



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ & ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“Εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών για την απολύμανση υδάτων.”



Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

ΔΑΝΑΗ ΒΕΝΙΕΡΗ

ΛΕΚΤΟΡΑΣ

Μεταπτυχιακή φοιτήτρια:

ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΜΑΡΙΝΑ

ΧΑΝΙΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο «Εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών για την απολύμανση υδάτων», εκπονήθηκε στα πλαίσια των απαραίτητων διαδικασιών για την απόκτηση του διπλώματος του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Περιβαλλοντική & Υγειονομική Μηχανική» του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το θέμα καθορίστηκε από τη Λέκτορα Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Δανάη Βενιέρη, κύρια επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας, στην οποία οφείλονται ευχαριστίες για τις χρήσιμες συμβουλές και οδηγίες της, καθώς και τις εύστοχες υποδείξεις της, καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστίες οφείλονται επίσης στην οικογένειά μου, για την ηθική και ψυχολογική τους υποστήριξη κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής, καθώς και στη γραμματεία του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, για τη βοήθειά της.

ABSTRACT

The objective of this work is a literature review of the application of membrane technology for water disinfection resulting to the preparation of high quality water. Various membrane separation processes such as microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) are introduced and both advantages and disadvantages of using membranes for water treatment are summarized. Fundamentals of membrane processes, such as membrane materials and performance parameters, modes of module operation and module types and additionally membrane usages are referred in detail. Membrane capabilities for removing bacteria, viruses and other microorganisms are discussed and advantages are shown. Fouling and concentration polarization, which are the main problems in membrane based water treatment and their control mechanisms are explained. Also, the role of extracellular polymeric substances (EPS), as the major cause of fouling in membrane bioreactors is determined. Finally, new approaches to water provision are suggested and conclusions are drawn.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η βιβλιογραφική ανασκόπηση, όσον αφορά στην εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών ως μέθοδος για την απολύμανση υδάτων και επομένως την εξασφάλιση υψηλής ποιότητας νερού. Παρουσιάζονται οι εφαρμοζόμενες μέθοδοι διαχωρισμού μέσω μεμβρανών, όπως η μικροδιήθηση, η υπερδιήθηση, η αντίστροφη ώσμωση και η νανοδιήθηση και συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της χρήσης μεμβρανών στην επεξεργασία υδάτων. Βασικές αρχές των διεργασιών μεμβρανών, όπως η επιλογή των υλικών και οι παράμετροι απόδοσης των μεμβρανών, οι τρόποι λειτουργίας και τα κατασκευαστικά τους στοιχεία, καθώς και οι ποικίλες χρήσεις των μεμβρανών, αναλύονται διεξοδικά. Παρουσιάζεται η ικανότητα των μεμβρανών να απομακρύνουν βακτήρια, ιούς και άλλους παθογόνους μικροοργανισμούς από το νερό και αναφέρονται τα πλεονεκτήματά τους. Εξετάζονται διεξοδικά τα φαινόμενα της έμφραξης των μεμβρανών (fouling) και της πόλωσης συγκέντρωσης, που είναι τα δύο κύρια προβλήματα, που εμφανίζονται στην επεξεργασία υδάτων, μέσω μεμβρανών και προτείνονται μηχανισμοί ελέγχου αυτών. Επίσης, προσδιορίζεται ο ρόλος των εξωκυτταρικών πολυμερικών ουσιών (*extracellular polymeric substances, EPS*), που αποτελούν την κύρια αιτία εμφάνισης του φαινομένου της έμφραξης στους βιο-αντιδραστήρες μεμβρανών. Στο τέλος, αναφέρεται η σύγχρονη εξέλιξη των συστημάτων μεμβρανών και συνδυασμοί αυτών, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητας του νερού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

Πρόλογος	
Περίληψη	
Abstract	
Περιεχόμενα	
Κατάλογος πινάκων	
Κατάλογος σχημάτων	
Κατάλογος εικόνων	
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΥΔΑΤΙΝΟΙ ΠΟΡΟΙ	4
2.1. ΓΕΝΙΚΑ	4
2.2. ΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ	4
2.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΩΝ.....	5
2.4. Η ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΝ ΠΛΑΝΗΤΗ	6
2.5. Η ΟΔΗΓΙΑ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΑΙΚΗΣ ΕΝΩΣΗΣ(2000/60)	8
3. MEMBRANES.....	10
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
3.2. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	12
3.3. ΧΡΗΣΕΙΣ MEMBRANΩΝ.....	13
3.4. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑΣ ΑΓΟΡΑΣ	13
3.5. MEMBRANES	15
3.5.1. Ταξινόμηση των μεμβρανών.....	15
3.5.2. Παρασκευή μεμβρανών.....	16
3.5.3. Χαρακτηριστικά μεμβρανών.....	19
3.5.4. Είδη πολυμερικών μεμβρανών.....	20

3.5.4.1. Οξική κυτταρίνη	20
3.5.4.2. Πολυσουλφόνες(PS)	21
3.5.4.3. Πολυαιθεροσουλφόνη	22
3.5.4.4. Πολυαμιδικές μεμβράνες	23
3.5.4.5. Πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF)	23
3.5.4.6. Πολυακρυλονιτρίλιο	24
3.5.4.7. Πολυπροπυλένιο	24
3.5.4.8. Αναγεννημένη κυτταρίνη	24
3.5.5. Είδη ανόργανων μεμβρανών	25
3.5.5.1. Κεραμικές μεμβράνες	25
3.5.5.2. Μεμβράνες άνθρακα	26
3.5.5.3. Πορώδες γυαλί.....	27
3.5.5.4. Μεταλλικές μεμβράνες	27
3.5.5.5. Οργανο - μεταλλικές μεμβράνες	27
3.5.6. Ιδιότητες μεμβρανών	28
4. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ MEMBRANΩΝ.....	30
4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	30
4.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ MEMBRANΩΝ ΜΕ ΩΘΟΥΣΑ ΔΥΝΑΜΗ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ.....	32
4.2.1. Στοιχεία παγκόσμιας αγοράς.....	36
4.2.2. Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση.....	37
4.2.3. Τρόποι λειτουργίας (Modes of module or plant operation).....	37
4.2.4. Μηχανισμοί διήθησης.....	39
4.2.5. Παράμετροι απόδοσης της μεμβράνης.....	43
4.2.6. Υλικά κατασκευής για τις διεργασίες μεμβρανών.....	45
4.2.7. Γεωμετρία και κατασκευαστικά στοιχεία μεμβρανών.....	46
4.3.ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ MEMBRANΩΝ.....	50

