2 Νανοδιήθηση

Στη νανοδιήθηση, η παρεμβαίνουσα φάση (intervening phase) είναι η μεμβράνη νανοδιήθησης. Κατά τα άλλα ισχύει ότι και στην υπερδιήθηση όσων αφορά τις φάσεις της διεργασίας. Τα διαλυμένα συστατικά ή τα μόρια που διαχωρίζονται με νανοδιήθηση έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 300 και έως 1 000. Οι μεμβράνες αυτής της διεργασίας επιτρέπουν διέλευση αλάτων κατά 15 – 90 %. Το μέγεθος των σωματιδίων που διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο είναι της τάξης του ενός νανομέτρου περίπου. Η νανοδιήθηση βρίσκει εφαρμογή σε μια σειρά εργασιών όπως, μεταξύ άλλων:

- Αποχρωματισμός πόσιμου ύδατος
- Προεργασία και επεξεργασία απομάκρυνσης μικροοργανισμών από το πόσιμο νερό με βιολογική καθίζηση (biofouling)
- Αφαίρεση αφομοιώσιμου οργανικού άνθρακα (AOC) και βιοδιασπώμενου διαλυμένου οργανικού άνθρακα (BDOC)
- Αποσκλήρυνση ύδατος
- Επεξεργασία αποβλήτων με σημαντικότερη συνεισφορά αυτή στην επεξεργασία του κατσίγαρου

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η διάκριση ανάμεσα στις διεργασίες και οι διαφορετικές λειτουργίες που οι μεμβράνες της κάθε διεργασίας εκτελούν.



Η νανοδιήθηση, μαζί με την υπερδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση, είναι μια από τις διεργασίες που εφαρμόζονται πρόσφατα στην επεξεργασία υδατών. Και οι τρεις μέθοδοι περιγράφουν μορφές πολύ εκλεπτυσμένης διήθησης, οι οποίες είναι ικανές να παράγουν ένα τελικό προϊόν ύδατος με τέτοια καθαρότητα που είναι ανέφικτη αυτή τη στιγμή από τα συμβατικά μέσα επεξεργασίας ύδατος. Το πραγματικό μέγεθος των πόρων κάθε μιας από τις χρησιμοποιούμενες μεμβράνες από πολυμερές μετριέται σε επίπεδα Armstrongs.

Η νανοδιήθηση είναι ικανή να ανακτήσει από το νερό συστατικά και σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από την υπερδιήθηση αλλά μεγαλύτερο από την αντίστροφη όσμωση. Διάφοροι τύποι της νανοδιήθησης καλύπτουν ολόκληρο το φάσμα ανάμεσα στην αντίστροφη όσμωση και την υπερδιήθηση. Βέβαια, όσο μικραίνουν οι πόροι, δηλαδή κυρίως στη νανοδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση, τόσο περισσότερο μεγαλώνει το κόστος. Παρόλα αυτά, λόγω του ότι το κόστος έχει να κάνει κυρίως με τους σωλήνες (pipes), τα πλαίσια (frames) και οτιδήποτε εξαρτάται από την ποσότητα του ύδατος που επεξεργαζόμαστε και όχι το είδος της διήθησης, το κόστος σε κάθε διεργασία είναι σχετικά παρόμοιο.

Αν και η νανοδιήθηση μοιάζει φυσικά με την υπερδιήθηση, ο λόγος διαφοροποίησης τους είναι ότι εκτελούν διαφορετικές λειτουργίες λόγω της διαφορετικής τάξης μεγέθους των πόρων των μεμβρανών τους. Η νανοδιήθηση είναι ένας όρος που επινοήθηκε περίπου πριν δέκα χρόνια για να ορίσει τις μεμβράνες που ήδη χρησιμοποιούνταν και αναφέρονταν ως “loose reverse osmosis”. Οι μεμβράνες αυτές έχουν διάμετρο πόρων περίπου ίση με ένα νανόμετρο και έχουν ως αποτέλεσμα τη μερική συγκράτηση των αλάτων. Οι τυπικές μεμβράνες νανοδιήθησης επιτρέπουν τη διέλευση ενός μεγαλύτερου ποσοστού μονοσθενών ιόντων αλάτων από ότι δισθενών ή τρισθενών ιόντων. Οι περισσότερες μεμβράνες νανοδιήθησης από πολυμερές φέρουν τυπικά φορτία, τα οποία απαγορεύουν τη διέλευση ιόντων μεγαλύτερου σθένους από ότι μονοσθενών μέσα από τη μεμβράνη.

Αν και η υπερνίκηση της οσμωτικής πίεσης είναι σπάνια βασικό στοιχείο στα συστήματα υπερδιήθησης ή μικροδιήθησης, μπορεί να αποτελέσει ένα μεγάλο και σημαντικό παράγοντα στα συστήματα νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης, καθώς αυτά συγκεντρώνουν άλατα και άλλα οργανικά. Η δρώσα δυναμική πίεση σε ένα σύστημα νανοδιήθησης είναι η υδραυλική πίεση και λιγότερο το διαφορικό της οσμωτικής πίεσης. Για βέλτιστο διαχωρισμό απαιτείται πίεση περίπου ίση με 14 bar ενώ για πίεση κάτω από 7 bar η απόδοση μειώνεται θεαματικά. Κατα τα λοιπά δεν διαφέρει η διεργασία της νανοδιήθησης από αυτή της υπερδιήθησης. (βλ. κεφ. 2.1.1, 2.1.2, 2.1.3)

2.3 Παράμετροι συνεχούς λειτουργίας μεμβρανών

Τάξη	Τύπος πολυμερούς	Μέγιστη θερμοκρασία	Μέγιστη πίεση	Βέλτιστη κλίμακα pH	Μέγιστο ελεύθερο χλώριο (ppm)
Αντίστροφη ώσμωση / νανοδιήθηση	CA	40	1000	2-8	2
	PA	65	1000	2-11	καθόλου
Υπερδιήθηση	CA	60	200	2-9	3
	Polysulfone (PS)	100	200	0,5-13	25
	Φθοριωμένη βινυλιδίνη (VF)	80	200	1-12	50
	Ακρυλο-Νιτρίλια (AN)	80	200	1-10	50

2.4 Σύγκριση διαμόρφωσης ροής των μεμβρανών

	ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ			
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	Ελικοειδή περιτύλιξη	Πορωδών ινών	Σωληνοειδής	Πλάκα και πλαίσιο
Κόστος	Χαμηλό	Χαμηλό	Υψηλό	Υψηλό
Πυκνότητα πακεταρίσματος	Υψηλή	UF-Υψηλή RO- πολύ υψηλή	Χαμηλό	Μέτριος
Δυνατότητα πίεσης	Υψηλή	UF-Χαμηλή RO-Υψηλή	UF-Χαμηλή RO-Μέτρια	Υψηλή
Επιλογές πολυμερούς μεμβράνης	Πολλές	Λίγες	Λίγες	Πολλές
Αντίσταση ρύπανσης	Επαρκής	UF-Καλή RO-Φτωχή	Πολύ καλή	Επαρκής
Καθαρότητα	Καλή	UF-Πολύ καλή RO-Φτωχή	Πολύ καλή	Καλή

2.5 Τυπικές πιέσεις λειτουργίας για διεργασίες μεμβρανών

RO- Θαλασσινό νερό	800-1000
RO- Απόβλητα και διαδικασίες	300-600
RO- Καθαρισμός ύδατος	200-350
RO-Λύματα (σπιτιών)	50
NF	100-200
UF	25-150
MF	10-25
*14,5 psig = 1 bar	

3. Περιγραφή Υλικού

3.1 Μεμβράνες

Μέσα από την ανάπτυξη της βιομηχανίας παραγωγής μεμβρανών έχουν δημιουργηθεί αρκετοί τρόποι στήριξης και διαμόρφωσης των μεμβρανών με στόχο να πληρούνται οι ακόλουθες ιδιότητες:

- Η μεμβράνη να είναι ημιπερατή για το σκοπό που τη θέλουμε
- Να έχει τη μεγαλύτερη δυνατή επιφάνεια
- Να έχει το μικρότερο δυνατό πάχος

Οι μεμβράνες διακρίνονται ανάλογα με το σχήμα, το μέγεθος και τον τρόπο στήριξης ως εξής:

- Επίπεδες μεμβράνες (flat membranes)
- Σπειροειδείς μεμβράνες ή μεμβράνες σπειροειδούς τυλίξεως (spiral – wound membranes)
- Κοίλες – ινώδεις μεμβράνες ή μεμβράνες διάταξης λεπτών πορωδών ινών (hollow – fiber membranes)
- Σωληνοειδούς διατάξεως (tubular module)

Ο τύπος μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση αυτής της πτυχιακής εργασίας είναι οι επίπεδες μεμβράνες σε διάταξη εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Αυτές έχουν ως τώρα κυρίως πειραματική χρήση για το χαρακτηρισμό της διαπερατότητας της μεμβράνης. Η μεμβρανοθήκες είναι εύκολο να κατασκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν και η επιφάνεια της μεμβράνης είναι καλά ορισμένη.

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

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

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

3.1.1 Μεμβράνες υπερδιήθησης

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν λεπτή κυκλική μορφή με διαφορετικό τύπο επιφάνειας σε κάθε πλευρά. Η μια επιφάνεια της μεμβράνης, η οποία αποκαλείται “skin” είναι πυκνής υφής και αποτελεί το ενεργό τμήμα της μεμβράνης. Η άλλη επιφάνεια της μεμβράνης είναι σπογγώδης και ενεργεί μόνο ως βάση για την επιφάνεια “skin” ενισχύοντας την αντοχή της μεμβράνης. Η επιφάνεια της κάθε μίας μεμβράνης είναι ίση με 0,018 m^2 αλλά πάντοτε χρησιμοποιούνται δύο μεμβράνες σε σειρά σε διστρωματικό σάντουιτς. Επομένως η ενεργή επιφάνεια πρέπει να θεωρείται ίση με 0,036m^2. Η ενεργή επιφάνεια και των δύο μεμβρανών υπερδιήθησης πρέπει να είναι προς την πλευρά του σάντουιτς που είναι στραμμένη προς την τροφοδοσία.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένα μεμβράνη υπερδιήθησης τύπου DSS-GR40PP της εταιρίας Alfa Laval. Το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένη είναι η πολυσουλφόνη (polysulphone). Το μοριακό βάρος στοιχείων που μπορούν να διαχωρίσουν (Molecular Weight Cut Off / MWCO), σύμφωνα με τον κατασκευαστή τους, ισούται περίπου με 100 000. Η επιφάνεια στήριξης είναι από πολυπροπυλένιο (PP).

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

μεμβράνη: GR40PP

Λειτουργία:	
pH	1 - 13
Πίεση (bar)	1 - 10
Θερμοκρασία (^oC)	0 - 75
Καθαρισμός:	
pH	1 - 13
Πίεση (bar)	1 - 5
Θερμοκρασία (^oC)	0 - 75

3.1.2 Μεμβράνες νανοδιήθησης

Η βασική δομή των μεμβρανών νανοδιήθησης παραμένει ίδια με αυτή των μεμβρανών υπερδιήθησης. Η μορφή τους είναι επίσης λεπτή κυκλική και η ενεργή επιφάνεια “skin” στηρίζεται από μια δεύτερη επιφάνεια πολυπροπυλενίου (PP). Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι μεμβρανών νανοδιήθησης. Ο τύπος NF99 και ο τύπος Nft50, οι οποίοι κατασκευάζονται από δύο διαφορετικές εταιρίες αλλά με παρόμοια χαρακτηριστικά και εύρος λειτουργιών. Το πορώδες τους είναι της τάξης του ενός νανομέτρου ανά πόρο και ίσως ελάχιστα μικρότερο για την NF99. Η επιφάνεια της κάθε μίας μεμβράνης είναι ίση με 0,018 m^2 αλλά πάντοτε, όπως έχουμε αναφέρει, χρησιμοποιούνται δύο μεμβράνες σε σειρά σε διστρωματικό σάντουιτς. Επομένως η ενεργή επιφάνεια πρέπει να θεωρείται ίση με 0,036m^2.

Η μεμβράνη νανοδιήθησης NF99 κατασκευάστηκε από την εταιρεία Alfa Laval, δηλαδή την ίδια εταιρεία που κατασκεύασε και τη μεμβράνη υπερδιήθησης GR40, με κωδικό αριθμό 517820. Η μεμβράνη νανοδιήθησης Nft50, από την άλλη, κατασκευάστηκε από την εταιρεία DSS, δηλαδή την εταιρεία που κατασκεύασε και την μονάδα DSS LabStack M20 για την οποία αναφέρονται περισσότερα πιο κάτω, και φέρει τον κωδικό αριθμό 517820 επίσης.

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

μεμβράνες νανοδιήθησης

Λειτουργία:	
pH	5 – 6,5
Πίεση (bar)	1 - 50
Θερμοκρασία (^oC)	0 - 30
Καθαρισμός:	
pH	3 - 8
Πίεση (bar)	1 -10
Θερμοκρασία (^oC)	0 - 30

3.2 Πειραματική Διάταξη – Μονάδα διήθησης

3.2.1 Περιγραφή της μονάδας DSS LabStack M20

Η παρούσα πτυχιακή εργασία ήρθε σε πέρας με τη χρήση της μονάδας DSS LabStack M20 (κωδικός αριθμός 517100) που είναι εγκαταστημένη στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μονάδα DSS LabStack M20 χρησιμοποιείται για την συμπύκνωση και το διαχωρισμό διαλυμάτων με διήθηση μέσω ημιπερατών μεμβρανών διαφόρων τύπων. Η μονάδα μπορεί να δεχθεί και να λειτουργήσει με μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης.

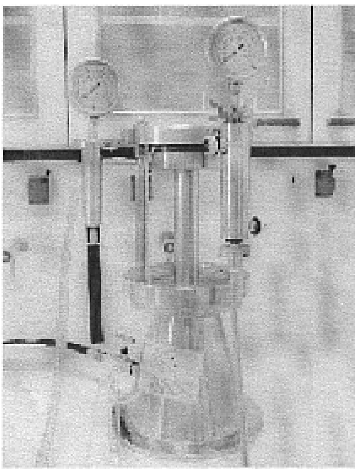
Η μονάδα DSS LabStack M20 αποτελείται από μεμβράνη διήθησης εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow) και υποστηρικτικά ελάσματα που συγκρατούνται συμπιεσμένα πάνω σε κατακόρυφο πλαίσιο. Το πλαίσιο συγκρατεί και διατηρεί τη συμπίεση της μεμβράνης και των ελασμάτων υποστήριξης και απαρτίζεται από φλάντζες απόληξης, κατακόρυφα μπουλόνια και βάση με ενσωματωμένο υδραυλικό κύλινδρο.

Το τμήμα της κυλινδρικής στήλης είναι εξοπλισμένο με εναλλάκτη θερμότητας, πιεσόμετρο εισόδου, πιεσόμετρο εξόδου, βαλβίδα εκτόνωσης της πίεσης, συνδετικά τεμάχια εισόδου και συνδετικά τεμάχια εξόδου.

Στην μονάδα συνδέεται υδραυλική αντλία που λειτουργεί χειροκίνητα, η οποία απαιτείται για τη συμπίεση του συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης. Αυτή η αντλία όταν τεθεί σε λειτουργία ασκεί πίεση ίση με 320 bar περιμετρικά του συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων, μέσω του υδραυλικού κυλίνδρου, κρατώντας έτσι το όλο σύστημα στην κατάλληλη θέση για να διεξαχθεί το πείραμα. Η εν λόγω αντλία είναι εξοπλισμένη με ενσωματωμένο ρεζερβουάρ λαδιού, χειροκίνητη βαλβίδα εκτόνωσης πίεσης και υδραυλικό σωλήνα υψηλής πίεσης. Ο τελευταίος συνδέεται με τον υδραυλικό κύλινδρο της μονάδας και μεταφέρει εκεί την πίεση από τη χειροκίνητη αντλία. Η υδραυλική αντλία που χρησιμοποιήθηκε αφορά στο μοντέλο P392 της εταιρίας ENERPAC.

Επιπλέον των παραπάνω, είναι απαραίτητη η χρήση βοηθητικής αντλίας εξοπλισμένης με κινητήρα και δίκτυο σωληνώσεων για την εξασφάλιση της ροής του διαλύματος διαμέσου του υδραυλικού κυλίνδρου και προς το σύστημα μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης (σάντουιτς). Ο κινητήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο VARMECA-10 τύπου 013XDSGHHEMA της εταιρείας Leroy Somer και η χρησιμοποιούμενη αντλία αφορά στο μοντέλο Hydra – Cell Industrial Pump, τύπου G13XDSGHHEMA, της εταιρείας WANNER ENGINEERING INC.

Για τα πειράματα απαιτείται δεξαμενή τροφοδοσίας των διαλυμάτων. Στα εν λόγω πειράματα χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 2 λίτρων.



Φωτογραφία της μονάδας

Το σχήμα που ακολουθεί περιγράφει τα διάφορα μέρη της LabStack M20.

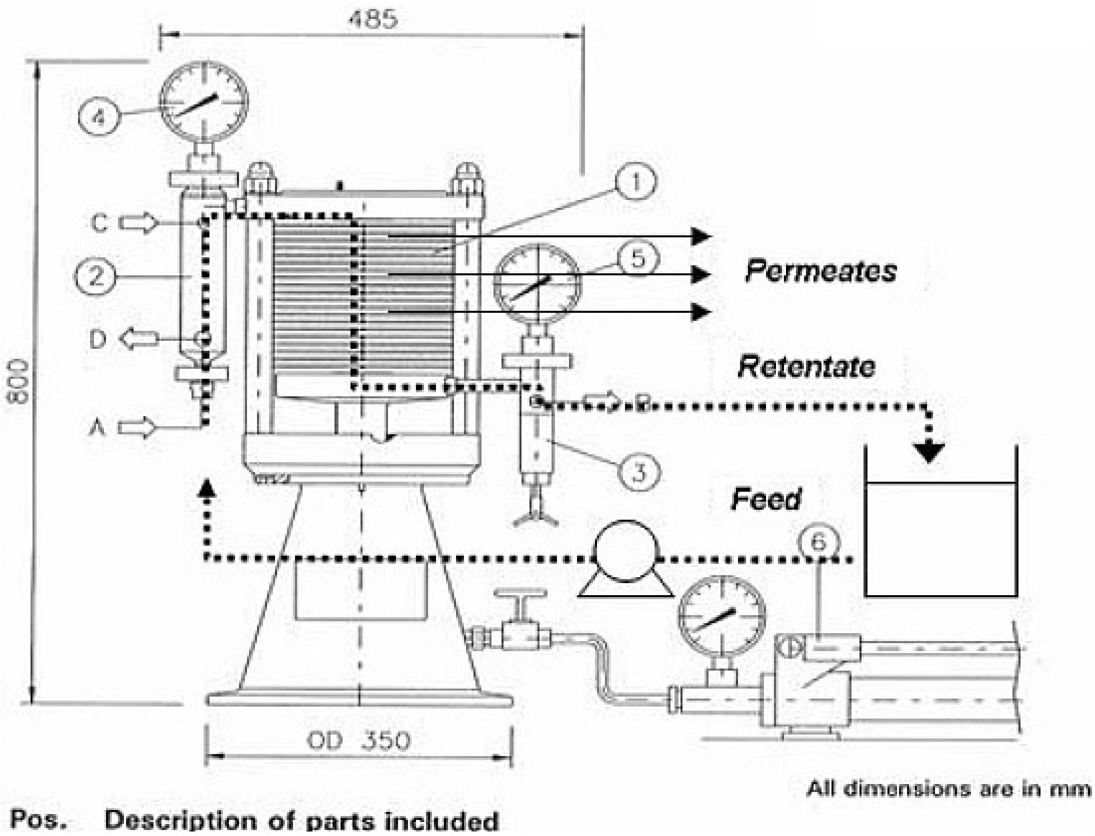
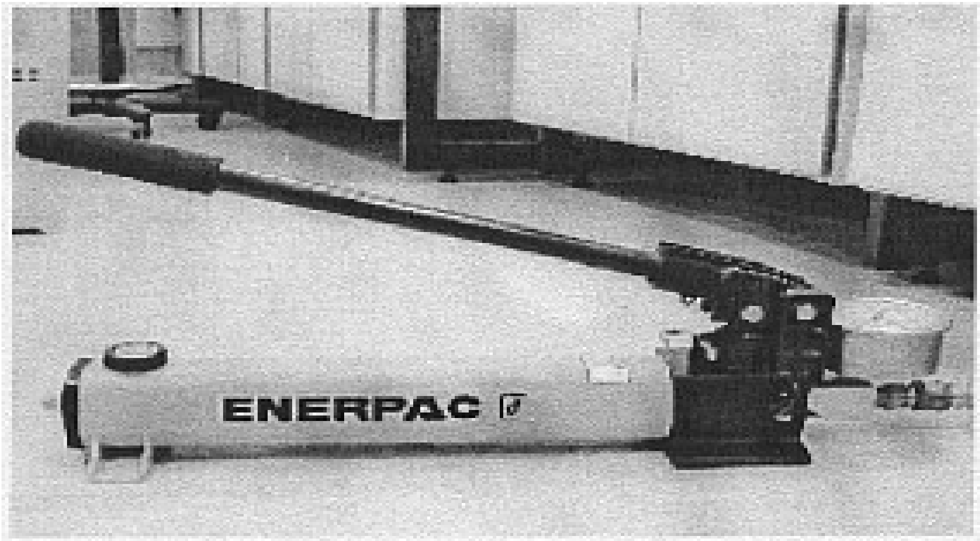
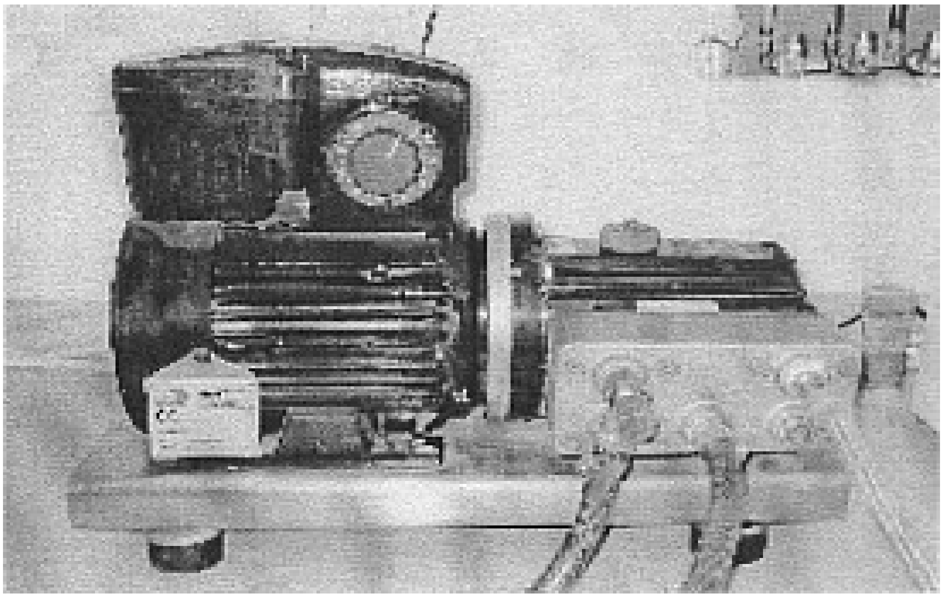


Fig. 2. DSS Labstack pilot. 1 spacer and support plates with permeate outlets and hoses, 2 heat exchanger, 3 retentate adjusting valve, 4 feed pressure gauge, 5 retentate pressure gauge, 6 hydraulic tool. A, feed inlet; B, retentate outlet; C, cooling/heating medium inlet/outlet; D, cooling/heating medium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

πηγή: Camille Sagne, Claire Fargues, Richard Lewandowski, Marie-Laure Lameloise, Martine Decloux, *Screening of reverse osmosis membranes for the treatment and reuse of distillery condensates into alcoholic fermentation* .



Χειροκίνητη υδραυλική αντλία



Κινητήρας και Υδραυλική Αντλία

3.2.2 Λειτουργία της μονάδας DSS LabStack M20

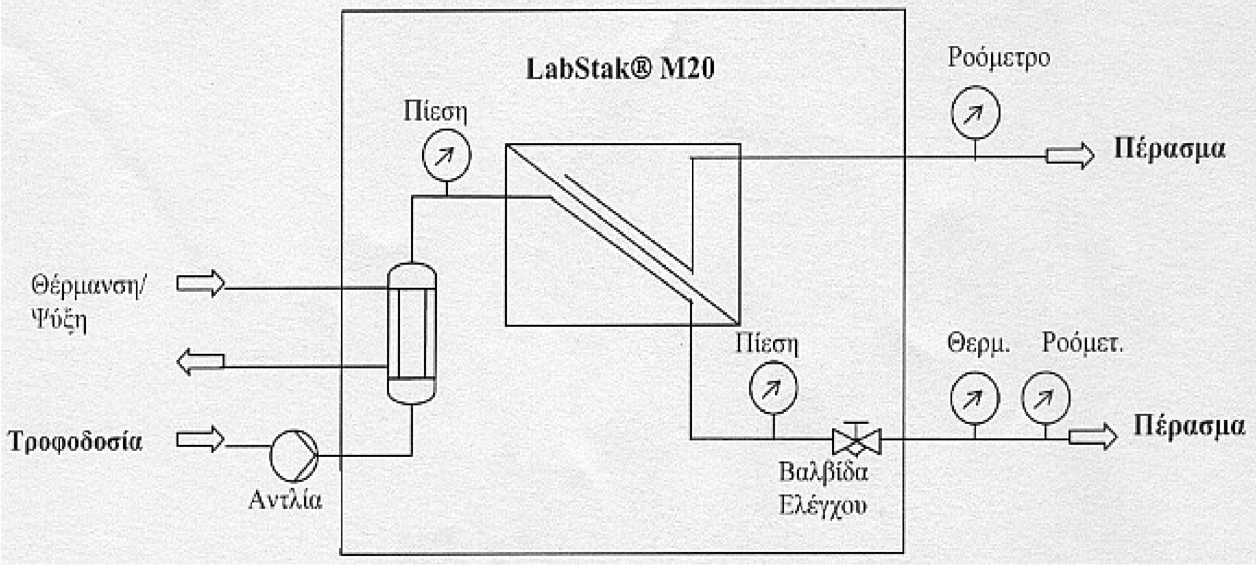
Η λειτουργία της μονάδας DSS LabStack M20 στηρίζεται στην αρχή της διήθησης εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Η αντλία, η οποία φέρει κινητήρα, τροφοδοτεί το διάλυμα διαμέσου του συμπιεσμένου συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης.

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

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

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

Το σχήμα που ακολουθεί περιγράφει πολύ καλά σχηματικά την όλη λειτουργία.



3.2.3 Χαρακτηριστικά Μονάδας DSS LabStack M20

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

4. Περιγραφή Διαλυμάτων

Προκειμένου να καταλήξουμε στα διαλύματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία, προηγήθηκε προεπεξεργασία του κατσίγαρου. Ο κατσίγαρος είναι τα υγρά απόβλητα από ελαιουργεία, πλούσια σε φαινόλες, πηκτίνες και διάφορες διατροφικές ίνες μεταξύ άλλων. Αυτά τα συστατικά επιθυμούμε όχι μόνο να αφαιρέσουμε, αφού δημιουργούν πολλά προβλήματα κατά τη διάθεση του κατσίγαρου στο περιβάλλον, αλλά και να τα ανακτήσουμε, αφού σε μικρότερες συγκεντρώσεις είναι χρήσιμα για τον εμπλουτισμό τροφίμων.

Η προεπεξεργασία αυτή του κατσίγαρου είναι αποτέλεσμα ερευνών που συνεχίζουν να διενεργούνται στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι έρευνες αυτές διεξάγονται από τον κ. Βασίλειο Γκέκα, Καθηγητή του Πολυτεχνείου Κρήτης, καθώς και από τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Χάρη Γαλανάκη. Η προεπεξεργασία αυτή θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του κ. Χάρη Γαλανάκη και έτσι ακολουθεί μόνο μια μικρή αναφορά ικανή να καλύψει τις ανάγκες καλύτερης κατανόησης του γιατί μελετήθηκαν συγκεκριμένα αυτά τα δύο διαλύματα και πως αυτά παρασκευάστηκαν από τον υποψήφιο διδάκτορα.

Έτσι, κατά την προεπεξεργασία του κατσίγαρου αρχικά λαμβάνει χώρα η μέθοδος της φυγοκέντρισης. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι το ίδιο το προϊόν του κατσίγαρου αλλά με μειωμένα λίπη. Στη συνέχεια ο κατσίγαρος συμπυκνώνεται και υπόκειται σε εκχύλιση, παρουσία αιθανόλης 5% (v/v) και κιτρικού οξέος 1% (w/v), στους 80^{o}C για 25 λεπτά. Στο εκχύλισμα γίνεται προσθήκη αιθανόλης 85% (v/v) στους 100^{o}C για δέκα λεπτά. Προκύπτει έτσι το διάλυμα που θα υποστεί χημική κατακρήμνιση σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να προκύψουν δύο νέα προϊόντα:

1. πολυφαινόλες
2. ξηρό μείγμα αερίων

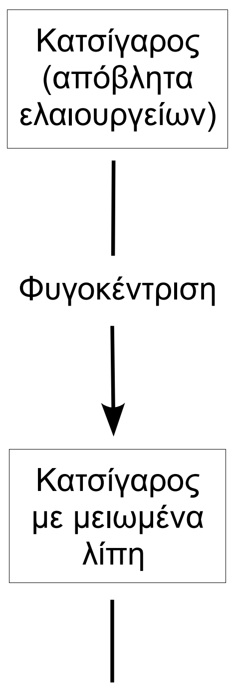
Το πρώτο προϊόν (πολυφαινόλες) υφίσταται αραίωση σε αιθανόλη και φιλτράρισμα, έτσι ώστε να προκύψει το καινούργιο προϊόν “πολυφαινόλες σε διάλυμα με 85% αιθανόλη”. Αυτό είναι το διάλυμα την απόκριση του οποίου σε διεργασίες μεμβρανών υπερδιήθησης και νανοδιήθησης μελετήσαμε, κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Χρησιμοποιήθηκε δε, αντί αυτού, διάλυμα προσομοίωσης, το οποίο περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο.

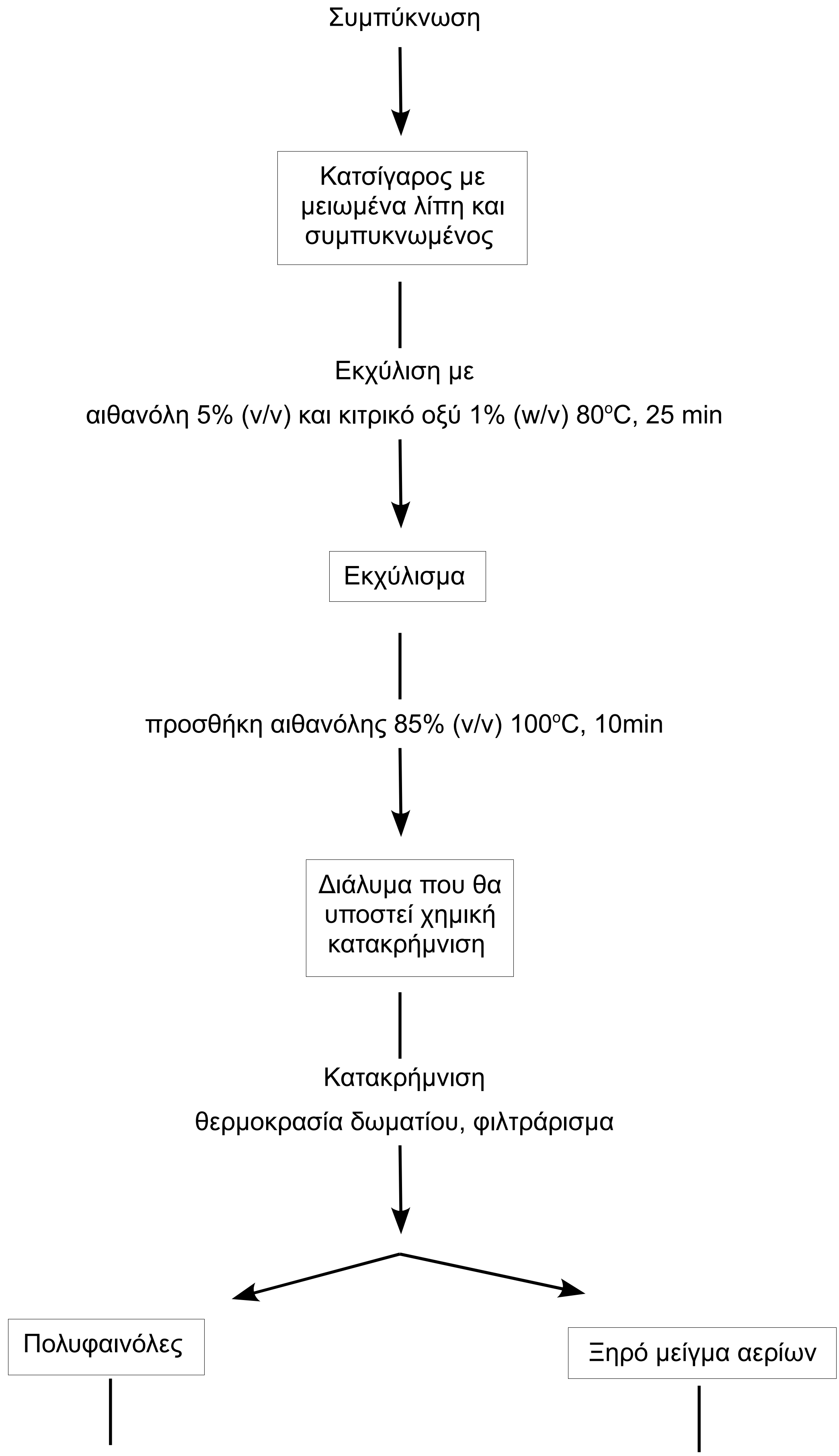
Το δεύτερο προϊόν (“ξηρό μείγμα αερίων”) υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία. Αρχικά προστίθεται σε αυτό χλωροφόρμιο και ακετόνη και φιλτράρεται. Το μείγμα αερίων χωρίς λίπη που προκύπτει στεγνώνεται στους 70^{o}C και υφίσταται διάλυση 2% (w/v) σε νερό, και αφήνεται για μια νύχτα στους 10^{o}C (ώστε να μην εξατμίζεται η αιθανόλη). Το επόμενο πρωί, μετά από χημική κατακρήμνιση και φυγοκέντριση, είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε το προηγούμενο υγρό διάλυμα στα εξής δύο προϊόντα:

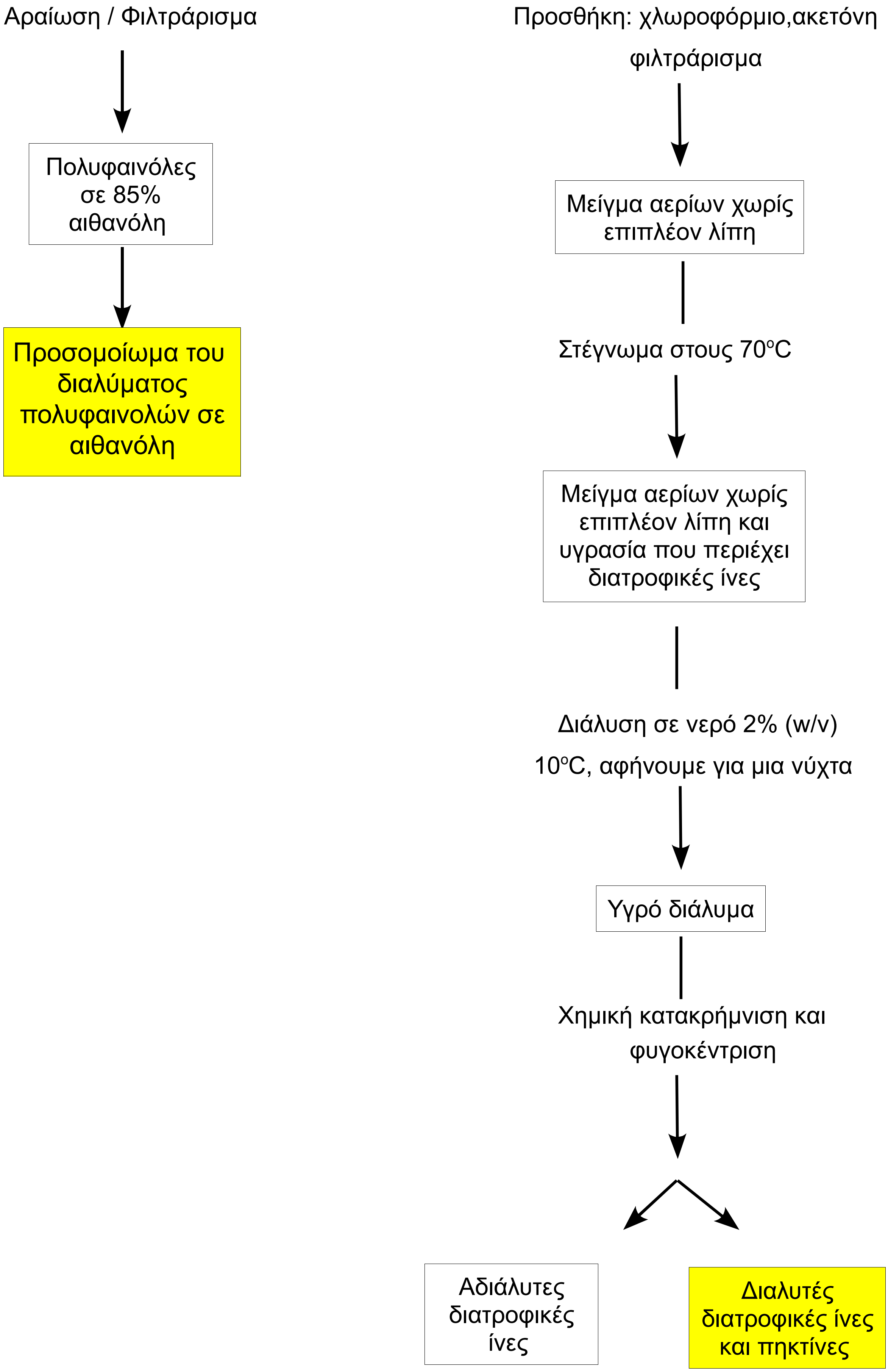
1. Αδιάλυτες διατροφικές ίνες.
2. Διαλυτές διατροφικές ίνες και πηκτίνες.