4.4.ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥΣ	52
4.4.1. Πόλωση συγκέντρωσης - ΠΣ	54
4.4.1.1. Μοντέλα περιγραφής της πόλωσης συγκέντρωσης	55
4.4.2. Έμφραξη μεμβρανών (fouling).....	56
4.4.2.1. Χαρακτηριστικά έμφραξης μεμβρανών (membrane fouling).....	57
4.4.2.2. Ουσίες που προκαλούν το φαινόμενο της έμφραξης μεμβράνης.....	61
4.4.2.3. Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) των μεμβρανών	62
4.4.3. Σύγκριση φαινομένων πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης μεμβρανών.....	63
4.4.4. Τρόποι αντιμετώπισης πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης των μεμβρανών...	64
4.4.4.1. Τεχνικές ελέγχου του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών.....	65
4.4.4.2. Χημικός καθαρισμός των μεμβρανών.....	67
4.4.4.3. Καθαρισμός των μεμβρανών με διάφορα χημικά αντιδραστήρια.....	69
4.4.5. Ο ρόλος των EPS στην έμφραξη των μεμβρανών.....	74
4.4.5.1. Εισαγωγή – Η μέθοδος MBR.....	74
4.4.5.2. Ορισμός EPS.....	75
4.4.5.3. Ρόλος των EPS.....	76
5. ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ.....	79
5.1. ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ.....	79
5.1.1. Μέσα και μηχανισμοί απολύμανσης	80
5.1.2. Ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στην απολύμανση	81
5.1.3. Διασφάλιση μικροβιολογικής ποιότητας υδάτων	82
5.2.ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΠΑΘΟΓΟΝΩΝ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΩΝ.....	82
5.2.1. Απομάκρυνση βακτηρίων με χρήση μεμβρανών.....	84
5.2.2. Απομάκρυνση ιών με χρήση μεμβρανών.....	91
5.2.3. Απομάκρυνση παρασίτων με χρήση μεμβρανών.....	98

5.2.4. Απομάκρυνση τοξινών με χρήση μεμβρανών.....	99
5.3. ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ.....	100
6. ΕΞΕΛΙΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	103
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	103
6.2. ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ.....	103
6.3. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΔΑΤΩΝ.....	104
6.4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΕΥΘΕΙΑΣ ΩΣΜΩΣΗΣ (FORWARD OSMOSIS).....	106
6.5.ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΠΗΓΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	108
6.6. Η ΜΕΘΟΔΟΣ MBR ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΛΥΜΑΤΩΝ.....	109
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	112
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	 118

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	<i>Σελίδα</i>
Πίνακας 3.1: Ταξινόμηση των μεμβρανών.....	16
Πίνακας 4.1: Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες και ωθούσα δύναμη.....	31
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά των μεμβρανών.....	42
Πίνακας 4.3: Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών.....	46

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σελίδα

Σχήμα 2.1:	Δείκτης για την έλλειψη νερού σε διάφορες χώρες της Ευρώπης και στο Ισραήλ	8
Σχήμα 3.1:	Στατιστικά στοιχεία για την παγκόσμια αγορά μεμβρανών.....	14
Σχήμα 3.2:	Δομή κυτταρίνης	21
Σχήμα 3.3:	Δομή πολυσουλφόνης	22
Σχήμα 3.4:	Δομή πολυαιθεροσουλφόνης	22
Σχήμα 3.5:	Σύνθεση ενός διασταυρωμένου πλήρως αρωματικού πολυαμιδίου μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού	23
Σχήμα 3.6:	Δομή μεμβράνης πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου	24
Σχήμα 3.7:	Δομή πολυακρυλονιτριλίου	24
Σχήμα 3.8:	Δομή πολυπροπυλενίου	24
Σχήμα 3.9:	Δομή αναγεννημένης κυτταρίνης	25
Σχήμα 4.1:	Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση	35
Σχήμα 4.2:	Νερό και διαλυμένα συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους διέρχονται μέσα από τους πόρους της μεμβράνης υπερδιήθησης υπό την εφαρμογή υδροστατικής πίεσης.....	36
Σχήμα 4.3:	Τρεις εναλλακτικοί τρόποι διήθησης εφαπτομενικής ροής.....	38
Σχήμα 4.4:	Σχηματική παράσταση διήθησης μετωπικής τροφοδοσίας.....	38
Σχήμα 4.5:	Μηχανισμός φραγής: α) πλήρης φραγή, β) σταθερή φραγή γ) ενδιάμεση φραγή, δ) στρώμα φραγής	39
Σχήμα 4.6:	Καθορισμός ελάχιστου μοριακού βάρους συγκρατούμενης ουσίας (cut-off) μέσω του διαγράμματος συντελεστή συγκράτησης – μοριακού βάρους	45

Σχήμα 4.7:	Σχηματική απεικόνιση φίλτρου φυσιγγίου	48
Σχήμα 4.8:	Δύο χαρακτηριστικές διατάξεις μεμβρανών: α) Σωληνοειδής διάταξη, β) Διάταξη με ινοειδείς μεμβράνες μέσα στο κέλυφος	48
Σχήμα 4.9:	Σχηματική απεικόνιση της ροής διαμέσου της μεμβράνης σε σχηματισμούς: α) επίπεδης διάταξης, β) σωληνοειδούς διάταξης, γ) ανοιχτές ίνες.....	50
Σχήμα 4.10:	Σχηματική απεικόνιση της ροής διαμέσου μιας σπειροειδούς διάταξης μεμβράνης.....	50
Σχήμα 4.11:	Προφίλ πόλωσης συγκέντρωσης	55
Σχήμα 4.12:	Οριακή ροή κατά τη διάρκεια της πόλωσης συγκέντρωσης και η γραμμική εξάρτηση της ροής με την εφαρμοζόμενη πίεση, απουσία του φαινομένου	56
Σχήμα 4.13:	Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) των μεμβρανών: α) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, γ) σχηματισμός στρώματος “cake”, δ) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων.....	63
Σχήμα 4.14:	Σχηματικό μοντέλο σταδίων για τη μεταφορά ενός διαλύματος μέσω μεμβράνης	69
Σχήμα 4.15:	Ηλεκτροστατικό μοντέλο ισορροπίας για τον καθαρισμό μιας μεμβράνης	70
Σχήμα 4.16:	Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών	73
Σχήμα 4.17:	Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών με χρήση ενός χημικού και με συνδυασμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων	73
Σχήμα 4.18:	Ρυθμός απορρόφησης ουσιών EPS ως παράγοντας του διαλυμένου οξυγόνου και της συγκέντρωσης νιτρικών αλάτων	77