Το τελευταίο προϊόν (”διαλυτές διατροφικές ίνες και πηκτίνες”) μελετήθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας με σκοπό την απομάκρυνση από αυτό μέρους των ιόντων που περιέχει. Τελικός στόχος, που όμως ξεφεύγει από τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, είναι η παραγωγή ενός προϊόντος πλούσιου σε πηκτίνες και με ιδιότητες ζελατινοποίησης για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων.

Ακολουθεί σχηματικά η περιγραφόμενη παραπάνω διαδικασία. Με τονισμένο φόντο πλαισίου φαίνονται τα δύο διαλύματα που μας ενδιαφέρουν.




Συμπύκνωση
Κατσίγαρος με μειωμένα λίπη και συμπυκνωμένος
Εκχύλιση με
αιθανόλη 5% (v/v) και κιτρικό οξύ 1% (w/v) 80^{o}C, 25 min
Εκχύλισμα
προσθήκη αιθανόλης 85% (v/v) 100^{o}C, 10min
Διάλυμα που θα υποστεί χημική κατακρήμνιση
Κατακρήμνιση
θερμοκρασία δωματίου, φιλτράρισμα
Πολυφαινόλες
Ξηρό μείγμα αερίων


Αραίωση / Φιλτράρισμα
Πολυφαινόλες σε 85% αιθανόλη
Προσομοίωμα του διαλύματος πολυφαινολών σε αιθανόλη
Προσθήκη: χλωροφόρμιο,ακετόνη φιλτράρισμα
Μείγμα αερίων χωρίς επιπλέον λίπη
Στέγνωμα στους 70°C
Μείγμα αερίων χωρίς επιπλέον λίπη και υγρασία που περιέχει διατροφικές ίνες
Διάλυση σε νερό 2% (w/v) 10°C, αφήνουμε για μια νύχτα
Υγρό διάλυμα
Χημική κατακρήμνιση και φυγοκέντριση
Αδιάλυτες διατροφικές ίνες
Διαλυτές διατροφικές ίνες και πηκτίνες

Στα πειράματά μας χρησιμοποιούμε τελικά τα εξής δύο δείγματα, που προκύπτουν από την παραπάνω διαδικασία:

1. Προσομοίωμα των Πολυφαινολών σε διάλυμα με 85% αιθανόλη.
2. Υδατικό διάλυμα με διατροφικές ίνες και Πηκτίνες.

4.1 Προσομοίωμα των πολυφαινολών σε διάλυμα με αιθανόλη

Η συγκέντρωση πολυφαινολών στο διάλυμα προς προσομοίωση μετρήθηκε από 1000 έως 2500 ppm, αναλόγως του αρχικού δείγματος αποβλήτων ελαιουργείων και της αντίστοιχης συγκέντρωσης πολυφαινολών σε εκείνο. Για αυτό το λόγο δημιουργήθηκε και μελετήθηκε προσομοίωμα με 2500 ppm πολυφαινόλες περίπου και 85% αιθανόλη, έτσι ώστε να καλυφθεί το πιο ακραίο σενάριο. Το συγκεκριμένο διάλυμα με τη σειρά του, αρχικά χρησιμοποιείται ως έχει αλλά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων επιλέχθηκε να χρησιμοποιείται αραιωμένο διάλυμα με 10% αιθανόλη και περίπου 300 ppm φαινόλες, για λόγους αύξησης του χρόνου ζωής των μεμβρανών.

Η σύσταση και ο τρόπος παρασκευής του διαλύματος προσωμοίωσης (πολυφαινόλες σε διάλυμα με αιθανόλη) περιγράφεται στη συνέχεια.

Σε ογκομετρική φιάλη δύο λίτρων προστίθενται:

- 1 g Gallic Acid
- 1 g Catechol
- 1 g 4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid
- 0,5 g Caffeic Acid
- 0,5 g 4-hydroxybenzoic acid
- 0,5 g 2-hydrocinnamic acid
- 0,5 g Syringic acid
- 1717 ml Ethanol (99%) h' 1789 ml Ethanol (95%)

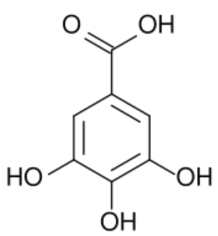
Στη συνέχεια αραιώνουμε μέχρι τη χαραγή των δύο λίτρων με νερό. Η περιεκτικότητα σε φαινόλες μετρήθηκε με χρήση φασματοφωτόμετρου και επιβεβαιώθηκε ότι είναι 2500 ppm.

Οι φαινόλες που χρησιμοποιήθηκαν για το παραπάνω διάλυμα είναι αυτές που προκύπτει από τη βιβλιογραφία ότι υπάρχουν στον κατσίγαρο στη συγκεκριμένη περίπου αναλογία.

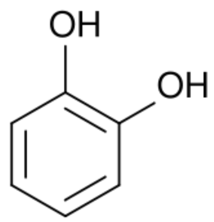
Αξίζει να αναφερθεί ότι οι φαινόλες είναι ενώσεις που χαρακτηρίζονται από έναν αρωματικό δακτύλιο με μια ομάδα -ΟΗ (υδροξύλιο) απευθείας συνδεδεμένη σε αυτόν (ArOH). Σχηματικά, αν το υδρογόνο του αρωματικού πυρήνα του βενζολίου αντικατασταθεί από υδροξύλιο, οι ενώσεις που προκύπτουν χαρακτηρίζονται σαν φαινόλες. Αν και οι φαινόλες είναι τυπικά αλκοόλες, η συμπεριφορά τους δεν είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ανάλογη, έτσι η αναφορά σε αυτές και η περιγραφή τους γίνεται πάντα σε ξεχωριστό κεφάλαιο στα εγχειρίδια χημείας. Οι φαινόλες έχουν συνήθως εμπειρικά ονόματα.

Οι φαινόλες και πολυφαινόλες δείχνουν όξινο χαρακτήρα, σε αντίθεση με τις αλκοόλες που είναι ουδέτερες. Είναι χαρακτηριστικό ότι κάθε μία από τις φαινόλες μπορεί να είναι 1 000 000 φορές περισσότερο όξινη από μια αλκοόλη. Για αυτό το λόγο και ενισχύουν τον όξινο χαρακτήρα των αποβλήτων ελαιουργείων (κατσίγαρος) και μελετούνται τρόποι για την απομάκρυνσή τους από αυτά. Πέρα από αυτό όμως, μπορούν σε μικρότερες συγκεντρώσεις να αποτελέσουν φυσικά αντιοξειδωτικά και επομένως η ανάκτησή τους και χρήση τους στη βιομηχανία τροφίμων είναι ζητούμενο.

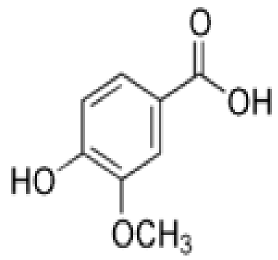
Ακολουθούν οι τύποι και τα ονόματα των φαινολών που χρησιμοποιήθηκαν στο διάλυμα προσομοίωσης.



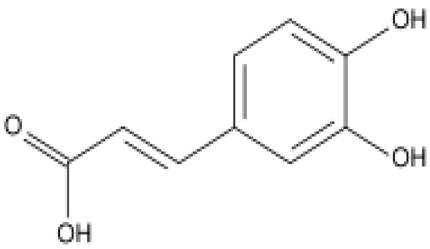
Gallic Acid



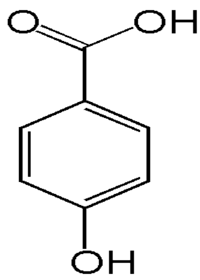
Catechol



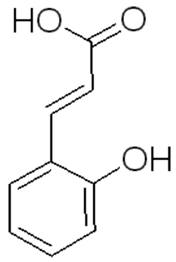
4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid



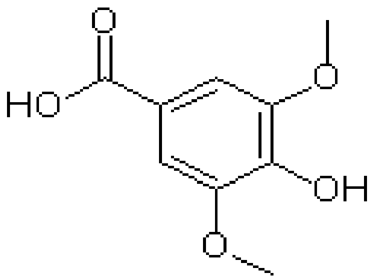
Caffeic Acid



4-hydroxybenzoic acid



2-hydrocinnamic acid



Syringic acid

4.2 Υδατικό διάλυμα με Διατροφικές Ίνες και Πηκτίνες

Το διάλυμα αυτό προέρχεται από το μείγμα αερίων χωρίς λίπη. Η σύσταση του μείγματος αυτού λοιπόν μπορεί να μας κατατοπίσει και για τη σύσταση του υδατικού διαλύματος που παρήχθη από αυτό.

Χρησιμοποιήθηκαν 2g μείγματος αερίων για κάθε 100 ml απιονισμένου νερού στο οποίο διαλύθηκαν (2% (w/v)) και κατόπιν διαχωρίστηκαν από το μη υδατοδιαλυτό μέρος, όπως περιγράφεται και παραπάνω. Ο λόγος που χρησιμοποιείται απιονισμένο νερό είναι προφανώς για να μην αλλοιώσουμε τη σύσταση του δείγματος με επιπλέον ιόντα. Η ποσοστιαία σύσταση αυτών των γραμμαρίων αερίων σε διάφορα συστατικά, έχει ως εξής:

Παράμετρος	**Μείγμα αερίων χωρίς λίπη**
	Περιεχόμενο % (w/w)
Νερό	10.0
Λίπη και έλαια	-
Διαλυτό κλάσμα	63.7
Ολικές Φαινόλες	3.0
Ολικές Ίνες	5.1
Διαλυτές Ίνες	2.4
Αδιάλυτες Ίνες	2.7
Διαλυτό GalA (galacturonic acid)	2.1
Ash (ανόργανα συστατικά)	38.5
Klason Lignin	32.5

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα οι διαλυτές ίνες στον αέρα είναι 2.4% (w/w). Άρα στο διάλυμα με τα δύο γραμμάρια σε απιονισμένο νερό θα είναι:

2g * 0.024 = 0.048 g διαλυτές ίνες σε 100 ml νερό

Δηλαδή η σύστασή του διαλύματος, με το οποίο θα εργαστούμε τελικά στη μεμβράνη υπερδιήθησης, σε διαλυτές διατροφικές ίνες είναι 0.048% (w/v). Αυτά είναι μακρομόρια που πρέπει λογικά να συγκρατηθούν από τη μεμβράνη και να παραμείνουν στο κομμάτι του συμπυκνώματος.

Η σύσταση όσων αφορά το υδατοδιαλυτό GalA (galacturonic acid) είναι αντίστοιχα:

2 g * 0.021 = 0.042 g GalA σε 100 ml νερό

Δηλάδή 0.042% (w/v) GalA. Αυτό είναι ουσιαστικά το ποσοστό των πτητικών, αφού αυτό είναι το GalA κατά βάση. Πρόκειται πάλι για συστατικό που πρέπει λογικά να διαχωριστεί από τα ιόντα μένοντας στη φάση του συμπυκνώματος.

Η περιεκτικότητα σε ash υπολογίζεται ομοίως ως εξής:

2 g * 0.38 = 0.76 g ash σε 100 ml νερό

Δηλαδή το διάλυμα περιέχει 0.76 % (w/v) ash. Το ash (μεταφρ. τέφρα) είναι ουσιαστικά όλα τα ανόργανα συστατικά του αερίου μείγματος. Σε αυτά ανήκουν εκτός από τα ιόντα και ανόργανα στοιχεία σε οργανικές ενώσεις, π.χ. άζωτο, φώσφορο σε τανίνες, οργανικά οξέα, κα. Τα ιόντα αυτά πρέπει να διαχωριστούν από το υπόλοιπο διάλυμα με χρήση μεμβράνης υπερδιήθησης και περιμένουμε να περάσουν στο διήθημα ή αλλιώς πέρασμα της διεργασίας της υπερδιήθησης. Αυτό γιατί αποτελούν εμπόδιο κατά τη διαδικασία της ζελατινοποίησης για την οποία έχουμε σκοπό να προετοιμάσουμε το διάλυμα στα πλαίσια της συγκεκριμένης πτυχιακής εργασίας. Δεν είναι δυνατό όμως να γνωρίζουμε το ποσοστό του ash που αφορά σε ιόντα και μόνο.

Για το λόγο αυτό είμαστε υποχρεωμένοι να εργαστούμε με το πιο ακραίο σενάριο προκειμένου να είμαστε σίγουροι. Σύμφωνα με αυτό, θα υποθέσουμε ότι όλο το ash αποτελείται από ιόντα. Επομένως στο διάλυμα που καταλήγει στη μεμβράνη υπερδιήθησης έχουμε μέχρι και 0.76% ιόντα και σίγουρα όχι παραπάνω. Αυτό το ποσοστό έχουμε σκοπό να μειώσουμε και αυτό το ποσοστό ιόντων είναι που μπορεί να μας βοηθήσει να κάνουμε εκτιμήσεις για τη συγκράτηση από τη μεμβράνη υπερδιήθησης με μετρήσεις αγωγιμότητας, αφού τα ιόντα αυτά φέρουν το ηλεκτρικό φορτίο του διαλύματος.

Τα υπόλοιπα συστατικά δεν ενδιαφέρουν κατά τη διαδικασία της υπερδιήθησης, αφού ούτε προσθέτουν ούτε και αφαιρούν κάτι στη διεργασία.

5. Περιγραφή Αναλυτικών Μεθόδων

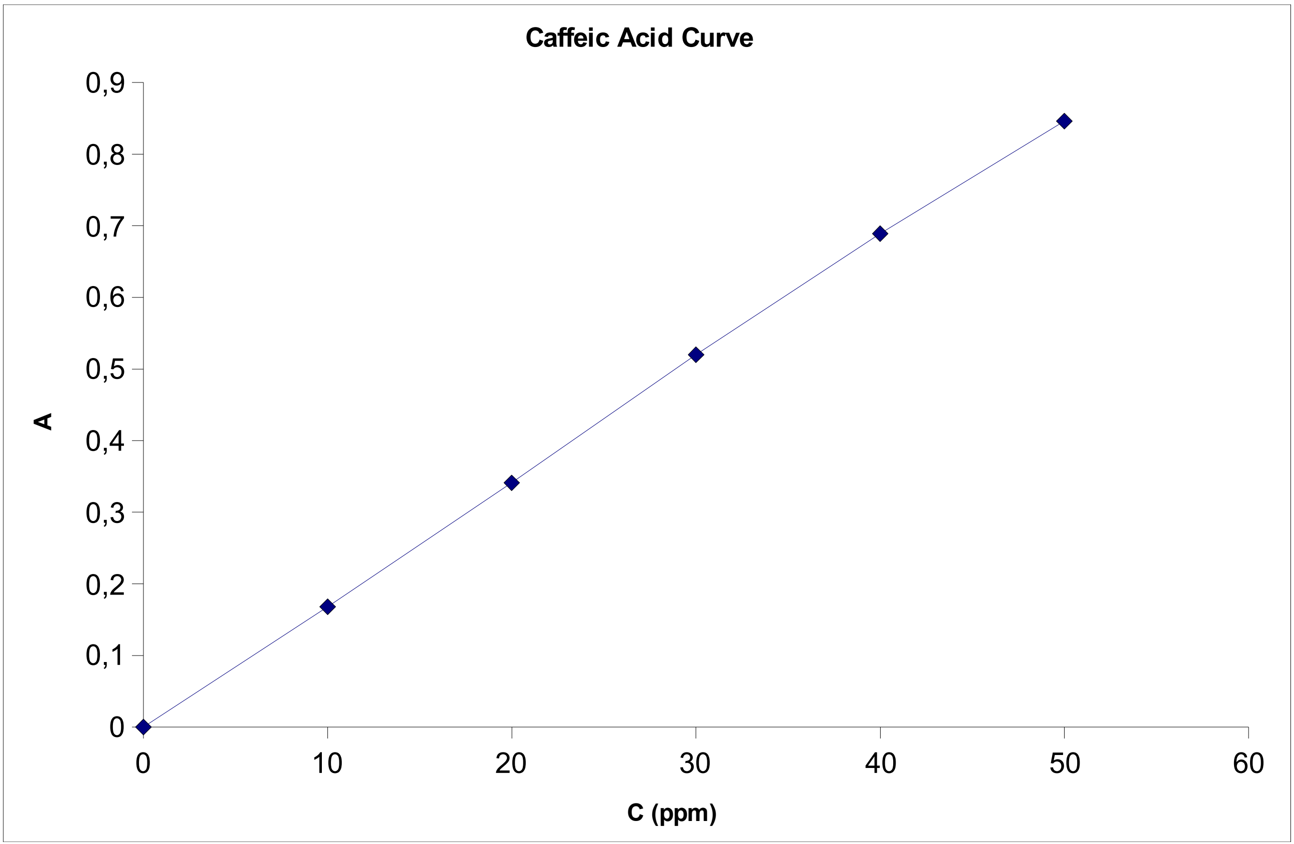
Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων από τις διεργασίες της υπερδιήθησης και της νανοδιήθησης προέκυψε η ανάγκη να χρησιμοποιηθούν δύο μέθοδοι υπολογισμού ή εκτίμησης της συγκέντρωσης. Αυτές ήταν η μέθοδος Folin Ciocalteau σε φασματοφωτόμετρο και η μέτρηση της αγωγιμότητας με ένα απλό αγωγιμόμετρο.

5.1 Φασματοφωτόμετρο και μέθοδος Folin-Ciocalteau

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων ολικών φαινολών στα διαλύματά που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκε η μέθοδος της μέτρησης απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο. Μετρήθηκε έτσι η συγκέντρωση τόσο στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν όσο και στο πέρασμα και συμπύκνωμα που προήλθε από τη νανοδιήθηση.

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως καφεϊκό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin Ciocalteau. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετική απορρόφηση ανάλογα με τη συγκέντρωση φαινολών σε αυτά. Έτσι με χάραξη μιας πρότυπης καμπύλης απορρόφησης συναρτήσει συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός ενός αγνώστου δείγματος μέσω της μέτρησης απορρόφησης. Η μέτρηση των ολικών φαινολικών ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα στηρίζεται στην επιλεκτική αντίδρασή τους με το αντιδραστήριο Folin- Ciocalteau.

Η πρότυπη καμπύλη παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας διαλύματα 0, 10, 20, 30, 40 και 50 mg/L διαλύματος καφεϊκού οξέος σε μεθανόλη-νερό. Τα διαλύματα “περνούν” από το φασματοφωτόμετρο ακολουθώντας μια διαδικασία όπως αυτή που περιγράφεται παρακάτω και για τα δείγματα των διαλυμάτων. Οι τιμές ολικών φαινολών εκφράζονται ως ισοδύναμα καφεϊκού οξέος σε mg/L ή ppm. Προκύπτει ένα διάγραμμα όπως αυτό που ακολουθεί:



Όπου A η ένδειξη του φασματοφωτόμετρου και C η συγκέντρωση φαινολών που αντιστοιχεί σε αυτή την απορρόφηση.

Κάθε δείγμα προς μέτρηση υφίσταται αραίωση 1:200 πριν μετρηθεί στο φασματοφωτόμετρο και 5 ml από αυτό προστίθεται σε φιάλες των 25 ml που μπαίνουν στο φασματοφωτόμετρο ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με την κατασκευή της καμπύλης. Η αραίωση γίνεται εμπειρικά ώστε η τελική απορρόφηση του δείγματος να βρίσκεται στη περιοχή τιμών της καμπύλης αναφοράς. Η μετρούμενη απορρόφηση μετατρέπεται σε ppm καφεϊκού οξέος βάση της εξίσωσης της ευθείας της καμπύλης αναφοράς και κατόπιν πολλαπλασιάζεται με τον βαθμό αραίωσης του διαλύματος ώστε να αναχθεί στην τιμή της πραγματικής συγκέντρωσης των φαινολών στο διάλυμα. Από την καμπύλη και την αραίωση που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία προκύπτει ότι αρκεί να πολλαπλασιάσουμε την ένδειξη του φασματοφωτόμετρου με 200 και να διαιρέσουμε με 0,0171.

Ακολουθεί αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται κατά τη λειτουργία του φασματοφωτόμετρου:

1) Ανοίγουμε το φασματοφωτόμετρο και περιμένουμε να κάνει *initialization*. Κατόπιν γεμίζουμε μια κυψελίδα τύπου *G* (για το ορατό φάσμα) με απιονισμένο νερό και κάνουμε *base correction*. Κατόπιν πηγαίνουμε στο πρόγραμμα *Photometric* για την διαδικασία της φωτομέτρησης.

2) 5 ml δείγματος (αραιωμένου δείγματος, τυφλού ή πρότυπου διαλύματος) τοποθετούνται σε μία ογκομετρική φιάλη των 25 ml.

3) 0.25 ml αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteau προστίθενται στην φιάλη και το μίγμα αναδεύεται ισχυρά για 3 min ακριβώς.

4) 1 ml κορεσμένου διαλύματος ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3, 35% w/v) προστίθεται και κατόπιν η φιάλη πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι την χαραγή.

5) Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται στο σκοτάδι για 1 h ακριβώς. Κατόπιν μετράται η απορρόφηση του διαλύματος στα 725 nm, χρησιμοποιώντας τυφλό διάλυμα για τον μηδενισμό του φασματοφωτόμετρου. Το τυφλό διάλυμα παρασκευάζεται ακριβώς με το ίδιο πρωτόκολλο, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό σαν αρχικό δείγμα.

6) Η τελική συγκέντρωση υπολογίζεται χρησιμοποιώντας πρότυπη καμπύλη.

Αντιδραστήρια:

1) *Folin-Ciocalteau* (2N).

2) *Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου*. 35 g of Na_2CO_3 διαλύονται σε 100 ml απιονισμένου νερού.

3) *Διάλυμα καφεϊκού οξέος*. 1 g καφεϊκού οξέος διαλύεται σε 100 ml μεθανόλης (Διάλυμα Α). 1ml διαλύματος Α διαλύεται σε 100 ml απιονισμένου νερού (Διάλυμα Β, 100 ppm).

5.2 Αγωγιμότητα

Σε ένα από τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκε σαν καταλληλότερη μέθοδος εκτίμησης της συγκέντρωσης η χρήση αγωγιμόμετρου για μέτρηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων από το διάλυμα.

Ως ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διαλύματος ορίζουμε μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ή μη ιόντων, το σθένος τους, τη συγκέντρωση τους, την κινητικότητα τους, το ιξώδες και τη θερμοκρασία και του διαλύματος καθώς και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού με την οποία πραγματοποιείται η μέτρηση. Αν όλα τα παραπάνω παραμένουν σταθερά κατά τη διάρκεια ενός πειράματος εκτός από τη συγκέντρωση, τότε η αγωγιμότητα μπορεί να αποτελέσει δείκτη αυτής.

6. Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

6.1 Υπερδιήθηση Υδατικού διαλύματος με Διατροφικές Ίνες και Πηκτίνες

6.1.1 Μόνο απιονισμένο νερό

Σε κάθε μία από τις σειρές πειραμάτων που ήρθαν σε πέρας, της διεργασίας υπερδιήθησης με το υπό μελέτη διάλυμα προηγείται το πέρασμα από τη μεμβράνη μόνο απιονισμένου νερού. Αυτό γίνεται για τους εξής λόγους:

- Για να διασφαλιστεί ότι όντος η πειραματική διάταξη δουλεύει όπως πρέπει (δηλαδή ότι είναι καλές οι συνδέσεις, ότι υπάρχει ροή προς και από τη μεμβράνη και ότι δεν υπάρχουν ανεπιθύμητες διαρροές).
- Για τον προκαταρκτικό καθαρισμό της μεμβράνης από τυχόν σκόνη και άλλες ξένες ουσίες.
- Για να υπάρχει μια πρώτη εικόνα αν η συμπεριφορά της μεμβράνης είναι η αναμενόμενη.
- Για να μετρηθούν οι χρόνοι διέλευσης απιονισμένου νερού προς το διήθημα (ώστε να μπορούν να συγκριθούν με τους χρόνους μετά το πείραμα αν χρειαστεί να γίνει εκτίμηση ενδεχόμενου fouling της μεμβράνης).

Η ποσότητα απιονισμένου νερού που χρησιμοποιήθηκε για τα παραπάνω ήταν δύο λίτρα. Ποσότητα ικανή ώστε να μη διακοπεί σε καμία φάση του πειράματος η τροφοδοσία. Φυσικά, ολόκληρη η ποσότητα αυτή αλλάζει στο ενδιάμεσο των παραπάνω ενεργειών. Αυτό γίνεται για να εξασφαλιστεί η επιθυμητή καθαρότητα και απρόσκοπτη μελέτη των παραπάνω διεργασιών.

Ό λόγος που η διαδικασία επαναλαμβάνεται για πέντε όγκους σε κάθε πίεση είναι η διασφάλιση της αξιοπιστίας των μετρήσεων και ο περιορισμός του σφάλματος μέσω της επανάληψης.

Στο συγκεκριμένο πείραμα με τη μεμβράνη υπερδιήθησης DSS-GR40PP, οι χρόνοι που μετρήθηκαν για απιονισμένο νερό, καθώς και οι πιέσεις σε bar κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα κάθε μέτρηση φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. Όπου όγκος εννοείται του διηθήματος, δηλαδή ότι περνάει από τη μεμβράνη.

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
0 bars	50	2'29''54	150
	50	2'28''40	149
	50	2'29''87	150
	50	2'31''71	152
	50	2'31''81	152
		M.O:	150,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
1 bar	100	1'34''98	95
	100	1'33''57	94
	100	1'33''95	94
	100	1'34''67	95
	100	1'34''79	95
		M.O:	94,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
2 bars	100	1'26''63	87
	100	1'25''86	86
	100	1'25''46	86
	100	1'25''87	86
	100	1'26''40	87
		M.O:	86,4

Η σωστή λειτουργία της διάταξης και η καλή απόκριση των μεμβρανών επιβεβαιώνεται από τους παρακάτω χρόνους και τους οπτικούς ελέγχους κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Όπως παρατηρούμε ο χρόνος που χρειάζεται το διήθημα για να διέλθει τη μεμβράνη υπερδιήθησης μειώνεται όσο αυξάνεται η πίεση. Αυτό ήταν και το αναμενόμενο. Για να φανεί καλύτερα αυτή η συμπεριφορά και να γίνει κατανοητή αλλά και συγκρίσιμη θα κατασκευάσουμε ένα διάγραμμα της πυκνότητας ροής του περάσματος σε σχέση με την πίεση. Η πυκνότητα ροής (flux) εκφράζεται ως γνωστό σε $L/m^2/h$ (λίτρα ανά τετραγωνικό μέτρο ανά ώρα) και χρησιμοποιείται πολύ συχνά σαν μέγεθος για να εκφράσει την ικανότητα της μεμβράνης. Προκύπτει με διαίρεση της παροχής του περάσματος (L/h) προς την επιφάνεια της μεμβράνης (m^2). Ακολουθούν οι υπολογισμοί και το διάγραμμα.

Στα 0 bars έχουμε:

150,6 sec * 20 = 3012 sec για να περάσει 1 L

3012 sec / 60 = 50,2 min

Άρα: 1L / 50,2 min $\rightarrow$ 0,0199 L/min $\rightarrow$ 1,195 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,195 L/h * 24 h = 28,69 L/24h

28,69(L/24h) / 0,036 (m^2) $\rightarrow$ 796,81 L/ m^2/24h

Στο 1 bar ομοίως έχουμε:

94,6 sec * 10 = 946 sec

946 sec / 60 = 15,77 min

1 L / 15,77 min = 0,063 L/min = 3,81 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

3,81 L/h * 24h = 91,33 L/24h

91,33 (L/24h) / 0,036 (m^2) = 2356,99 L/ m^2/24h

Στα 2 bar ομοίως έχουμε:

86,4 * 10 = 864 sec

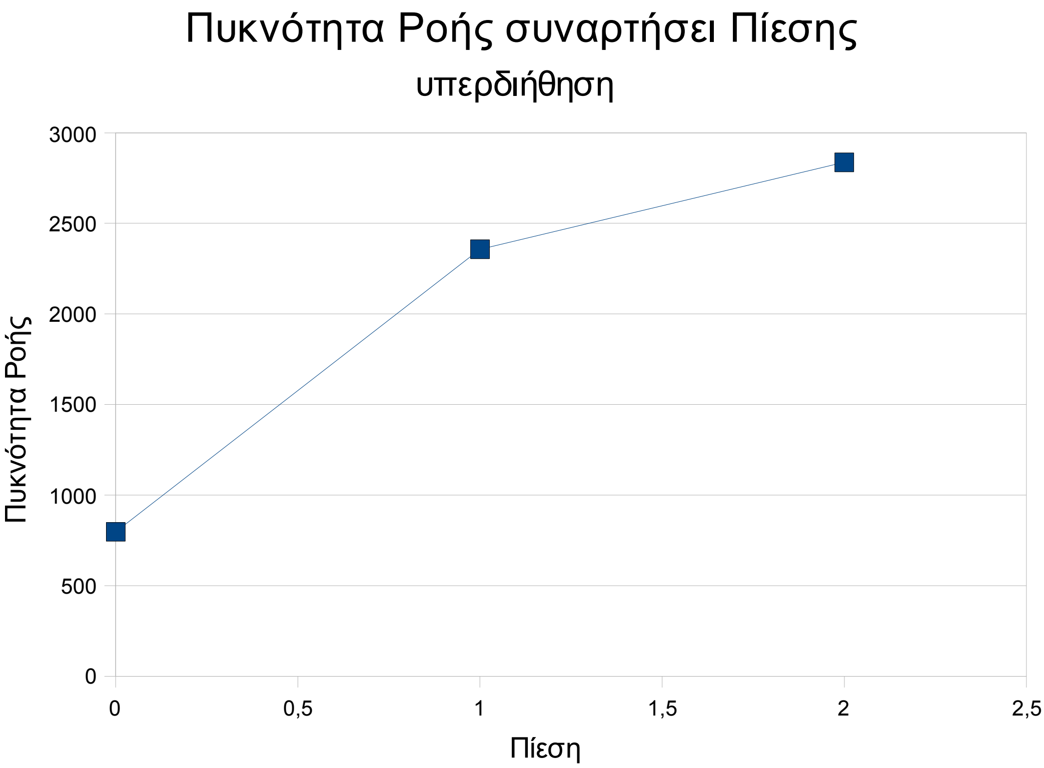
846 / 60 = 14,1 min

1 / 14,1 = 0,071 L/min = 4,26 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

4,26 * 24 = 102,13 L/24h

102,13 / 0,036 = 2836,88 L/ m^2/24h



6.1.2 Το υδατικό διάλυμα με διατροφικές ίνες και πηκτίνες

Μετά τη διεργασία με απιονισμένο νερό, ακολουθεί η διεργασία υπερδιήθησης με το υπό μελέτη διάλυμα στην ίδια μεμβράνη. Παρακάτω φαίνονται οι μετρήσεις για αυτό το διάλυμα σε διάφορες πιέσης λειτουργίας.

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
0 bars	50	3'08''50	189
	50	3'11''03	191
	50	3'12''13	192
	50	3'13''73	194
	50	3'14''53	195
		Μ.Ο:	192,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
1 bar	100	4'21''50	262
	100	4'27''55	268
	100	4'32''08	272
	100	4'33''23	273
	100	4'33''77	274
		M.O:	269,8

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
2 bars	100	4'31''21	271
	100	4'36''09	276
	100	4'40''52	281
	100	4'45''36	286
	100	4'52''40	293
		M.O:	281,4

Η πυκνότητα ροής (flux) για κάθε πίεση υπολογίζεται όπως και στην περίπτωση του απιονισμένου νερού.

Στα 0 bars έχουμε:

192,2 sec * 20 = 3844 sec για να περάσει 1 L

3844 sec / 60 = 64,07 min

Άρα: 1L / 64,07 min → 0,0157 L/min → 0,937 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,937 L/h * 24 h = 22,48 L/24h

22,48 (L/24h) / 0,036 (m^2) → 624,35 L/ m^2/24h

Στο 1 bar ομοίως έχουμε:

269,8 sec * 10 = 2698 sec

2698 sec / 60 = 44,97 min

1 L / 44,97 min = 0,022 L/min = 1,33 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,33 L/h * 24h = 32,02 L/24h

32,02 (L/24h) / 0,036 (m^2) = 889,54 L/ m^2/24h

Στα 2 bar ομοίως έχουμε:

281,4 * 10 = 2814 sec

2814 / 60 = 46,9 min

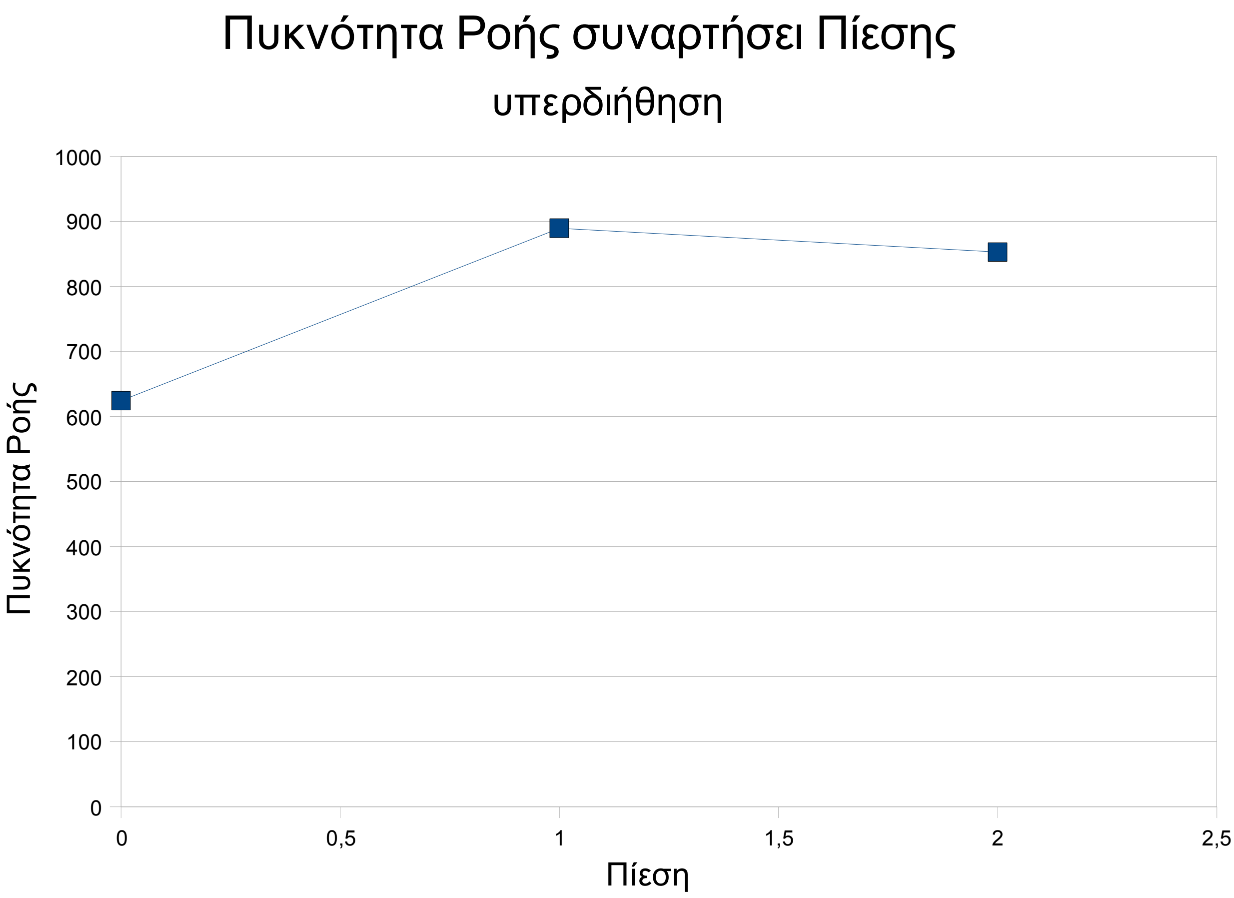
1 / 46,9 = 0,021 L/min = 1,28 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

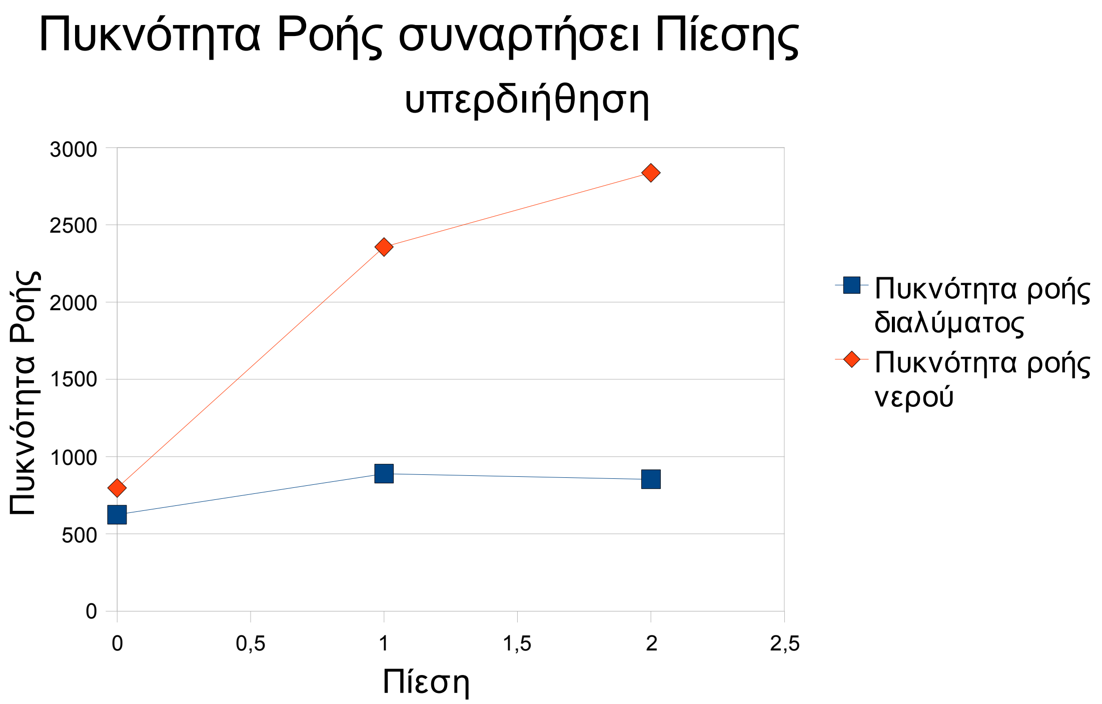
1,28 * 24 = 30,70 L/24h

30,70 / 0,036 = 852,88 L/ m^2/24h

Προκύπτει το διάγραμμα πυκνότητας ροής συναρτήσει της πίεσης.