Σχήμα 5.1:	Δυνατότητα απομάκρυνσης παθογόνων μικροοργανισμών, βάσει των τυπικών μεγεθών τους από τις τυπικές μεθόδους διαχωρισμού με μεμβράνες	84
Σχήμα 5.2:	Χαρακτηριστικά ρευμάτων τροφοδοσίας	87
Σχήμα 5.3:	Χαρακτηριστικά ρευμάτων διηθήματος (permeate) και υπολείμματος (retentate).....	87
Σχήμα 5.4:	Χαρακτηριστικά των ρευμάτων τροφοδοσίας	88
Σχήμα 5.5:	Μικροβιολογική ανάλυση των δειγμάτων τροφοδοσίας και διηθήματος (permeate).....	88
Σχήμα 5.6:	Μικροβιολογική ανάλυση των δειγμάτων τροφοδοσίας και διηθήματος (permeate).....	88
Σχήμα 5.7:	Μικροβιολογική ανάλυση των δειγμάτων τροφοδοσίας και διηθήματος (permeate), καθώς και ο συντελεστής συγκράτησης R, σε εφαρμογή πολυμερικών μεμβρανών σε ποικίλες μονάδες διαχωρισμού (modules)	90
Σχήμα 5.8:	Κατακράτηση βακτηριοφάγων ως παράγοντας της εφαρμοζόμενης δια-μεμβρανιακής πίεσης.....	96
Σχήμα 5.9:	Βαθμοί απομάκρυνσης ιών MS2 και Qβ από το νερό, με χρήση μεμβρανών MF και UF.....	96
Σχήμα 5.10:	Λογαριθμική απομάκρυνση του ιού H5N1 από επεξεργασμένο νερό, με τη μέθοδο της υπερδιήθησης (UF).....	97
Σχήμα 5.11:	Σύγκριση της αποτελεσματικότητας μεμβρανών υπερδιήθησης για την απομάκρυνση του ιού H5N1 και του βακτηριοφάγου MS2, σε επεξεργασμένο νερό	97
Σχήμα 5.12:	Απομάκρυνση παρασίτων, με τη μέθοδο της υπερδιήθησης (UF).....	99
Σχήμα 6.1:	Τυπικά συστήματα MBR: α) sMBR, β) side-stream MBR.....	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

	Σελίδα
Εικόνα 2.1: Ο υδρολογικός κύκλος του νερού	5
Εικόνα 2.2: Παγκόσμια κατανομή νερού	7
Εικόνα 4.1: Κατάταξη μεμβρανών βάσει της διαχωριστικής τους ικανότητας.....	42
Εικόνα 5.1: Αποικίες ολικών κολοβακτηριοειδών	86
Εικόνα 5.2: Αποικίες <i>Escherichia coli</i> σε TBX medium.....	86
Εικόνα 6.1: SEM (scanning electron microscopy) απεικόνιση του μέσου φίλτρησης με νανοίνες.....	105

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

«Με τη βοήθεια του ύδατος δίδουμε ζωή σε όλα». Αυτή η έκφραση υποκρύπτει ένα βαθύτερο νόημα. Τόσο οι άνθρωποι όσο και οι λοιποί οργανισμοί χρειάζονται το ύδωρ όπως και το οξυγόνο, διότι χωρίς αυτό δε θα μπορούσε να υπάρξει ζωή. Χαρακτηριστικό είναι άλλωστε ότι η αναπλήρωση των ζωτικών υγρών των οργανισμών, αλλά και οι τροφές που καταναλώνουν απαιτούν νερό, προκειμένου να αναπαραχθούν. Πλην αυτών όμως, το ύδωρ δίδει ζωή υπό μια ευρύτερη έννοια, το καθαρό ύδωρ αποτελεί στοιχείο πολιτισμού, βοηθώντας τους ανθρώπους να διατηρήσουν την υγεία τους και να ενισχύσουν την αξιοπρέπειά τους με τα συστήματα ύδρευσης και αποχέτευσης που έχουν εφεύρει. Αλλά πέρα από το επίπεδο της υγιεινής διαβίωσης, το ύδωρ στηρίζει επιπρόσθετα τα οικολογικά συστήματα και παρέχει μια εισαγωγή στα συστήματα παραγωγής που διατηρούν τα προς το ζην (Γιαννακόπουλος, 2008).

Συγκεκριμένα το νερό αποτελεί μια από τις πρώτες ύλες της πρωτογενούς παραγωγής, όπως είναι η γεωργία και η κτηνοτροφία και της δευτερογενούς παραγωγής, όπως είναι η βιομηχανία. Συγχρόνως, καθώς ο πληθυσμός της γης αυξάνεται και η παραγωγή των αγαθών αναπτύσσεται και εντατικοποιείται, το νερό γίνεται συνεχώς πολυτιμότερο.

Το νερό ως φυσική πρώτη ύλη, δεν αποτελεί καρπό μιας συγκομιδής, όπως άλλοι φυσικοί πόροι, ενώ έχει μια ιδιαίτερη κοινωνική και πολιτισμική αξία. Το μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας της γης καλύπτεται από νερό, το οποίο όμως στο μεγαλύτερο ποσοστό του είναι πλούσιο σε διαλυμένα άλατα, με συνέπεια να είναι ακατάλληλο για κάλυψη ανθρώπινων αναγκών. Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό υπόγειου και επιφανειακού νερού είναι κατάλληλο για χρήση από τον άνθρωπο. Η ανανέωση του νερού, το οποίο είναι κατάλληλο για ανθρώπινη χρήση, σε ένα περιορισμένο χώρο ή μια τοπική κοινωνία εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν κάθε χρόνο, από τη φυσική προσφορά και ζήτησή του από τους χρήστες και τις παρεμβάσεις του ανθρώπου ιδιαίτερα στα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Οι επιβλαβείς αλλοιώσεις στην ποιότητα του νερού έχουν ως συνέπεια πολλές φορές την

απαγόρευση χρήσης του ή τουλάχιστον τον περιορισμό των δυνατοτήτων χρησιμοποίησής του (Μήτρακας, 2001).

Συνοπτικά, η ποιοτική υποβάθμιση των υδάτων οφείλεται κατά κύριο λόγο στους εξής παράγοντες (http://eprints.teikoz.gr/191/1/A1_2010.pdf):

- Η αύξηση σε παγκόσμια κλίμακα του πληθυσμού της γης και παράλληλα η μείωση των βροχοπτώσεων σε περιοχές όπου υπάρχει ήδη έντονο το φαινόμενο της λειψυδρίας.
- Η μόλυνση των ήδη υπαρχόντων αποθεμάτων νερών με την αλόγιστη συνεχή ρίψη σε αυτά των αποβλήτων αστικών και βιομηχανικών περιοχών.
- Η ξήρανση των επιφανειακών νερών.
- Εκεί όπου υπήρχε άλλοτε λίμνη, λόγω κλιματολογικών συνθηκών, παρουσιάζεται αύξηση της χλωρίδας από τις όχθες προς το εσωτερικό της, με συνέπεια να δημιουργούνται έλη με όλα τα δυσάρεστα επακόλουθα (πτώχευση του καθαρού νερού, αύξηση του πλήθους των εντόμων και μικροοργανισμών, έντονη παρουσία αποσυνθεμένων φυτών και φυλλωμάτων).

Για τους παραπάνω λόγους αυξάνεται διαρκώς η απαίτηση για καθαρό νερό και είναι απαραίτητη η ανακάλυψη εναλλακτικών μεθόδων προετοιμασίας υψηλούς ποιότητας νερού.

Η απολύμανση του πόσιμου νερού πριν από την κατανάλωση και η τελική απολύμανση των αποβλήτων πριν αποδοθούν στο περιβάλλον αποτελούν σημαντικές διαδικασίες του τελευταίου αιώνα, για την εξασφάλιση της δημόσιας υγείας (Μήτρακας, 2001).