Ενδιαφέρον έχει να δούμε ταυτόχρονα το διάγραμμα από το νερό και το διάγραμμα από το υδατικό διάλυμα. Όπως φαίνεται παρακάτω η διαφορά στην πυκνότητα ροής ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις είναι μεγάλη, επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι πρέπει να περιμένουμε αποκλίνουσες τιμές για τόσο διαφορετικές στα χαρακτηριστικά τους ουσίες.



Από το διάγραμμα της πυκνότητας ροής συναρτήσει της πίεσης έχουμε μια πρώτη ένδειξη ότι ίσως η μεμβράνη μας να υφίσταται fouling, αν συνεχιστεί η διεργασία. Αυτό γίνεται αντιληπτό αν παρατηρήσουμε την καμπύλη της πυκνότητας ροής, η οποία μάλλον έχει την τάση να πάρει φθίνουσα πορεία. Αν δεν υπήρχε fouling, το φυσιολογικό για την καμπύλη θα ήταν να έχει πορεία συνεχώς αύξουσα μέχρι ένα σημείο, από το οποίο και μετά θα σταθεροποιείτο, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία. Σε πειράματα που ακολουθούν θα δούμε και την περίπτωση να έχει μετρηθεί πυκνότητα ροής σε πιέσεις που αυτή έχει αρχίσει να παραμένει σταθερή.

Σε κάθε περίπτωση πάντως ο ισχυρισμός ότι υπάρχει fouling είναι ανεδαφικός μέχρι να μελετήσουμε τη συμπεριφορά της μεμβράνης και πάλι με νερό. Εξάλλου η διαφορά στην κλίση της καμπύλης μετά το 1 bar δεν είναι και τόσο μεγάλη. Θα μπορούσε δηλαδή να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

6.1.3 Μόνο απιονισμένο νερό στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη

Το ότι υπάρχει fouling επιβεβαιώθηκε μόνο αφού επαναλήφθηκε η διεργασία της υπερδιήθησης μόνο με νερό. Από τη σύγκριση της πυκνότητας ροής απιονισμένου νερού σε καινούργια μεμβράνη με την πυκνότητα ροής στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη αυτό γίνεται ξεκάθαρο. Είναι μάλιστα ξεκάθαρο από την πρώτη μέτρηση στα 0 bars και έτσι δε συνεχίσαμε στις υπόλοιπες πιέσεις.

Ακολουθούν οι μετρήσεις και το διάγραμμα.

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
0 bars	10	4'35''19	275
	10	4'32''27	272
	10	4'46''23	286
	10	4'36''00	276
	10	4'34''46	275
		M.O:	276,8

Στα 0 bars έχουμε:

276,8 sec * 100 = 27680 sec

27680 sec / 60 = 461,33 min

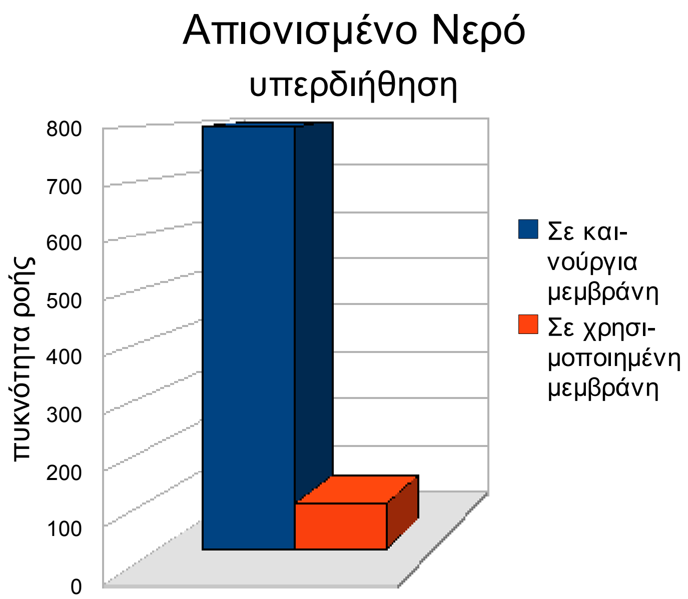
1 L / 461,33 min = 0,0022 L/min = 0,13 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,13 L/h * 24h = 3,12 L/24h

3,12 (L/24h) / 0,036 (m^2) = 86,71 L/ m^2/24h

Προκύπτει το παρακάτω σχήμα, ενδεικτικό της διαφοράς.



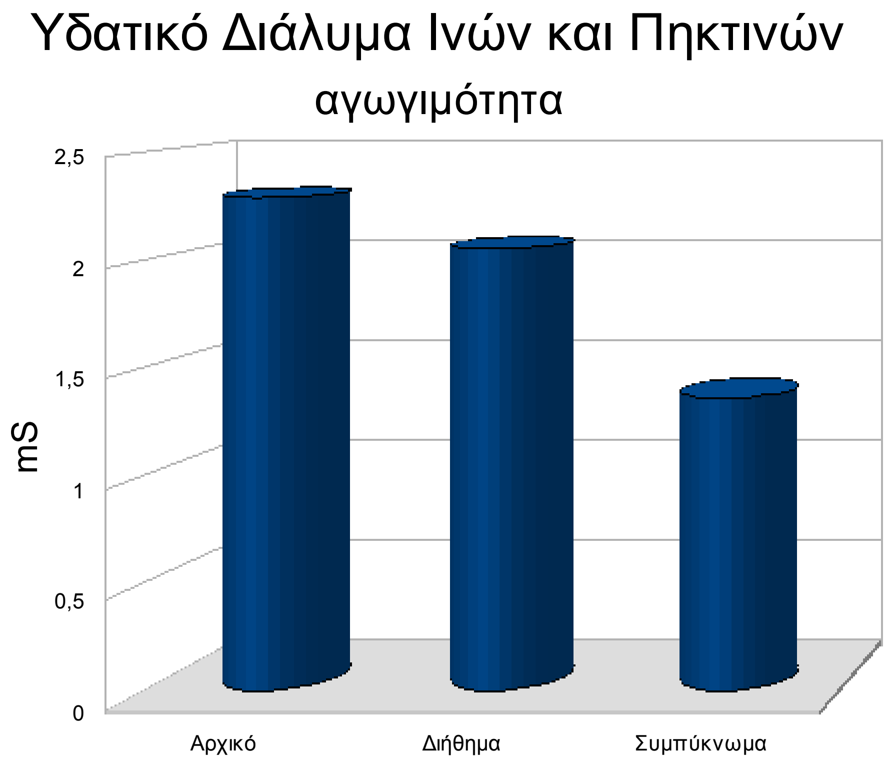
6.1.4 Μετρήσεις της αγωγιμότητας

Παράλληλα με τις παραπάνω μετρήσεις για την πυκνότητα ροής, έγιναν και μετρήσεις της αγωγιμότητας του αρχικού υδατικού διαλύματος με διατροφικές ίνες και πηκτίνες, καθώς και του συμπυκνώματος και του διηθήματος που προέκυψε από αυτό. Αυτές είναι οι μετρήσεις με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, αφού όπως θα δούμε στη συνέχεια ο στόχος του να υπάρξει μια κάποια απομάκρυνση των ιόντων επιτεύχθηκε. Στο διήθημα περνούν τα περισσότερα από τα ιόντα όπως δείχνουν οι μετρήσεις αγωγιμότητας. Οι μονάδες αγωγιμότητας είναι τα mS (m Siemens).

Από την έξοδο του διηθήματος συλλέξαμε 500 ml και μετρήσαμε την αγωγιμότητα τους, την οποία συγκρίνουμε με αυτή του συμπυκνώματος και του αρχικού διαλύματος.

Δείγμα	**Αγωγιμότητα (mS)**
Αρχικό διάλυμα	2,29
Διήθημα (πέρασμα)	2,05
Συμπύκνωμα	1,36

Πιο παραστατικά στο σχήμα που ακολουθεί.



Όπως φαίνεται το συμπύκνωμα έχει τη μισή σχεδόν αγωγιμότητα σε σχέση με το αρχικό διάλυμα. Δηλαδή η μεμβράνη συγκρατεί μόνο τις διατροφικές ίνες και τις πηκτίνες και επιτρέπει στα ιόντα να διέρχονται. Αν μάλιστα η παραπάνω διεργασία συνεχιστεί με αλλαγή της μεμβράνης που υφίσταται fouling, τότε κατά πως φαίνεται θα καθαρίζαμε όλο και περισσότερο το συμπύκνωμα μας από ιόντα. Δυστυχώς δεν υπάρχουν στοιχεία για τη συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, τα οποία αν υπήρχαν θα ήταν δυνατή και μια εκτίμηση της ίδιας της συγκέντρωσης. Η αγωγιμότητα πάντως και από μόνη της είναι μια εξαιρετική ένδειξη.

6.2 Υπερδιήθηση προσομοιώματος διαλύματος φαινολών με 85% αιθανόλη

6.2.1 Μόνο απιονισμένο νερό

Στην περίπτωση αυτή η αναμενόμενη σαν βέλτιστη πίεση λειτουργίας της μεμβράνης, από τη βιβλιογραφία και την διεθνή συλλογική εμπειρία, είναι γύρω στα 4 bar. Για αυτό το λόγο και οι μετρήσεις με απιονισμένο νερό πριν και μετά το διάλυμα προσομοίωσης έγιναν σε αυτή την πίεση. Αυτό κρίνεται ότι καλύπτει πλήρως τις ανάγκες συγκρισιμότητας.

Όμοια με το προηγούμενο πείραμα έχουμε τα παρακάτω.

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
4 bars	100	1'19''09	79
	100	1'20''68	81
	100	1'24''44	85
	100	1'25''41	86
	100	1'24''78	85
		Μ.Ο:	83,2

Στα 4 bar λοιπόν έχουμε:

83,2 * 10 = 832 sec

832 / 60 = 13,87 min

1 / 13,87 = 0,073 L/min = 4,38 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

4,38 * 24 = 105,11 L/24h

30,70 / 0,036 = 2919,71 L/ m^2/24h

Αυτή η πυκνότητα ροής κρίνεται απόλυτα ικανοποιητική, αφού αν υποθετικά την προσθέταμε στο διάγραμμα με τις μικρότερες πιέσεις στο πρώτο πείραμα η καμπύλη θα παρέμενε σε αύξουσα πορεία με τάσεις σταθεροποίησης. Αυτό είναι και το αναμενόμενο και λογικό. Επειδή όμως πρόκειται για νέα μεμβράνη, οπότε μπορεί να υπάρχουν μικροδιαφοροποιήσεις στην απόδοση παρά το ότι είναι του ίδιου τύπου (GR40PP), δεν κρίναμε επιστημονικά απόλυτα ορθό να προβούμε στην κατασκευή συνδυαστικού διαγράμματος με τις μετρήσεις και των δύο σειρών πειραμάτων.

6.2.2 Το φαινολικό διάλυμα προσομοίωσης με 85% αιθανόλη

Ακολουθούν οι μετρήσεις από την διεργασία υπερδιήθησης με το υπό μελέτη διάλυμα.

Στα 0 bar η ροή του διηθήματος ήταν ουσιαστικά μηδενική.

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
1 bar	25	0'57''25	58
	25	0'56''82	57
	25	1'00''97	61
	25	1'00''16	60
	25	1'00''06	60
		Μ.Ο:	59,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
2 bars	50	1'35''09	95
	50	1'41''75	102
	50	1'52''25	112
	50	1'56''68	117
	50	1'48''06	108
		M.O:	106,8

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
3 bars	50	1'42''50	103
	50	1'43''97	104
	50	1'49''35	110
	50	1'47''97	108
	50	1'47''99	108
		M.O:	106,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
4 bars	50	1'46''00	106
	50	1'46''09	106
	50	1'47''18	107
	50	1'47''91	108
	50	1'47''98	108
		M.O:	107

Ήδη παρατηρούμε ότι η διαφορά των μετρήσεων στα 3 bar με αυτές στα 4 bar είναι μικρή. Επομένως η αρχική μας εκτίμηση ότι κάπου εκεί θα έχουμε την καλύτερη δυνατή λειτουργία της μεμβράνης ήταν σωστή. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα που κατασκευάστηκε με τη διαδικασία που ακολουθεί.

Στο 1 bar έχουμε:

59,2 * 40 = 2368 sec

2368 / 60 = 39,47 min

1 / 39,47 = 0,025 L/min = 1,52 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,52 * 24 = 36,48 L/24h

36,48 / 0,036 = 1013,42 L/ m^2/24h

Στα 2 bars έχουμε:

106,8 * 20 = 2136 sec

2136 / 60 = 35,6 min

1 / 35,6 = 0,028 L/min = 1,69 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,69 * 24 = 40,45 L/24h

40,45 / 0,036 = 1123,60 L/ m^2/24h

Στα 3 bars έχουμε:

106,6 * 20 = 2132 sec

2132 / 60 = 35,53 min

1 / 35,53 = 0,028 L/min = 1,69 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,69 * 24 = 40,53 L/24h

40,53 / 0,036 = 1125,83 L/ m^2/24h

Στα 4 bars έχουμε:

107 * 20 = 2140 sec

2140 / 60 = 35,67 min

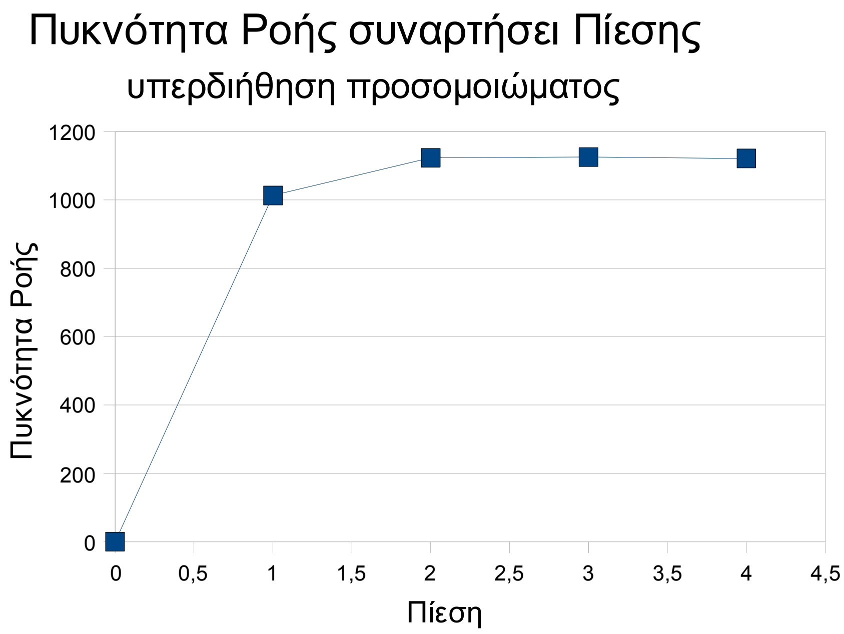
1 / 35,67 = 0,028 L/min = 1,68 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,68 * 24 = 40,37 L/24h

40,37 / 0,036 = 1121,39 L/ m^2/24h

Η κατασκευή του διαγράμματος πυκνότητας ροής συναρτήσει της πίεσης για τη συγκεκριμένη μεμβράνη υπερδιήθησης και για το συγκεκριμένο διάλυμα με φαινόλες και αιθανόλη είναι πλέον δυνατή.



6.2.3 Μόνο απιονισμένο νερό στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
4 bars	100	0'44''91	106
	100	0'45''22	106
	100	0'45''56	107
	100	0'45''94	108
	100	0'47''56	108
		Μ.Ο:	107

Στα 4 bars επομένως έχουμε:

107 * 10 = 1070 sec

1070 / 60 = 17,83 min

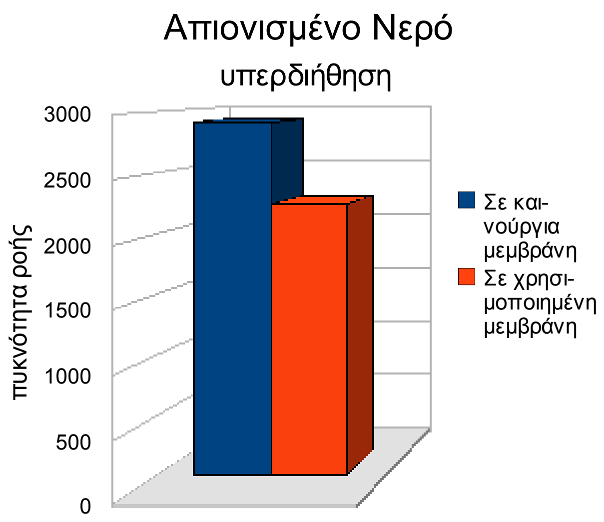
1 / 17,83 = 0,056 L/min = 3,37 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

3,37 * 24 = 80,76 L/24h

80,76 / 0,036 = 2243,41 L/ m^2/24h

Η σύγκριση της πυκνότητας ροής απιονισμένου νερού σε καινούργια μεμβράνη με την πυκνότητα ροής στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη φαίνεται καθαρά στο σχήμα που ακολουθεί.



Η διαφορά των δύο τιμών του παραπάνω διαγράμματος αν δεν οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα, είναι μάλλον ενδεικτική του φαινομένου που είναι γνωστό σαν διόγκωση της μεμβράνης (swelling). Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, η αντοχή του πολυμερούς της μεμβράνης στο αιθανολικό προσωμοίωμα δεν είναι ικανοποιητική. Σαν λόγος όμως για να αποκλείσουμε τη χρήση αυτής της μεμβράνης αυτός από μόνος του δεν αρκεί. Θα πρέπει να προχωρήσουμε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων από τη μέτρηση των συγκεντρώσεων για να ξεκαθαρίσει το τοπίο.