Η καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών στο πόσιμο νερό έχει συμβάλλει στην δραστική μείωση των ασθενειών που μεταδίδονται από το νερό στις αναπτυγμένες κυρίως χώρες, ενώ η έλλειψη του μέτρου αυτού σε ορισμένες αναπτυσσόμενες χώρες είναι η αιτία χιλιάδων θανάτων, κυρίως παιδιών. Ένα παράδειγμα της σημασίας της απολύμανσης είναι η επιδημία χολέρας στη Ν.Αμερική που ξεκίνησε το 1991 στο Περού και απλώθηκε σε 16 χώρες. Τον Ιούνιο του 1992 είχε προσβάλλει 590,000 ανθρώπους και προκάλεσε 5,000 θανάτους (http://www.deyap.gr/environment/apolimansi_nerou.pdf).

Η απολύμανση αστικών λυμάτων που αποδίδονται στη θάλασσα, σε λίμνες, ποταμούς ή σε καλλιέργειες είναι επίσης απαραίτητη. Η απολύμανση όμως όλων των

λυμάτων δε συνίσταται, διότι οι μεγάλες ποσότητες απολυμαντικών ουσιών μπορεί να έχουν αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον, στο οποίο καταλήγουν μαζί με τα λύματα (Βενιέρη, 2009).

Μέθοδοι απολύμανσης του νερού, όπως η χλωρίωση, η υπερϊώδης ακτινοβολία και το όζον έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό επικίνδυνων παραπροϊόντων, τα οποία συνήθως είναι χημικές ουσίες, που προέρχονται από χημικές αντιδράσεις της απολυμαντικής ουσίας με στοιχεία του νερού. Το πρόβλημα αυτό ανέκυψε στα μέσα της δεκαετίας του '70 και έκτοτε αποτελεί ένα από τα πλέον συζητημένα και ερευνούμενα ζητήματα της βιομηχανίας πόσιμου νερού στον κόσμο τοποθετώντας το ζήτημα αυτό, αλλά και την επεξεργασία του πόσιμου νερού γενικότερα σε νέες βάσεις. Σε ορισμένες βιομηχανικές χώρες υπήρξε μία τάση πλήρους εγκατάλειψης του χλωρίου σαν κύριο απολυμαντικό, ενώ σε άλλες επιδιώχθηκε η σημαντική ελάττωση των χρησιμοποιούμενων ποσοτήτων, αφού παραπροϊόντα της χλωρίωσης, κυρίως τα τριαλομεθάνια έχουν ενοχοποιηθεί για επιπτώσεις στην υγεία του καταναλωτή (http://eprints.teikoz.gr/191/1/A1_2010.pdf).

Σύγχρονη εναλλακτική μέθοδος για τη συνεχή παραγωγή υψηλούς ποιότητας καθαρού νερού αποτελεί η χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών. Οι συμβατικές μέθοδοι διαχείρισης του νερού, που αναφέρθηκαν παραπάνω δεν μπορούν να καλύψουν τις απαιτήσεις για βελτιωμένη ποιότητα υδάτων, εξαιτίας των μειονεκτημάτων κατά την εφαρμογή τους, ενώ οι διαδικασίες των μεμβρανών αποτελούν σημαντικό εργαλείο για την ανάπτυξη της ποιότητας νερού (Madaeni et al, 1998).

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια σύντομη αναφορά στο διαχωρισμό των υδάτων και στη διαχείριση των υδάτινων πόρων, βάσει της οδηγίας-πλαίσιο 2000/60 της Ευρωπαϊκής Ένωσης, για την καλύτερη κατανόηση της ολοένα μεγαλύτερης απαίτησης, για εξασφάλιση υψηλούς ποιότητας νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΔΑΤΙΝΟΙ ΠΟΡΟΙ

2.1 Γενικά

Οι υδάτινοι πόροι αποτελούν απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη κάθε είδους οικονομικής δραστηριότητας και έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες, τόσο για την εκδήλωση της ίδιας της ζωής, όσο και για την επιβίωση του ανθρώπου.

Η ανάπτυξη νέων δραστηριοτήτων, η ανάγκη αύξησης της παραγωγικότητας, καθώς και η ανύψωση του βιοτικού επιπέδου μιας χώρας δημιουργούν ολοένα και μεγαλύτερη οικιακή και βιομηχανική χρήση.

“Ως υδάτινοι πόροι θεωρούνται όλες οι δυνατές πηγές που μπορούν να παρέχουν νερό για ανθρώπινη χρήση, είτε αυτή είναι για ύδρευση, άρδευση, βιομηχανική χρήση, αλιεία, ναυσιπλοΐα κ.ά. Οι υδάτινοι πόροι δηλαδή αποτελούν τα επιφανειακά νερά, ποτάμια, λίμνες, υγρότοποι, θάλασσες, πάγοι, θερμομεταλλικά νερά (ιαματικά, μεταλλικά κ.ά.), καθώς και τα υπόγεια νερά που είναι «αποθηκευμένα» στους υπόγειους υδροφορείς” (Παυλόπουλος, 2001).

Γενικά στους υδάτινους πόρους περιλαμβάνονται:

- Τα επιφανειακά και υπόγεια νερά χωρίς διάκριση στην ποιότητα, προέλευση και χρήση τους.
- Τα νερά χερσαίων και υποθαλάσσιων πηγών.
- Τα θερμομεταλλικά νερά, όπως ιαματικά, μεταλλικά και αεριούχα.
- Οι επεξεργασμένες εκροές υγρών αποβλήτων και άλλα περιθωριακά νερά που είναι δυνατόν να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. (Γεωργίου).

2.2 Υδρολογικός κύκλος

Ο υδρολογικός κύκλος, ή αλλιώς ο κύκλος του νερού, περιγράφει την παρουσία και την κυκλοφορία του νερού στην επιφάνεια της Γης, καθώς και κάτω και πάνω απ’ αυτή. Το νερό της Γης είναι πάντα σε κίνηση και πάντα σε αλλαγή, από την υγρή μορφή στην αέρια ή σε πάγο ξανά και αντίστροφα. Ο κύκλος του νερού λειτουργεί

εδώ και δισεκατομμύρια χρόνια. Η ζωή στη Γη εξαρτάται απ' αυτόν. Η Γη θα ήταν πολύ αφιλόξενο μέρος για τη ζωή, χωρίς τον υδρολογικό κύκλο.

Ο ήλιος, που κινεί τον κύκλο του νερού, θερμαίνει το νερό στη θάλασσα (στους ωκεανούς) και των ηπείρων (λίμνες, ποτάμια, έδαφος), το οποίο εν μέρει εξατμίζεται και ανυψώνεται με τη μορφή ατμού στον αέρα. Μια μικρή ποσότητα υδρατμών στην ατμόσφαιρα προέρχεται από την εξάχνωση, μέσω της οποίας μόρια από πάγους και χιόνια μετατρέπονται απευθείας σε υδρατμούς χωρίς να περάσουν από την υγρή μορφή. Στη συνέχεια, οι υδρατμοί συμπυκνώνονται, σχηματίζουν σύννεφα τα οποία δίνουν βροχή, χιόνι, χαλάζι (κατακρημνίσματα), τα οποία η γη συλλέγει. Το νερό, επιφανειακό ή υπόγειο, καταλήγει πάλι στη θάλασσα, όπου μία νέα εξάτμιση θα συνεχίσει το λεγόμενο “υδρολογικό κύκλο”(Perlman, 2010).



Εικόνα 2.1: Ο Υδρολογικός κύκλος του νερού.

(Perlman, 2010)

2.3 Διαχωρισμός υδάτων

Ένα μέρος του νερού που φτάνει στη γη ρέει επιφανειακά πάνω στο έδαφος και αφού διανύσει μια μικρή ή μεγάλη διαδρομή, συγκεντρώνεται σε μεγαλύτερους αγωγούς, τους ποταμούς, οι οποίοι με τη σειρά τους το οδηγούν στις λίμνες ή στις θάλασσες. Το τμήμα αυτό αποτελεί το **επιφανειακό νερό**.

Ένα άλλο τμήμα από το **μετεωρικό νερό** (βροχή) δε φτάνει ποτέ στο έδαφος, επειδή κατά τη διαδρομή της πτώσης του εξατμίζεται, ή αν φτάσει στο έδαφος πάνω στη βλάστηση, εξατμίζεται από τις ελεύθερες επιφάνειες των φύλλων.

Μία τρίτη κατηγορία νερού είναι αυτή που το νερό φτάνοντας στο έδαφος, περνά από ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα, αλλά στη συνέχεια παραλαμβάνεται από τις ρίζες των φυτών και ακολουθώντας τον υδρολογικό κύκλο, διαπνέεται από τα φύλλα και απελευθερώνεται και πάλι στην ατμόσφαιρα.

Το υπόλοιπο νερό που δεν ανήκει στις παραπάνω κατηγορίες, είναι αυτό που τείνει να κινηθεί βαθύτερα και να συγκεντρωθεί σε βαθειά στρώματα. Ένα μέρος από αυτό θα συγκρατηθεί από τους κόκκους των πετρωμάτων με δυνάμεις συνάφειας που υπερνικούν τη δύναμη της βαρύτητας. Έτσι, η ποσότητα αυτή του νερού δεν υπόκειται στη δύναμη της βαρύτητας και δε μεταβιβάζει την υδροστατική πίεση. Σε αυτήν την κατηγορία γενικά ανήκει το **υμενώδες** και το **υγροσκοπικό** νερό. Σε αυτό θα προστεθεί ακόμη μια ποσότητα νερού που γεμίζει τα ανοίγματα των πετρωμάτων με τριχοειδή διατομή, το **τριχοειδές νερό**, ενώ το υπόλοιπο τμήμα μπορεί να κινείται ελεύθερα στα μεγαλύτερα ανοίγματα των πετρωμάτων και να σχηματίζει **βαρυτικό νερό**. Αυτό μόνο το τμήμα από το αρχικό μετεωρικό νερό είναι αυτό που θα κινηθεί βαθειά μέσα στο πέτρωμα (θα κατεισδύσει), θα εμπλουτίσει το υπόγειο νερό και θα αυξήσει τα αποθέματά του μέσα στο φυσικό υπόγειο ταμιευτήρα του, το λεγόμενο **υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα**.

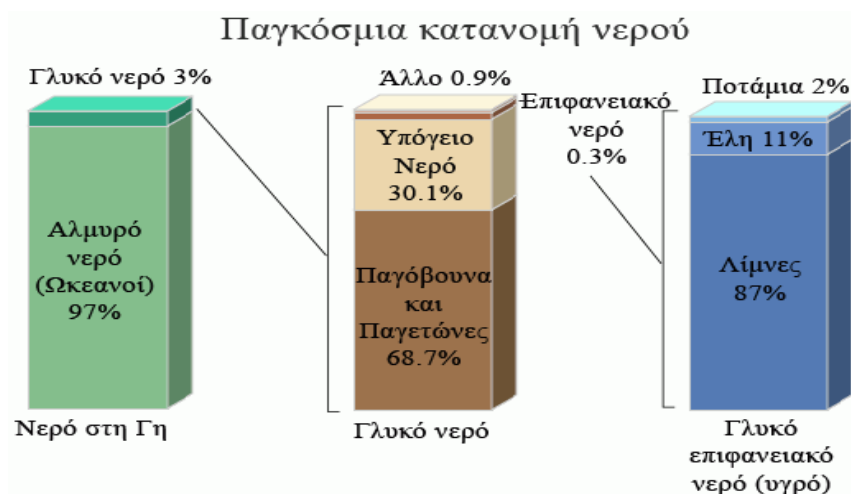
Το νερό από τους υπόγειους αυτούς υδροφόρους ορίζοντες, αλλά και από τους επιφανειακούς ταμιευτήρες (λίμνες, ποτάμια), χρησιμοποιεί ο άνθρωπος, τόσο ως βασικό είδος διατροφής, όσο και για κάθε αναπτυξιακή προσπάθεια (Μήτρακας, 2001).

2.4 Η κατανομή του νερού στον πλανήτη

Έπειτα από τη σύντομη παρουσίαση του μηχανισμού του “υδρολογικού κύκλου” και διαχωρισμού των υδάτων ακολουθεί αναφορά στους υδάτινους πόρους του πλανήτη και στα προβλήματα που εμφανίζονται.

Η γη είναι το μόνο μέρος στο Σύμπαν από όσα μέχρι τώρα γνωρίζουμε όπου υπάρχει νερό. Οι φωτογραφίες της γης από το διάστημα δείχνουν έναν εντυπωσιακά γαλάζιο πλανήτη. Το νερό καλύπτει το 70% του πλανήτη και μόνο ένα μικρό ποσοστό (2.5%) του νερού του πλανήτη είναι πόσιμο (χαμηλής περιεκτικότητας σε

άλατα-γλυκό νερό). Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει μια λεπτομερή περιγραφή της κατανομής του νερού της Γης σε μια δεδομένη χρονική στιγμή. Οι ωκεανοί είναι οι μεγαλύτερες υδαταποθήκες. Περίπου το 97% του νερού βρίσκεται στους ωκεανούς και είναι ιδιαίτερα αλατούχο, ώστε να μην είναι δυνατή η άρδευση, η πόση ή η βιομηχανική του χρήση. Το υπόλοιπο 3% είναι γλυκό νερό, από αυτό περίπου το 68% είναι δεσμευμένο στους παγετώνες και στα παγόβουνα και ένα 30% του γλυκού νερού βρίσκεται σε υπόγειους υδροφορείς. Χαρακτηριστικό είναι ότι το 0.9% του παγκόσμιου όγκου νερού μας διατίθεται εύκολα με τη μορφή της εδαφικής υγρασίας, εκμεταλλεύσιμου υπόγειου νερού, υδρατμών, λιμνών και ποταμών. Παρά ταύτα, τα ποτάμια και οι λίμνες είναι οι βασικές πηγές νερού για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών (Γεωργίου; Παπακώστα, 2008). Το 70% χρησιμοποιείται για αρδευτικούς σκοπούς, το 20% για τη βιομηχανία και το υπόλοιπο 10% για ιδιωτική χρήση.