6.2.4 Μέτρηση συγκεντρώσεων με χρήση Φασματοφωτόμετρου και τη βοήθεια της μεθόδου Folin-Ciocalteau

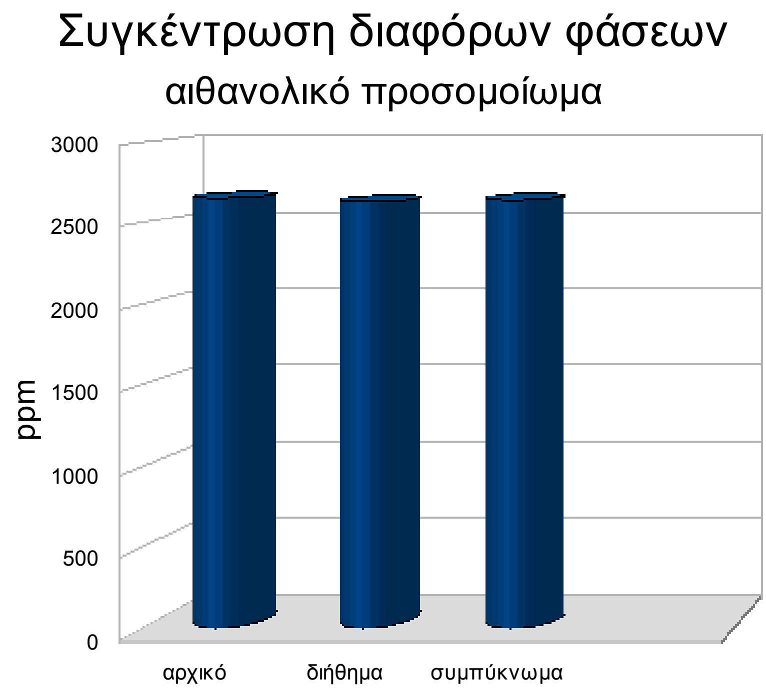
Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το αρχικό διάλυμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα. Από το διήθημα συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε δείγμα από λειτουργία σε πίεση τεσσάρων bar, αφού σε αυτή την πίεση έχουμε την καλύτερη απόκριση της μεμβράνης. Συλλέχθηκαν 500 mL διηθήματος και περίπου 1,5 L συμπυκνώματος. Η μέθοδος μέτρησης περιγράφεται διεξοδικά στο τέταρτο κεφάλαιο.

Οι μετρήσεις του οργάνου και η αναγωγή σε συγκέντρωση βρίσκονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Φάση	Ένδειξη Φασματοφωτόμετρου	Συγκέντρωση (ppm)
αρχικό	0,23	2654,97
διήθημα (4 bars)	0,23	2631,58
συμπύκνωμα	0,23	2643,27

Κατά τη χρήση του προγράμματος open office calc για την κατασκευή του παραπάνω πίνακα, γίνονται αυτόματα στρογγυλοποιήσεις στο τελευταίο δεκαδικό, όπως παρατηρούμε. Οι αρχικές τιμές ήταν 0,227 για το αρχικό, 0,225 για το διήθημα και 0,026 για το συμπύκνωμα.

Κατασκευάζουμε διάγραμμα των συγκεντρώσεων για να φανεί ξεκάθαρα ότι έχουμε να κάνουμε με πολύ μικρές διαφοροποιήσεις.



Είναι ολοφάνερο από τα παραπάνω ότι η μεμβράνη δε συγκράτησε φαινόλες, καθώς συναντάται η ίδια συγκέντρωση από αυτές και στο διήθημα και στο συμπύκνωμα. Αυτό μας υποχρεώνει να επαναλάβουμε το πείραμα με μεμβράνη μικρότερου πορώδους. Θα περάσουμε επομένως σε διεργασία νανοδιήθησης αυτή τη φορά. Επίσης θα αραιώσουμε το διάλυμα σε 10% αιθανόλη για να μηδενίσουμε ενδεχόμενο swelling.

6.3 Νανοδιήθηση προσομοιώματος διαλύματος φαινολών με 10% αιθανόλη και χρήση της μεμβράνης Nf99

Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη σειρά πειραμάτων είναι η Nf 99. Οι πιέσεις που χρειάζονται οι μεμβράνες νανοδιήθησης για να λειτουργήσουν ικανοποιητικά είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των μεμβρανών υπερδιήθησης. Για το λόγο αυτό σε αυτή τη σειρά πειραμάτων μετρήθηκαν περισσότερες πιέσεις.

6.3.1 Μόνο απιονισμένο νερό

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
2 bars	10	35'58''28	2158
	10	34'35''41	2076
	10	35'42''66	2143
	10	35'59''47	2160
	10	36'35''09	2195
		M.O:	2146,4

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
3 bars	10	21'31''03	1291
	10	21'26''87	1287
	10	21'27''28	1287
	10	21'35''21	1295
	10	21'42''39	1302
		M.O:	1292,4

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
4 bars	10	14'17''97	840
	10	13'43''63	824
	10	13'40''28	821
	10	13'47''59	828
	10	13'53''22	833
		M.O:	829,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
5 bars	10	8'35''16	515
	10	8'30''37	511
	10	8'32''23	512
	10	8'34''19	514
	10	8'33''56	514
		M.O:	513,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
6 bars	10	5'53''78	354
	10	5'51''47	352
	10	5'52''29	352
	10	5'54''01	354
	10	5'53''58	354
		M.O:	353,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
7 bars	10	4'07''68	248
	10	3'59''94	240
	10	3'59''50	240
	10	3'52''32	233
	10	3'59''53	240
		M.O:	240,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
8 bars	10	3'24''78	205
	10	3'21''03	201
	10	3'14''56	195
	10	3'15''41	196
	10	3'16''05	196
		M.O:	198,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
9 bars	10	2'23''35	144
	10	2'23''87	144
	10	2'24''37	145
	10	2'23''96	144
	10	2'24''18	144
		M.O:	144,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
10 bars	10	1'39''18	99
	10	1'38''25	98
	10	1'37''18	97
	10	1'37''00	97
	10	1'36''06	96
		Μ.Ο:	97,4

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
11 bars	10	1'21''25	81
	10	1'19''44	80
	10	1'16''22	76
	10	1'18''58	79
	10	1'16''63	77
		Μ.Ο:	78,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
12 bars	10	1'01''72	62
	10	0'59''59	60
	10	0'58''22	58
	10	0'58''34	59
	10	0'57''99	58
		Μ.Ο:	59,4

Ακολουθούν οι υπολογισμοί και κατασκευή διαγράμματος με τον ίδιο τρόπο που έγινε και στα προηγούμενα πειράματα.

Στα 2 bars έχουμε:

2146,4 * 100 = 214640 sec

214640 / 60 = 3577,33 min

1 / 3577,33 = 0,00027954 L/min = 0,01677227 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,01677227 * 24 = 0,40 L/24h

0,40 / 0,036 = 11,18 L/ m^2/24h

Στα 3 bars έχουμε:

1292,4 * 100 = 129240 sec

129240 / 60 = 2154 min

1 / 35773,33 = 0,000464253 L/min = 0,027855153 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,027855153 * 24 = 0,67 L/24h

0,67 / 0,036 = 18,57 L/ m^2/24h

Στα 4 bars έχουμε:

892,2 * 100 = 89220 sec

89220 / 60 = 1487 min

1 / 1487 = 0,000672495 L/min = 0,040 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,040 * 24 = 0,97 L/24h

0,97 / 0,036 = 26,90 L/ m^2/24h

Στα 5 bars έχουμε:

513,2 * 100 = 51320 sec

51320 / 60 = 855,33 min

1 / 855,33 = 0,0012 L/min = 0,070 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,070 * 24 = 1,68 L/24h

1,68 / 0,036 = 46,77 L/ m^2/24h

Στα 6 bars έχουμε:

353,2 * 100 = 35320 sec

35320 / 60 = 588,67 min

1 / 588,67 = 0,0017 L/min = 0,102 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,102 * 24 = 2,45 L/24h

2,45 / 0,036 = 67,95 L/ m^2/24h

Στα 7 bars έχουμε:

240,2 * 100 = 24020 sec

24020 / 60 = 400,33 min

1 / 400,33 = 0,0025 L/min = 0,150 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,150 * 24 = 3,60 L/24h

3,60 / 0,036 = 99,92 L/ m^2/24h

Στα 8 bars έχουμε:

198,6 * 100 = 19860 sec

19860 / 60 = 331 min

1 / 331 = 0,0030 L/min = 0,181 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,181 * 24 = 4,35 L/24h

4,35 / 0,036 = 120,85 L/ m^2/24h

Στα 9 bars έχουμε:

144,2 * 100 = 14420 sec

14420 / 60 = 240,33 min

1 / 240,33 = 0,0042 L/min = 0,250 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,250 * 24 = 5,99 L/24h

5,99 / 0,036 = 166,44 L/ m^2/24h

Στα 10 bars έχουμε:

97,4 * 100 = 9740 sec

9740 / 60 = 162,33 min

1 / 162,33 = 0,0062 L/min = 0,370 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,370 * 24 = 8,87 L/24h

8,87 / 0,036 = 246,41 L/ m^2/24h

Στα 11 bars έχουμε:

78,6 * 100 = 7860 sec

7860 / 60 = 131 min

1 / 131 = 0,0076 L/min = 0,458 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,458 * 24 = 10,99 L/24h

10,99 / 0,036 = 305,34 L/ m^2/24h

Στα 12 bars έχουμε:

59,4 * 100 = 5940 sec

5940 / 60 = 99 min

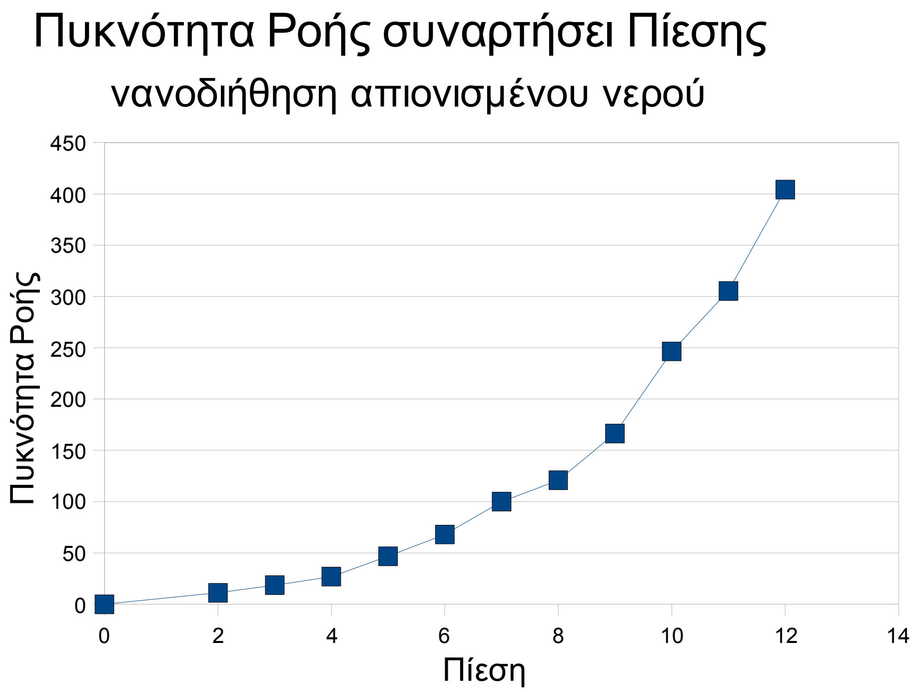
1 / 99 = 0,0101 L/min = 0,606 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,606 * 24 = 14,55 L/24h

14,55 / 0,036 = 404,04 L/ m^2/24h

Από τα παραπάνω δεδομένα κατασκευάζουμε το διάγραμμα της πυκνότητας ροής συναρτήσει της πίεσης για απιονισμένο νερό σε μεμβράνη νανοδιήθησης.



Καθώς όλα βαίνουν καλώς, προχωράμε στο πείραμα με το προσομοίωμα.

6.3.2 Το φαινολικό διάλυμα προσομοίωσης με 10% αιθανόλη

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
6 bars	10	53''03	53
	10	49''75	50
	10	52''53	53
	10	51''32	52
	10	50''82	51
		M.O:	51,8

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
7 bars	10	43''56	44
	10	43''32	44
	10	42''67	43
	10	41''97	42
	10	42''08	42
		M.O:	43

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
8 bars	10	38''28	38
	10	37''94	38
	10	37''50	38
	10	37''29	37
	10	37''01	37
		M.O:	37,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
9 bars	10	32''68	33
	10	33''18	33
	10	33''25	33
	10	33''03	33
	10	32''83	33
		M.O:	33

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
10 bars	10	29''35	30
	10	28''78	29
	10	28''68	29
	10	28''87	29
	10	28''32	29
		M.O:	29,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
11 bars	10	25''94	26
	10	25''87	26
	10	25''62	26
	10	25''74	26
	10	25''51	26
		M.O:	26

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
12 bars	10	25''94	26
	10	25''87	26
	10	25''62	26
	10	25''74	26
	10	25''51	26
		M.O:	26

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
13 bars	10	21''63	22
	10	21''09	21
	10	21''78	22
	10	21''12	21
	10	20''88	21
		M.O:	21,4

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
14 bars	10	19''87	20
	10	20''03	20
	10	19''56	20
	10	20''18	20
	10	19''98	20
		M.O:	20

Ακολουθούν η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και η κατασκευή διαγράμματος.

Στα 6 bars λοιπόν έχουμε:

51,8 * 100 = 5180 sec

5180 / 60 = 86,33 min

1 / 86,33 = 0,0116 L/min = 0,695 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,695 * 24 = 16,68 L/24h

16,68 / 0,036 = 463,34 L/ m^2/24h

Στα 7 bars έχουμε:

43 * 100 = 4300 sec

4300 / 60 = 71,67 min

1 / 71,67 = 0,0140 L/min = 0,837 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,837 * 24 = 20,09 L/24h

20,09 / 0,036 = 558,11 L/ m^2/24h

Στα 8 bars έχουμε:

37,6 * 100 = 3760 sec

3760 / 60 = 62,67 min

1 / 71,67 = 0,02 L/min = 0,96 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,96 * 24 = 22,98 L/24h

22,98 / 0,036 = 638,3 L/ m^2/24h

Στα 9 bars έχουμε:

33 * 100 = 3300 sec

3300 / 60 = 55 min

1 / 55 = 0,02 L/min = 1,09 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,09 * 24 = 26,18 L/24h

26,18 / 0,036 = 727,27 L/ m^2/24h

Στα 10 bars έχουμε:

29,2 * 100 = 2920 sec

2920 / 60 = 48,67 min

1 / 48,67 = 0,02 L/min = 1,23 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,23 * 24 = 29,59 L/24h

29,59 / 0,036 = 821,92 L/ m^2/24h

Στα 11 bars έχουμε:

26 * 100 = 2600 sec

2600 / 60 = 43,33 min

1 / 43,33 = 0,02 L/min = 1,38 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,38 * 24 = 33,23 L/24h

33,23 / 0,036 = 923,08 L/ m^2/24h

Στα 12 bars έχουμε:

26 * 100 = 2600 sec

2600 / 60 = 43,33 min

1 / 43,33 = 0,02 L/min = 1,38 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,38 * 24 = 33,23 L/24h

33,23 / 0,036 = 923,08 L/ m^2/24h

Στα 13 bars έχουμε:

21,4 * 100 = 2140 sec

2140 / 60 = 35,67 min

1 / 35,67 = 0,03 L/min = 1,68 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,68 * 24 = 40,37 L/24h

40,37 / 0,036 = 1121,5 L/ m^2/24h

Στα 14 bars έχουμε:

20 * 100 = 2000 sec

2000 / 60 = 33,33 min

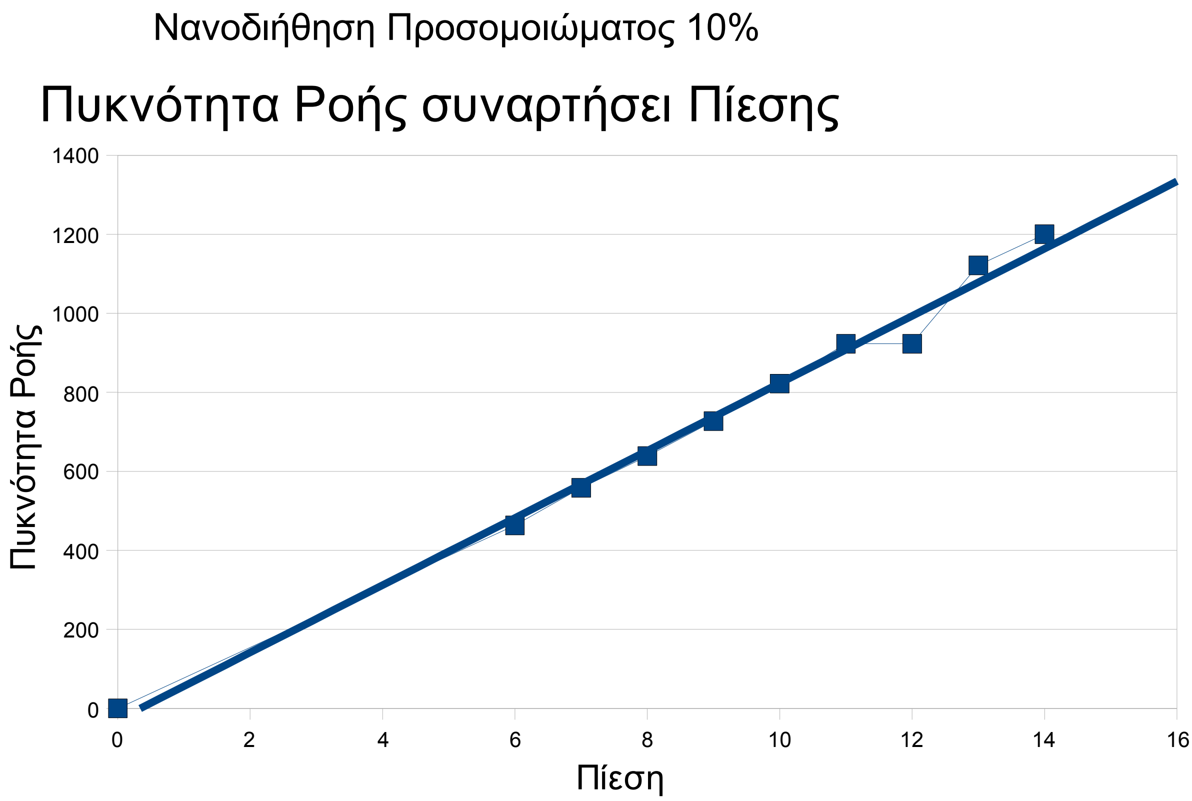
1 / 33,33 = 0,03 L/min = 1,8 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,8 * 24 = 43,2 L/24h

43,2 / 0,036 = 1200 L/ m^2/24h

Προκύπτει επομένως το πιο κάτω διάγραμμα.



Όπως φαίνεται στο παραπάνω, στα 14 bar δεν έχει σταθεροποιηθεί ακόμα η καμπύλη. Παρόλα αυτά δε συνεχίσαμε με μετρήσεις σε μεγαλύτερες πιέσεις καθώς η διαφορά των τιμών πυκνότητας ροής των δεκατριών bar με αυτή των δεκατεσσάρων bar είναι ήδη μικρότερη από τη διαφορά μεταξύ 12 και 13 bar. Μπορούμε δηλαδή να κάνουμε την παραδοχή ότι δεν περιμένουμε μεγάλη βελτίωση αν προχωρήσουμε και στα δεκαπέντε bar πίεσης.