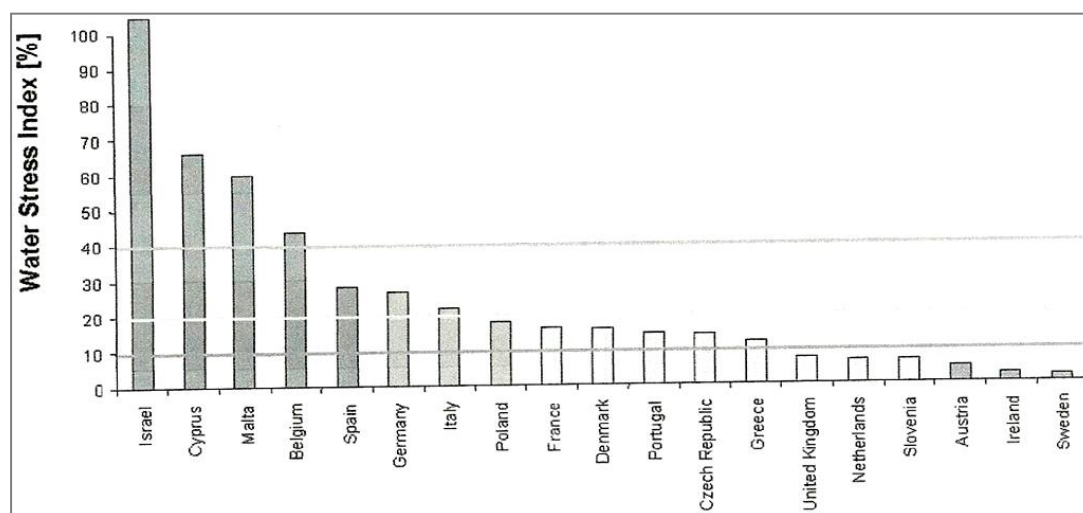


Εικόνα 2.2: Παγκόσμια κατανομή νερού.
(Perlman, 2010)

Με την πάροδο του χρόνου, οι ανάγκες σε νερό αυξάνονται 3 φορές πιο γρήγορα σε σχέση με τον πληθυσμό. Αυτό έχει οδηγήσει σε τέτοιο σημείο που σήμερα 1.2 δισεκατομμύρια άνθρωποι να μην έχουν πρόσβαση σε καθαρό πόσιμο νερό, 2.4 δισεκατομμύρια άνθρωποι να μην έχουν αποχέτευση και 1.8 εκατομμύρια άνθρωποι να πεθαίνουν κάθε χρόνο από ασθένειες που σχετίζονται με το νερό και τις συνθήκες υγιεινής του, καθώς και την ανεπαρκή απολύμανσή του (Arnal et al., 2006). Μέχρι το 2050, αναμένεται μια αύξηση του πληθυσμού σε παγκόσμια κλίμακα στα 3 δισεκατομμύρια ανθρώπους, ενώ τα 2.7 δισεκατομμύρια από τον πληθυσμό αυτό θα διαμένουν σε αναπτυσσόμενες χώρες, στις οποίες θα είναι έντονη η οικονομική

κατάπτωση, εξαιτίας της ελλιπούς επάρκειας και ποιότητας νερού. Στην Αφρική εκτιμάται ότι η συνολική ετήσια μείωση κερδών είναι 28 δισεκατομμύρια δολάρια, ενώ στις χώρες της Ν.Α Ασίας όπως η Ινδονησία, η Καμπόντια, οι Φιλιππίνες και το Βιετνάμ χάνονται περίπου 9 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως (Geise et al, 2010).

Στις ευρωπαϊκές χώρες και στο Ισραήλ χρησιμοποιείται ο δείκτης “water stress index”, για την έκφραση της έντονης χρήσης των υπαρχόντων υδάτινων πόρων. Ορίζεται ως η αναλογία της μέσης ποσότητας νερού που απομακρύνεται προς τη διαθέσιμη ποσότητα φρέσκου νερού. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, ένα ποσοστό 40% υποδεικνύει έντονη έλλειψη νερού, ενώ ένα ποσοστό κοντά στο 10% θεωρείται το χαμηλότερο όριο, για την εμφάνιση λειψυδρίας (Fritzmman et al., 2007).



Σχήμα 2.1: Δείκτης για την έλλειψη νερού σε διάφορες χώρες της Ευρώπης και στο Ισραήλ.
(Fritzmman et al., 2007)

2.5 Η Οδηγία-Πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης (2000/60)

Το ύδωρ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά και κοινωνικά προβλήματα της γης, καθώς η έλλειψη της ποσότητάς του και η υποβάθμιση της ποιότητάς του, είναι αυτή που θα οδηγήσει σταδιακά στην εξάλειψη του ανθρώπινου είδους, τόσο σε ατομικό, όσο και σε επίπεδο συλλογικής διαβίωσης.

Ωστόσο, η Ευρωπαϊκή Ένωση από το 1975 και έπειτα έχει εκδώσει πλήθος οδηγιών, κανονισμών, αποφάσεων και ψηφισμάτων, τα οποία στοχεύουν στη διαχείριση και προστασία των εσωτερικών επιφανειακών, των μεταβατικών, των παράκτιων και των υπόγειων υδάτων. Η σημαντικότερη οδηγία είναι η **2000/60/ΕΚ**, γνωστή και ως οδηγία-πλαίσιο για τα ύδατα (ΟΠΥ), τα κριτήρια και οι στόχοι της

οποίας προωθούν μια νέα κουλτούρα στον τομέα διαχείρισης των υδατικών πόρων του Ευρωπαϊκού Οικονομικού Χώρου. Συγκεκριμένα, στρέφεται από τις παραδοσιακές στρατηγικές ενίσχυσης της προσφοράς σε στρατηγικές διαχείρισης της ζήτησης, δίδοντας κατά αυτόν τον τρόπο προτεραιότητα στην εξοικονόμηση, τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας και την εισαγωγή νέων τεχνολογιών, καθώς και στις στρατηγικές προστασίας των υπόγειων υδάτων μέσω ολοκληρωμένων προσεγγίσεων, έτσι ώστε μέχρι το τέλος του 2015, όλα τα υδάτινα συστήματα να βρίσκονται σε καλή οικολογική κατάσταση. Για την Ελλάδα η εφαρμογή της οδηγίας συνιστά ευκαιρία για μια αποτελεσματική και ουσιαστική διαχείριση και προστασία του περιβάλλοντος (Coquery et al., 2005; Γιαννακόπουλος, 2008; Λαζάρου, 2002).

Η ενσωμάτωσή της οδηγίας πλαίσιο στο εθνικό μας δίκαιο επιτεύχθηκε με το Ν.3199/2003 (ΦΕΚ280/τΑ/9-12-2003) «Προστασία και διαχείριση των υδάτων». Με το νόμο αυτό χαράχτηκε το γενικό πλαίσιο διαχείρισης των υδάτων και εναρμόνισης με την Οδηγία. Σύμφωνα με το Νόμο 3199/2003, οι περιφέρειες και τα υδατικά διαμερίσματα γεωγραφικά ταυτίζονται και κάθε περιφέρεια είναι αρμόδια για τη διαχείριση και την προστασία των υδάτων (ποταμών, λιμνών, υπόγειων υδροφόρων στρωμάτων, παράκτιας ζώνης) που ανήκουν στα διοικητικά όριά της. Στη συνέχεια συντάχθηκε το Προεδρικό Διάταγμα υπ' αριθμόν 51 (ΦΕΚ54/τΑ/8-03-2007) «Καθορισμός μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ». Στόχος του διατάγματος είναι, η ολοκληρωμένη προστασία και ορθολογική διαχείριση των εσωτερικών επιφανειακών, των μεταβατικών, των παράκτιων και υπόγειων υδάτων (Νικολαΐδης, 2009; Πρακτικά ημερίδας, 2008).

Από τα παραπάνω είναι κατανοητό ότι η ανακάλυψη νέων τεχνολογιών για τον καθαρισμό του νερού είναι απαραίτητη. Η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού επιτρέπει την παραλαβή πόσιμου νερού από τη θάλασσα. Στη Σιγκαπούρη, εφαρμόζεται το λεγόμενο NEWater Πρόγραμμα, με το οποίο γίνεται επεξεργασία των αστικών λυμάτων, με σκοπό την ανάκτηση του νερού και την προσεγμένη επαναχρησιμοποίησή του. Η τεχνολογία των μεμβρανών διαχωρισμού δίνει λύσεις σε ιδιαίτερος οξυμένα προβλήματα που αφορούν στη μόλυνση του περιβάλλοντος, στην έλλειψη και την ποιότητα του νερού, καθώς και στη μείωση του κόστους ιατρικών εφαρμογών με εντυπωσιακά αποτελέσματα και αναφέρονται διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

MEMBRANES

3.1 Εισαγωγή

Η μεμβράνη (από τη λατινική λέξη membrana = υμένας) είναι μια φυσικά ή τεχνητά κατασκευασμένη λεπτή επιφάνεια (μεμβράνες ζωικής ή φυτικής προέλευσης ή συνθετικές μεμβράνες πολυμερών), που χρησιμοποιούμενη ως διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων ή δύο όγκων μιας φάσεως με διαφορετική σύσταση, έχει την ικανότητα να επιτρέπει τη μεταφορά μάζας μεταξύ τους. Στις περιπτώσεις αυτές θεωρείται ότι η μεμβράνη αποτελεί από μόνη της μια ξεχωριστή φάση (Μαρκόπουλος, 2002).

Επομένως, στις διεργασίες διαχωρισμού στερεού-υγρού με μεμβράνες, αναφέρεται σε ένα ημιπερατό υλικό που ως εμπόδιο επιτρέπει τη διέλευση του υγρού διαλύτη και ίσως ενός πολύ μικρού ποσοστού των περιεχομένων στερεών, ενώ εμποδίζει τη διέλευση του μεγαλύτερου ποσοστού των περιεχομένων στερεών.

Μετά την ανάπτυξη και παραγωγή των συνθετικών μεμβρανών στη δεκαετία του 60, το ενδιαφέρον για τις διεργασίες που εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες των μεμβρανών στην παραγωγή και επεξεργασία του πόσιμου νερού, την επεξεργασία και ανακύκλωση των υγρών αποβλήτων, αλλά και την παραγωγή χρήσιμων βιομηχανικών προϊόντων, έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια.

Η σημαντική αυτή ανάπτυξη των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες και η αυξημένη παγκόσμια ζήτηση των εγκαταστάσεων εφαρμογής των διεργασιών διαχωρισμού στερεών-υγρών με μεμβράνες, οφείλεται κυρίως στους ακόλουθους παράγοντες:

 Έλλειψη πόσιμου νερού.

Οι πηγές του διαθέσιμου πόσιμου νερού είναι περιορισμένες, τόσο σε ποσότητα όσο και σε ποιότητα, και η αυξημένη ζήτηση δημιουργεί την ανάγκη εκμετάλλευσης πηγών χαμηλότερης ποιότητας από αυτές που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν. Η σημασία του ποιοτικού και ποσοτικού περιορισμού γίνεται αντιληπτή από την ανάλυση που έγινε στο προηγούμενο κεφάλαιο, για την κατανομή του νερού στον πλανήτη. Ο περιορισμός αυτός μπορεί να αναιρεθεί μόνο με την εφαρμογή διεργασιών

διαχωρισμού με μεμβράνες, όπως η αντίστροφη ώσμωση και η αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση, ή με μεθόδους θερμικής αφαλάτωσης.

Πρέπει να επισημανθεί επίσης ότι πολλές περιοχές του πλανήτη πλήττονται από λειψυδρία και παρατεταμένη ξηρασία. Η τεχνολογία των μεμβρανών παίζει σημαντικό ρόλο στην εκμετάλλευση των υδάτινων πόρων και τη μείωση της λειψυδρίας. Στην τελευταία περίπτωση θα πρέπει να υπογραμμιστεί η επιτυχία των διεργασιών με μεμβράνες στην παραγωγή πόσιμου νερού από θαλασσινό νερό, συγκρινόμενες με άλλες τεχνολογίες.

Ρύπανση περιβάλλοντος.

Η τεχνολογία των μεμβρανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αφενός μεν για την επεξεργασία και ανακύκλωση των υγρών αποβλήτων πριν αυτά επιβαρύνουν τους υδάτινους πόρους, όπως είναι τα υγρά απόβλητα γεωργικών βιομηχανιών (τυροκομία, ελαιουργία) και αφετέρου για την ανάκτηση υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγική διαδικασία.

Εξέλιξη της τεχνολογίας.

Παραδοσιακά η επεξεργασία του πόσιμου νερού εντοπιζόταν κυρίως στις διεργασίες για το διαχωρισμό στερεών αιωρούμενων σωματιδίων, αγνοώντας την απομάκρυνση των διαλυμένων επικίνδυνων για την υγεία ουσιών από το νερό. Τα νέα πρότυπα για την ποιότητα του πόσιμου νερού, που έχουν τεθεί σε εφαρμογή στην Αμερική και Ευρώπη, απαιτούν την εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών διαχωρισμού υγρών-στερεών.

Δυναμική της αγοράς.