6.3.3 Μόνο απιονισμένο νερό στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
2 bars	10	1'26''35	87
	10	1'26''78	87
	10	1'26''92	87
	10	1'26''53	87
	10	1'26''42	87
		M.O:	87

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
3 bars	10	56''97	57
	10	56''82	57
	10	57''09	57
	10	57''12	57
	10	56''75	57
		M.O:	57

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
4 bars	10	40''68	41
	10	40''82	41
	10	40''57	41
	10	41''01	41
	10	40''93	41
		M.O:	41

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
5 bars	10	34''	34
	10	33''50	34
	10	33''41	34
	10	33''84	34
	10	33''69	34
		M.O:	34

Υπολογισμοί:

Στα 2 bars έχουμε:

87 * 100 = 8700 sec

8700 / 60 = 145 min

1 / 145 = 0,01 L/min = 0,41 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,41 * 24 = 9,93 L/24h

9,93 / 0,036 = 275,86 L/ m^2/24h

Στα 3 bars έχουμε:

57 * 100 = 5700 sec

5700 / 60 = 95 min

1 / 95 = 0,01 L/min = 0,63 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,63 * 24 = 15,16 L/24h

15,16 / 0,036 = 421,05 L/ m^2/24h

Στα 4 bars έχουμε:

41 * 100 = 4100 sec

4100 / 60 = 68,33 min

1 / 68,33 = 0,01 L/min = 0,88 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,88 * 24 = 21,07 L/24h

21,07 / 0,036 = 585,37 L/ m^2/24h

Στα 5 bars έχουμε:

34 * 100 = 3400 sec

3400 / 60 = 56,67 min

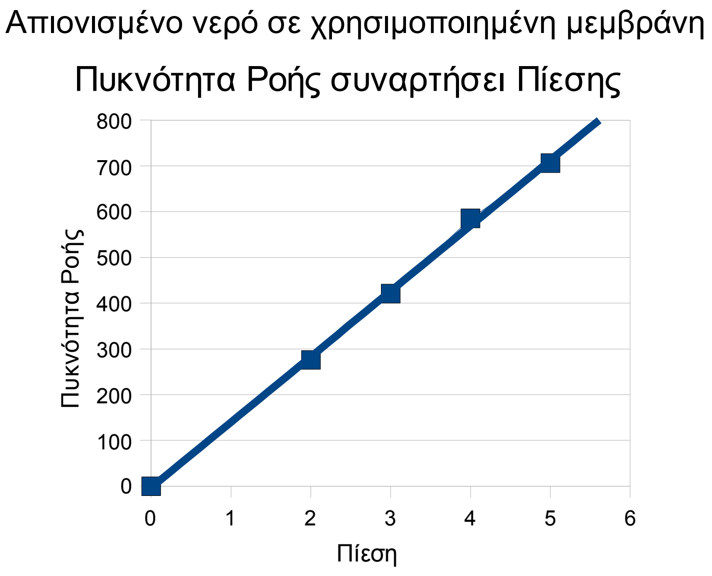
1 / 56,67 = 0,02 L/min = 1,06 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

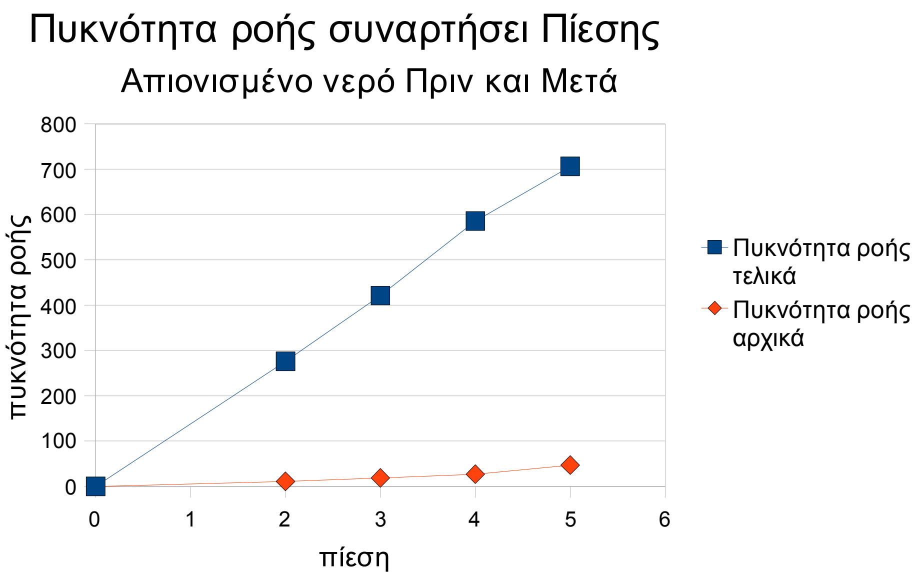
1,06 * 24 = 25,41 L/24h

25,41 / 0,036 = 705,88 L/ m^2/24h

Το διάγραμμα που προκύπτει ακολουθεί.



Ενδιαφέρον έχει το συνδυαστικό διάγραμμα με απιονισμένο νερό πριν και μετά.



Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα, η πυκνότητα ροής απιονισμένου νερού δια μέσου της μεμβράνης νανοδιήθησης έχει αυξηθεί εξαιρετικά μετά τη χρήση του διαλύματος προσομοίωσης. Αυτό μόνο ένα πράγμα μπορεί να σημαίνει. Ότι η μεμβράνη είναι ιδιαίτερα επιρρεπής στο φαινόμενο της διόγκωσης (swelling). Βάση αυτού δεν αναμένεται να έχει αποτέλεσμα και στη συγκράτηση φαινολών. Πράγματι αυτό φαίνεται να επιβεβαιώνουν και οι μετρήσεις συγκέντρωσης που ακολουθούν.

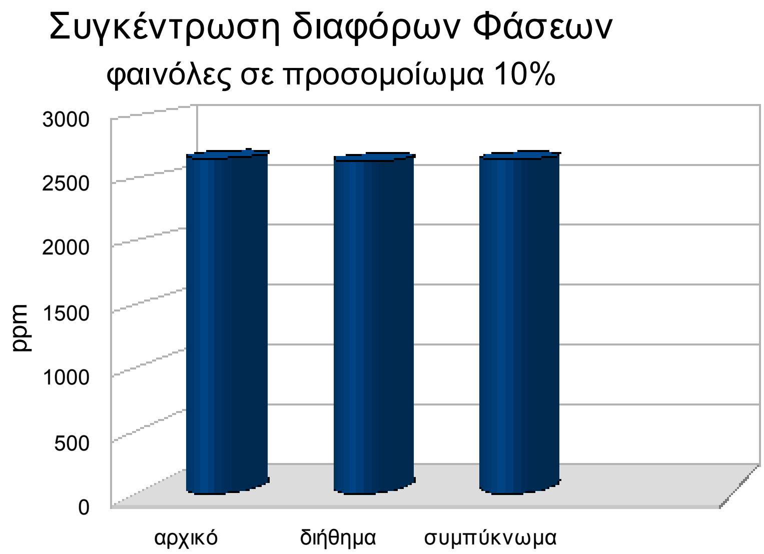
6.3.4 Μέτρηση συγκεντρώσεων με χρήση Φασματοφωτόμετρου και τη βοήθεια της μεθόδου Folin-Ciocalteau

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το αρχικό διάλυμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα. Από το διήθημα συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε δείγμα από λειτουργία σε πίεση δεκατεσσάρων bar, αφού σε αυτή την πίεση έχουμε την καλύτερη απόκριση της μεμβράνης. Συλλέχθηκαν 500 mL διηθήματος και περίπου 1,5 L συμπυκνώματος. Η μέθοδος μέτρησης περιγράφεται διεξοδικά στο τέταρτο κεφάλαιο.

Οι μετρήσεις του οργάνου και η αναγωγή σε συγκέντρωση βρίσκονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Φάση	Ένδειξη οργάνου	Συγκέντρωση (ppm)
αρχικό	0,04	409,36
διήθημα	0,03	385,96
συμπύκνωμα	0,03	397,66

Επιβεβαιώνεται το αναμενόμενο της μη συγκράτησης φαινολών λόγω διόγκωσης. Αυτό φαίνεται καλύτερα στο διάγραμμα που ακολουθεί.



6.4 Νανοδιήθηση προσομοιώματος διαλύματος φαινολών με 10% αιθανόλη και χρήση της μεμβράνης Nf 150

6.4.1 Μόνο απιονισμένο νερό

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
4 bars	10	25'56''14	1556
	10	24'39''34	1480
	10	25'44''66	1545
	10	25'58''37	1559
	10	26'45''90	1606
		M.O:	1549,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
5 bars	10	15'57''14	957
	10	14'42''43	883
	10	15'45''66	946
	10	15'57''73	958
	10	16'54''09	1014
		M.O:	951,6

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
6 bars	10	9'57''41	598
	10	10'12''43	613
	10	10'35''32	636
	10	10'47''37	648
	10	10'45''91	646
		M.O:	628,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
7 bars	10	6'58''21	418
	10	6'21''34	382
	10	6'23''38	384
	10	6'37''35	398
	10	6'54''97	415
		M.O:	399,4

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
8 bars	10	4'58''35	299
	10	4'12''43	253
	10	4'32''83	273
	10	4'57''51	298
	10	4'45''99	286
		Μ.Ο:	281,8

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
9 bars	10	3'58''29	238
	10	3'46''34	227
	10	4'01''83	242
	10	4'09''15	249
	10	3'59''38	240
		Μ.Ο:	239,2

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
10 bars	10	2'28''92	149
	10	2'39''48	160
	10	2'53''38	174
	10	3'02''16	182
	10	2'59''08	179
		Μ.Ο:	168,8

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
11 bars	10	1'51''92	112
	10	1'49''84	110
	10	1'53''83	114
	10	2'03''16	123
	10	1'55''68	116
		Μ.Ο:	115

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
12 bars	10	1'21''29	82
	10	1'19''48	80
	10	1'13''38	74
	10	1'08''92	69
	10	1'17''64	78
		M.O:	76,6

Στα 4 bars έχουμε:

1549,2 * 100 = 154920 sec

154920 / 60 = 2582 min

1 / 2582 = 0,00 L/min = 0,02 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,02 * 24 = 0,56 L/24h

0,56 / 0,036 = 15,49 L/ m^2/24h

Στα 5 bars έχουμε:

951,6 * 100 = 95160 sec

95160 / 60 = 1586 min

1 / 1586 = 0,00 L/min = 0,04 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,04 * 24 = 0,91 L/24h

0,91 / 0,036 = 25,22 L/ m^2/24h

Στα 6 bars έχουμε:

628,2 * 100 = 62820 sec

62820 / 60 = 1047 min

1 / 1047 = 0,00 L/min = 0,06 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,06 * 24 = 1,38 L/24h

1,38 / 0,036 = 38,2 L/ m^2/24h

Στα 7 bars έχουμε:

399,4 * 100 = 39940 sec

39940 / 60 = 665,67 min

1 / 665,67 = 0,00 L/min = 0,09 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,09 * 24 = 2,16 L/24h

2,16 / 0,036 = 60,09 L/ m^2/24h

Στα 8 bars έχουμε:

281,8 * 100 = 28180 sec

28180 / 60 = 469,67 min

1 / 469,67 = 0,00 L/min = 0,13 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,13 * 24 = 3,07 L/24h

3,07 / 0,036 = 85,17 L/ m^2/24h

Στα 9 bars έχουμε:

239,2 * 100 = 23920 sec

23920 / 60 = 398,67 min

1 / 398,67 = 0,00 L/min = 0,15 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,15 * 24 = 3,61 L/24h

3,61 / 0,036 = 100,33 L/ m^2/24h

Στα 10 bars έχουμε:

168,8 * 100 = 16880 sec

16880 / 60 = 281,33 min

1 / 281,33 = 0,00 L/min = 0,21 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,21 * 24 = 5,12 L/24h

5,12 / 0,036 = 142,18 L/ m^2/24h

Στα 11 bars έχουμε:

115 * 100 = 11500 sec

11500 / 60 = 191,67 min

1 / 191,67 = 0,01 L/min = 0,31 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,31 * 24 = 7,51 L/24h

7,51 / 0,036 = 208,7 L/ m^2/24h

Στα 12 bars έχουμε:

76,6 * 100 = 7660 sec

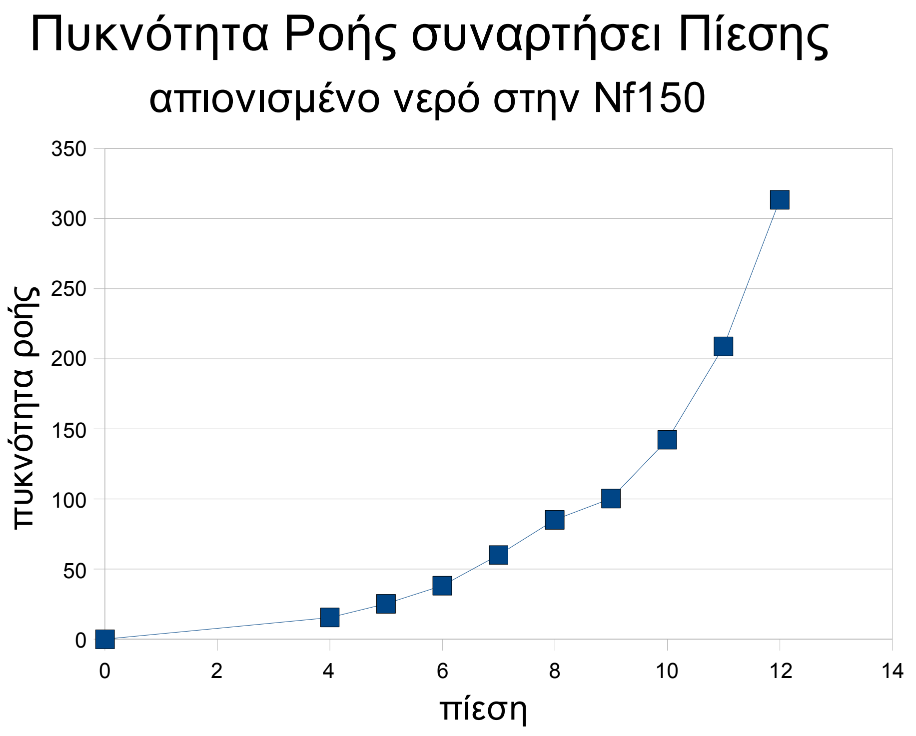
7660 / 60 = 127,67 min

1 / 127,67 = 0,01 L/min = 0,47 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,47 * 24 = 11,28 L/24h

11,28 / 0,036 = 313,32 L/ m^2/24h



6.4.2 Το φαινολικό διάλυμα προσομοίωσης με 10% αιθανόλη

Για να προλάβουμε το φαινόμενο της διόγκωσης και να εξετάσουμε αν πριν συμβεί αυτό η μεμβράνη συγκρατεί τις φαινόλες, μετρήθηκε αυτή τη φορά κατευθείαν η πίεση δειγματοληψίας. Εξάλλου η μέτρηση των υπόλοιπων πιέσεων δεν είναι πλέον απαραίτητη, αφού έχουμε βρει ότι τα δεκατέσσερα bar είναι πολύ ικανοποιητικά. Με αυτό τον τρόπο το διάλυμα μας έμεινε για μικρότερο χρόνο σε επαφή με τη μεμβράνη, άρα δεν περιμένουμε να έχει προλάβει να προκαλέσει διόγκωσή της.

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
14 bars	10	33''29	33
	10	39''57	40
	10	32''32	33
	10	31''25	31
	10	34''28	34
		M.O:	34,2

Στα 14 bars επομένως έχουμε:

34,2 * 100 = 3420 sec

3420 / 60 = 57 min

1 / 57 = 0,02 L/min = 1,05 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

1,05 * 24 = 25,26 L/24h

25,26 / 0,036 = 701,75 L/ m^2/24h

Η πυκνότητα ροής δηλαδή ισούται με 701,75 L/m^2/24h. Αυτή η τιμή δείχνει φυσιολογική. Πρέπει να περιμένουμε και τις μετρήσεις της συγκέντρωσης για να δούμε αν πετύχαμε το σκοπό μας.

6.4.3 Μόνο απιονισμένο νερό στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη

Πίεση	Όγκος (ml)	Ένδειξη χρονομέτρου	Χρόνος (sec)
5 bars	10	25'59''41	1560
	10	24'38''34	1479
	10	25'54''71	1555
	10	25'55''37	1556
	10	24'54''19	1494
		M.O:	1528,8

Στα 5 bars επομένως έχουμε:

1528,8 * 100 = 152880 sec

152880 / 60 = 2548 min

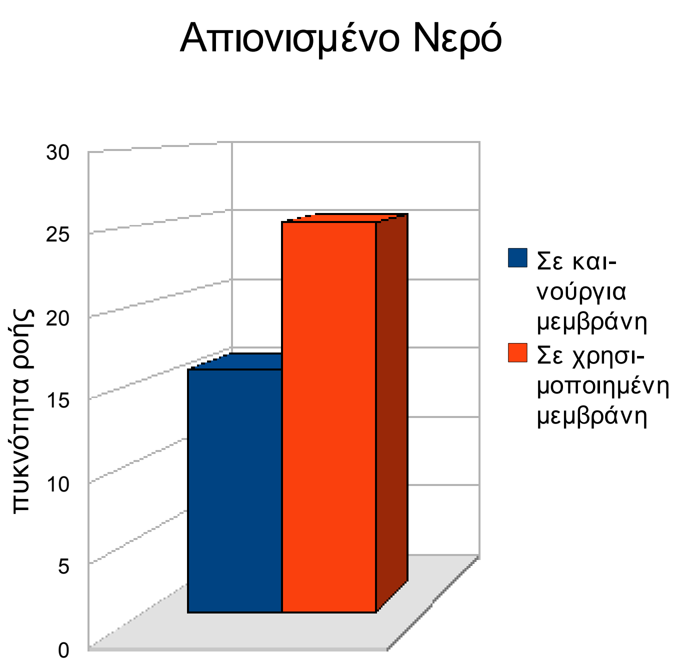
1 / 2548 = 0,00 L/min = 0,02 L/h

Πυκνότητα ροής περάσματος:

0,02 * 24 = 0,57 L/24h

0,57 / 0,036 = 15,7 L/ m^2/24h

Ακολουθεί η σύγκριση με την τιμή για απιονισμένο νερό στην ίδια πίεση πριν τη χρήση της μεμβράνης.



Η διαφορά αυτή είναι μάλλον στα όρια του πειραματικού σφάλματος και σίγουρα μας δίνει ελπίδες ότι έχουμε επιτύχει έναν καλό βαθμό συγκράτησης. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις συγκέντρωσης θα το δείξουν.

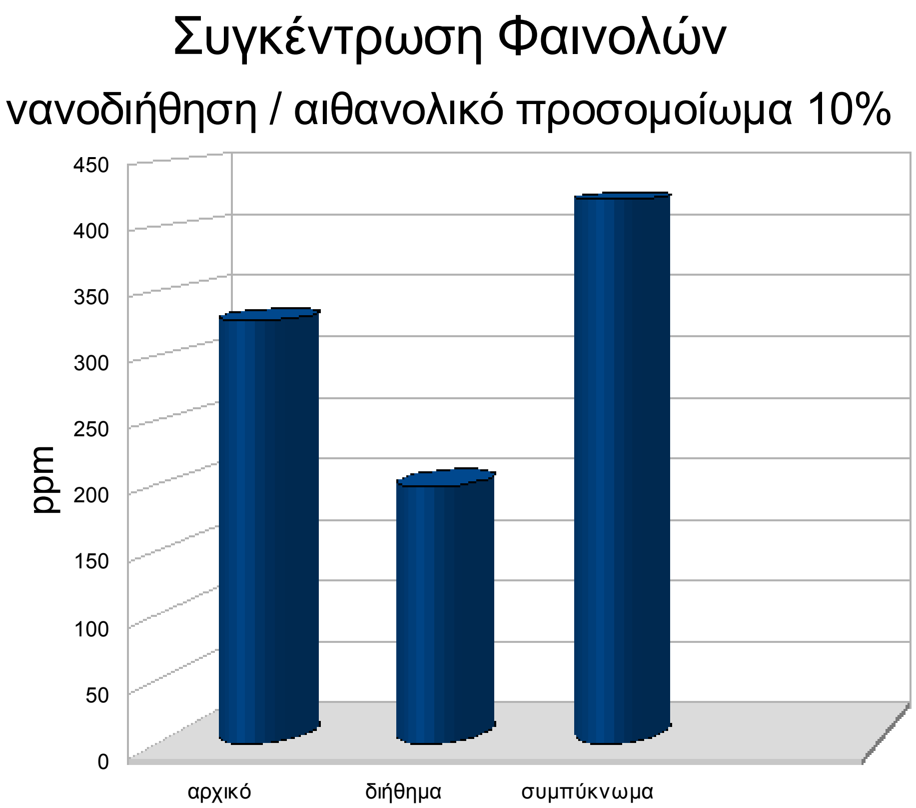
6.4.4 Μέτρηση συγκεντρώσεων με χρήση Φασματοφωτόμετρου και τη βοήθεια της μεθόδου Folin-Ciocalteau

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το αρχικό διάλυμα, το συμπύκνωμα και το διήθημα. Από το διήθημα συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε δείγμα από λειτουργία σε πίεση δεκατεσσάρων bar, αφού σε αυτή την πίεση έχουμε την καλύτερη απόκριση της μεμβράνης. Συλλέχθηκαν 500 mL διηθήματος και περίπου 1,5 L συμπυκνώματος. Η μέθοδος μέτρησης περιγράφεται διεξοδικά στο τέταρτο κεφάλαιο.

Οι μετρήσεις του οργάνου και η αναγωγή σε συγκέντρωση βρίσκονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Φάσεις	**Ένδειξη οργάνου**	**Συγκέντρωση (ppm)**
αρχικό	0,03	327,49
διήθημα	0,02	198,83
συμπύκνωμα	0,04	421,05

Ήδη γίνεται κατανοητό ότι υπάρχει συγκράτηση φαινολών από τη μεμβράνη και μάλιστα σημαντική. Ακόμα πιο ξεκάθαρα όμως φαίνεται αυτό στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Όπως βλέπουμε η συγκέντρωση φαινολών στο συμπύκνωμα είναι διπλάσια από την αντίστοιχη του διηθήματος. Αυτό σημαίνει ότι η μεμβράνη της νανοδιήθησης είναι ικανή να συγκρατήσει φαινόλες. Επομένως μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη διεργασία της νανοδιήθησης για να ανακτήσουμε τις φαινόλες και πολυφαινόλες από το διάλυμα που προκύπτει από την προεπεξεργασία του κατσίγαρου. Το μόνο πρόβλημα που προκύπτει από το σύνολο των πειραμάτων είναι η ταχεία διόγκωση των μεμβρανών, την οποία καταφέραμε να ξεπεράσουμε για λίγο μόνο σε αυτό εδώ το πείραμα. Ακόμα και αυτό δεν αναιρεί πάντως την εξαιρετική σημασία του παραπάνω αποτελέσματος, αφού υπάρχει λύση. Σε αυτή την περίπτωση, όπως θα προτείνουμε και στο κεφάλαιο με τα συμπεράσματα και τις προτάσεις που ακολουθεί, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε κεραμικές μεμβράνες. Η συγκράτηση φαινολών στο παρόν πείραμα αποδεικνύει ότι αυτές θα λειτουργήσουν άψογα.

7. Υπολογιστικό Μέρος

7.1 Ολικό και μερικό ισοζύγιο

Για τις ανάγκες των υπολογισμών που ακολουθούν θα ονομάσουμε V_o τον αρχικό όγκο του υπό μελέτη διαλύματος και C_o την συγκέντρωσή του. Επίσης V_f και C_f τον τελικό όγκο και την τελική συγκέντρωση αντίστοιχα στο δοχείο τροφοδοσίας. Τέλος V_p και C_p είναι ο όγκος στο δοχείο συλλογής του διηθήματος και η συγκέντρωση σε αυτό.

Καθώς το συμπύκνωμα από τη διεργασία που μελετάται επιστρέφει στο δοχείο τροφοδοσίας ο όγκος σε αυτό το δοχείο είναι μαζί τροφοδοσία και συμπύκνωμα. Το δε σύστημα που εξετάζεται είναι “κλειστό” αφού δεν υπάρχουν εισροές “από τα έξω”. Πρόκειται ουσιαστικά για λειτουργία τύπου batch.

Επομένως το ολικό και γενικό ισοζύγιο μετασχηματίζεται ως εξής:

εισροή = συσσώρευση + εκροή

αφού η εισροή = 0, έχουμε:

εκροή = συσσώρευση

Η εκροή συμβολίζεται εν συνεχεία με J και ονομάζεται flux. Η δε συσσώρευση μπορεί να εκφραστεί σαν τη μεταβολή του όγκου με το χρόνο.

Άρα:

$$J_p = -\left(\frac{dV}{dt}\right) \qquad (1)$$

Μπορούμε να πούμε επομένως ότι ισχύει και το εξής:

$$J_p C_p = -d\frac{(VC)}{dt}$$

Αυτό οφείλουμε να το ονομάσουμε ως το μερικό ισοζύγιο μας. Όπου C είναι η συγκέντρωση μέσα στον κάδο τροφοδοσίας ανά πάσα στιγμή. Για t=0 έχουμε $V=V_o$ και $C=C_o$. Αυτές είναι οι οριακές συνθήκες για την όλη διεργασία.

Το τελευταίο μετασχηματίζεται ως ακολούθως:

$$J_p C_p = -C\frac{dV}{dt} - V\frac{dC}{dt}$$

και αφού ισχύει η (1):

$$J_p C_p = J_p C - V\frac{dC}{dt}$$

πάλι μέσω της (1) γίνεται:

$$V\frac{dC}{dt} = J_p (C - C_o) \quad (2)$$

Ξέρουμε ότι ο συντελεστής απόρριψης ή συγκράτησης (R) είναι:

$$R = \frac{(C - C_p)}{C} \quad (3)$$

Από τις (2) και (3) προκύπτει διαδοχικά:

$$V\frac{dC}{(C - C_p)} = J_p dt$$

$$V\,d\frac{(C-C_p)}{(C-C_p)}=-dV$$

$$d\frac{(C-C_p)}{(C-C_p)}=\frac{-dV}{V}$$

Ολοκληρώνοντας και βάση των οριακών συνθηκών προκύπτουν διαδοχικά:

$$\int_{C_o}^{C_f} d\frac{(C-C_p)}{(C-C_p)}=-\int_{V_o}^{V_f} d\frac{V}{V}$$

$$\int_{C_o}^{C_f} d\ln(C-C_p)=-\int_{V_o}^{V_f} d\ln V$$

$$\ln\frac{(C_f-C_p)}{(C_o-C_p)}=-\ln\frac{V_f}{V_o}$$

$$\frac{(C_f-C_p)}{(C_o-C_p)}=\frac{V_o}{V_f}$$

Τέλος το παραπάνω στην περίπτωση που υπάρχει συγκράτηση από τη μεμβράνη μπορεί να γραφεί χωρίς τη συγκέντρωση του διηθήματος, ως εξής:

$$V_f C_f=V_o C_o$$

7.2 Παράδειγμα υπολογισμού του ισοζυγίου με βάση τις μετρήσεις στην περίπτωση του φαινολικού προσομοιώματος

Ξέρουμε ότι στην περίπτωση batch αντιδραστήρα το ισοζύγιο μάζας είναι το παρακάτω. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τους παραπάνω υπολογισμούς.

$$V_o = V_f + V_o$$

$$V_o C_o = V_f C_f + V_p C_p$$

Στην περίπτωσή μας ο όγκος που συλλέξαμε στο δοχείο του διηθήματος ήταν μισό λίτρο και ο όγκος του συμπυκνώματος 1,5 λίτρο. Ο αρχικός όγκος ήταν δύο λίτρα και η αρχική συγκέντρωση 327,49 ppm. Η συγκέντρωση φαινολών στο διήθημα είναι 198,83 ppm και στο συμπύκνωμα 421,05 ppm.

Επομένως έχουμε:

$$V_o C_o = 654{,}98$$

και

$$V_f C_f + V_p C_p = 631{,}57 + 99{,}41 = 730{,}98$$

Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια απόκλιση περίπου 10% ανάμεσα στα δύο νούμερα. Αυτό πιθανότατα πρέπει να αποδοθεί στα πειραματικά σφάλματα που πάντοτε υπάρχουν. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, για παράδειγμα κατά τις μετακινήσεις του σωλήνα του διηθήματος από το δοχείο συλλογής στο δοκιμαστικό σωλήνα, υπήρχε μια ποσότητα που χυνόταν. Επίσης η αιθανόλη εξατμίζεται πολύ εύκολα με αποτέλεσμα ποτέ κανένας όγκος και καμία συγκέντρωση να μην παραμένει σταθερή για πολύ. Μια σειρά τέτοιοι λόγοι μπορεί να δικαιολογούν την απόκλιση του 10% που πάλι δεν είναι μεγάλη, αν σκεφτούμε ότι τέλειο γενικά θεωρείται ένα πείραμα με αποκλίσεις από 5% έως 7%.

8. Συμπεράσματα και προτάσεις

8.1 Συμπεράσματα

Η μονάδα DSS LabStack M20 είναι πραγματικά ένα αξιόπιστο, εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για τη διενέργεια πειραμάτων. Η χρήση της σε τόσο χρονοβόρες και εξαιρετικής λεπτότητας διεργασίες δε μας προβλημάτισε. Μόνο ο χρόνος εξοικείωσης με τη χρήση της ήταν μεγάλος.

Οι μεμβράνες υπερδιήθησης αποδεικνύεται ότι συγκρατούν το μεγαλύτερο μέρος από τις πηκτίνες και διατροφικές ίνες του υδατικού διαλύματος που μελετήσαμε και μάλιστα σε σύντομα χρονικά διαστήματα.

Οι μεμβράνες νανοδιήθησης, επίσης, είχαν εντυπωσιακά αποτελέσματα στη συγκράτηση φαινολών. Αυτό με την προϋπόθεση ότι θα λειτουργήσουν σε πίεση μεγαλύτερη των δεκατεσσάρων bar και ότι θα χρησιμοποιηθεί μεμβράνη αντίστοιχη της Nf150. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης αποδεικνύεται ότι δεν καταφέρνουν να επιδείξουν αντίστοιχη συγκράτηση.

Η χρήση των μεμβρανών από πολυμερές, με το εξαιρετικά πυκνό σε μακρομόρια πηκτινών και διατροφικές ίνες διάλυμα, είχε σα συνέπεια το φαινόμενο που είναι γνωστό ως fouling.

Αντίστοιχα οι μεμβράνες που ήρθαν σε επαφή με την αιθανόλη για μεγάλο χρονικό διάστημα υπέστησαν διόγκωση.

Πάντως τα δύο αυτά περιοριστικά φαινόμενα μπορούν να αποφευχθούν όπως θα δούμε στις προτάσεις.

Αποδεικνύεται τελικά ότι δεν υπάρχει τίποτα πιο ελπιδοφόρο, για την απομάκρυνση από τον κατσίγαρο των φαινολών που τον καθιστούν όξινο, από ότι οι διεργασίες μεμβρανών μετά από προεπεξεργασία του. Η παράλληλη ανάκτηση τους και διάθεση στη βιομηχανία τροφίμων είναι επίσης δυνατή.

8.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα και Χρήση

Προκειμένου να μηδενιστούν τα φαινόμενα φθοράς των μεμβρανών από τη χρήση τέτοιων διαλυμάτων πρέπει οι μεμβράνες από πολυμερές να αντικατασταθούν από άλλες ανθεκτικότερες. Προτείνεται η χρήση και έρευνα με μεμβράνες κεραμικές. Αυτές σίγουρα θα αντέχουν στη διόγκωση από αιθανόλη. Εξάλλου καθαρίζονται ευκολότερα και άρα θα περιορίζαμε το fouling στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος πηκτινών και διατροφικών ινών.

Οι τεχνολογίες μεμβρανών πρέπει να προωθηθούν και να διαδοθεί η χρήση τους στην επεξεργασία αγροβιομηχανικών αποβλήτων και στον εμπλουτισμό και τη συντήρηση τροφίμων.

Βιβλιογραφία

- Γκέκας, Β., Πρωιμάκη, Σπ., *Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος,* Εκδόσεις Τζιόλα.
- Γκέκας, Β., Μπαλτά, Κ., *Βιομηχανία Τροφίμων και Περιβάλλον*, Εκδόσεις Τζιόλα.
- Γκέκας, Β., Πρωιμάκη, Σπ., *Φαινόμενα Μεταφοράς για Μηχανικούς Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις Τζιόλα.
- Γκέκας, Β., Γκέκας, Σπ., *Θερμοδυναμική και Περιβάλλον, Προσέγγιση Καραθεοδωρή, Φιλοσοφικές Προεκτάσεις*, Εκδόσεις Τζιόλα.
- *DSS LabUnit Manual*, Danish Separation Systems AS.
- *The DSS Laboratory Modules*, Danish Separation Systems AS.
- Μανουσάκης, Γ., *Σημειώσεις Οργανικής Χημείας,* Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Θεσσαλονίκη 1980.
- McMurry, John, *Οργανική Χημεία Τόμος ΙΙ*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Βάρβογλης, Α., *Χημεία Οργανικών Ενώσεων*, Εκδόσεις Παρατηρητής.
- Pecsok, R., Shields, D., Cairns, T., McWilliam, I., *Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση*, *Δεύτερη Έκδοση*, Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός.
- Smith, J., M., *Μηχανική Χημικών Διεργασιών*, Εκδόσεις Τζιόλα.
- Λέκκας, Θ., *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων*, Έκδοση του Πανεπιστημίου Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη 1996.
- Mameri N.; Halet F.; Drouiche M.; Grib H.; Lounici H.; Pauss A.; Piron D.; Belhocine D. Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration. *Canadian J. Chem. Eng.* **2000**, 78, 3, 590-595.
- Borsani R.; Ferrando B. Ultrafiltration plant for olive vegetation waters by polymeric membrane batteries. Desalination **1996**, 108, 281-286.
- Turano E.; Curcio S., Poala M.G.de; Calabró V.; Iorio G. An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membrane Sci*. **2002**, 109, 519-531.
- Canepa P.; Marignetti N.; Rognoni U.; Calgari S. Olive mills wastewater treatment by combined membrane processes. *Water Res*. **1988**, 22, 12, 1491-1494.
- GR88100203 (31-01-**1989**). Fabio M.; Daniele D'O.; Raffaele C.; Gennaro V. Olive press mill waste purification.
- Carrieri C. (**1978**) Ultrafiltration of vegetation waters from olive oil extraction plants-

preliminary experiences. *Olii grassi derivati* 14, 29-31.

- Pompei C. and Codovilli F. (**1974**) Preliminary results concerning the depuration treatment of olive vegetation waters by reverse osmosis. *Sci*. *Tecn*. *Alimenti* IV, 363-366.
- Vigo F., Avalle L. and De Paz M. (**1983a**) Ultrafiltration of vegetation waters coming from olives mills. *Riv*. *ital*. *sost*. *grasse* LX, 125-132.
- Vigo F., De Paz M. and Avalle L. (**1983b**) Ultrafiltration of vegetation waters coming from olives mills: experiments on a semi-pilot plant. *Riv. ital. sost. grasse* LX, 267-272.
- Vigo F., Giordani M. and Capannelli G. (**1981**) Treatment of vegetation waters coming from olives mills: study of the electrochemical oxidation process. *Riv*. *ital*. *sost*. *grasse* LVIII, 70-73.
- Stoller M.; Chianese A. Optimization of membrane batch processes by means of the critical flux theory. Desalination; **2006**; 191; 62–70.
- Stoller M.; Chianese A. Technical optimization of a batch olive wash wastewater treatment membrane plant. Desalination; **2006**; 200; 734–736.
- Russo C. A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW). Journal of Membrane Science; **2007**; 288; 239–246.
- Aktas, E.S.; Imre, S.; Ersoy, L. Characterization and lime treatment of olive mill wastewater. Wat Res. 35:2336-2340; 2001
- Beccari, M.; Majone, M.; Riccardi, C.; Savarese, F.; Torrisi, L. Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability. Wat Sci Technol. 40:347-355; 1999
- Davies, L.C.; Novais, J.M.; Martins-Dias, S. Detoxification of olive mill wastewater using superabsorbent polymers. Environ Technol. 25:89-100; 2004
- Flouri, F.; Sotirchos, D.; Ioannidou, S.; Balis, C. Decolorization of olive oil mill liquid wastes by chemical and biological means. Int Biodeter Biodegrad. 38:189-192; 1996
- García-Gómez, A.; Roig, A.; Bernal, M.P. Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity. Bioresource Technol. 86:59-64; 2003
- Genovese, C.V.; González, J.F. Solids removal by coagulation from fisheries waste waters. Water SA 24:371-372; 1998
- Inan, H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu, M. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. Sep Purif Technol. 36:23-31; 2004

- Lolos, G.; Skordilis, A.; Parissakis, G. Polluting characteristics and lime precipitation of olive-mill waste-water. J Environ Sci Heal A 29:1349-1356; 1994

- Al-Malah, K.; Azzam, M.O.J.; Abu-Lail, N.I. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. Sep Purif Technol. 20:225-234; 2000

- Manios, T. The composting potential of different organic solid wastes: experience from the island of Crete. Environ Int. 29:1079-1089; 2004

- Mantzavinos, D.; Kalogerakis, N. Treatment of olive mill effluents. Part I: organic matter degradation by chemical and biological processes – An overview. Environ Int. this issue; 2004

- Mulinacci, N.; Romani, A.; Galardi, C.; Pinelli, P.; Giaccherini, C.; Vincieri, F.F. Polyphenolic content in olive oil waste waters and related olive samples. J Agric Food Chem. 49:3509-3514; 2001

- Κυριτσάκης, Α., *Το ελαιόλαδο : χημική σύνθεση*, *τεχνολογία, ποιοτικός έλεγχος*, *βιολογική αξία*. Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις , Θεσσαλονίκη 1989

- Μπόσκου., Δ., *Χημεία τροφίμων*. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη 1997