Είναι γεγονός ότι η παραγωγή σχεδόν χημικά καθαρού απιονισμένου νερού, απαραίτητου για την παραγωγή των πλακετών ηλεκτρονικών υπολογιστών και των microchips, έγινε δυνατή μετά την εφαρμογή κατάλληλων συστημάτων αντίστροφης ώσμωσης. Επίσης τα μηχανήματα τεχνητού νεφρού, αιμοκάθαρσης, καθώς και τα μηχανήματα μηχανικής υποστήριξης ασθενών που υποφέρουν από βαριές ασθένειες, κατασκευάστηκαν με την ανάπτυξη και κατασκευή ειδικευμένων μεμβρανών διαχωρισμού στερεών υγρών. Η σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας στην αποστείρωση του γάλακτος, στη διήθηση μετά τη ζύμωση της μπίρας και του οίνου στις αντίστοιχες βιομηχανίες οφείλεται σε σημαντικό βαθμό στην εφαρμογή της τεχνολογίας των μεμβρανών. Αξιοσημείωτη είναι η προσπάθεια που γίνεται στη συμβολή της τεχνολογίας των μεμβρανών για τη μείωση του κόστους λειτουργίας

των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, που χρησιμοποιούν το νερό στη λειτουργία τους.

(http://www.bep.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=871&Itemid=192)

3.2 Ιστορική αναδρομή

Η χρήση των μεμβρανών στην τεχνολογία νερού παγκοσμίως έχει ιστορική σημασία. Κατά τη διάρκεια του 2^{ου} Παγκοσμίου Πολέμου, οι Γερμανοί χρησιμοποιούσαν φίλτρα μεμβράνης, για τον έλεγχο επιμόλυνσης του πόσιμου νερού, εξαιτίας των βομβαρδισμών. Οι μέθοδοι μικροβιολογικής ανάλυσης του πόσιμου νερού στο εργαστήριο ήταν ιδιαίτερα χρονοβόρες και υψηλού κόστους, με αποτέλεσμα να μην προτιμούνται.

Το 1947, ο Müller ανέπτυξε μια μέθοδο διήθησης μέσω μεμβράνης, για την ανάλυση του νερού, με χρόνο επώασης μεταξύ 12 και 24 ωρών. Γύρω στα 1957, η Υπηρεσία Δημόσιας Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών και η AWWA (*American Water Works Association*) αποδέχτηκαν τη χρήση των μεμβρανών για τον έλεγχο της μικροβιολογικής ποιότητας των υδάτων, μέσω ελέγχου της παρουσίας και συγκέντρωσης συγκεκριμένων μικροοργανισμών-δεικτών, των *κολοβακτηριοειδών* (*coliform bacteria*). Αυτή ήταν και η πρώτη σημαντική χρήση των μεμβρανών στην τεχνολογία νερού (Madaeni et al, 1998).

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί ιδιαίτερα σημαντικές καινοτομίες σε πολλούς τομείς, για τις οποίες έχει συμβάλλει ουσιαστικά η ανάπτυξη και χρήση διαφόρων μεθόδων μεμβρανών. Στο Ηνωμένο Βασίλειο και συγκεκριμένα στην περιοχή της Σκωτίας, λειτούργησαν γύρω στο 1993 τα πρώτα εργοστάσια μεμβρανών για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, περίπου δύο αιώνες μετά την καινοτομία του πρώτου συστήματος επεξεργασίας πόσιμου νερού, μέσω φίλτρανσης άμμου, που παρουσιάστηκε από τον John Gibb στο Paisley (Rachwal & Judd et al, 2006).

Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι μετά την πρωτοποριακή εισαγωγή αυτής της τεχνολογίας στην επεξεργασία του νερού, είναι πλέον δυνατός ο σχεδιασμός συστημάτων με αρκετά ευρύ πεδίο παραγωγικών εφαρμογών και τέτοιου είδους συστήματα φαίνεται να λειτουργούν με εκπληκτική αξιοπιστία (Peters et al, 2010).

3.3 Χρήσεις μεμβρανών

Οι διεργασίες μεμβρανών χρησιμοποιούνται σήμερα για διάφορους λόγους και κυρίως για την αντιμετώπιση της έλλειψης νερού και για τον περιορισμό της μόλυνσης των υδάτων. Η επιλογή της διεργασίας που θα χρησιμοποιηθεί ως κύρια μέθοδος ή σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες εξαρτάται από τον τύπο των υλικών ή μικροοργανισμών, που θα πρέπει να απομακρυνθούν από το προς επεξεργασία νερό και από τις απαιτούμενες προδιαγραφές ποιότητας (*Peters et al, 2010*).

Όπως ήδη έχει αναφερθεί στην εισαγωγή του κεφαλαίου, τα φίλτρα μεμβράνης χρησιμοποιούνται εκτός από την απολύμανση των υδάτων, στους εξής τομείς:

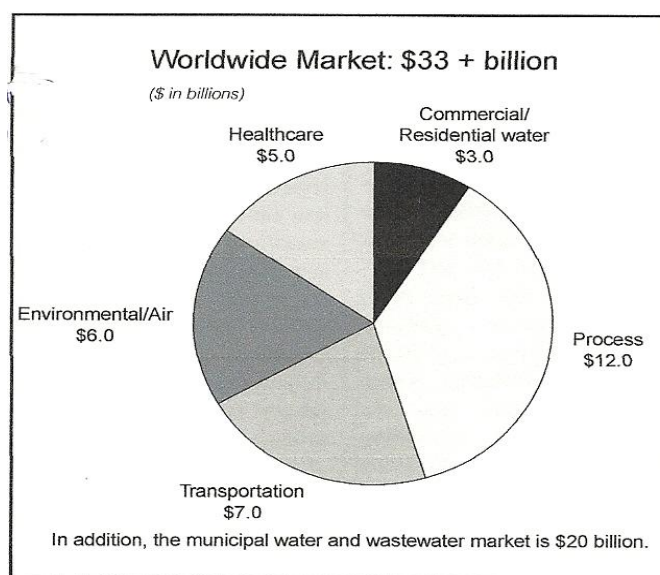
- Αφαλάτωση θαλασσινού νερού και υφάλμυρων νερών.
- Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων, με σκοπό την παραγωγή καθαρού νερού για βιομηχανική χρήση και φαρμακευτικούς σκοπούς.
- Υφαντουργεία (π.χ. βαφεία).
- Βιομηχανία τροφίμων και ποτών.
- Εργαστηριακό ή ημιβιομηχανικό διαχωρισμό πολλών βιοχημικών ουσιών (πρωτεϊνών και ενζύμων).
- Βιοτεχνολογία (απομάκρυνση ιών).
- Απομάκρυνση ουρίας και άλλων τοξινών από το αίμα για την αποκατάσταση της λειτουργίας σε ένα τεχνητό νεφρό.
- Κατά τη μικροβιολογική ανάλυση του νερού (πιστοποιητικό καταλληλότητας για το πόσιμο νερό με χρήση αποστειρωτικών φίλτρων διήθησης με διάμετρο πόρων 0.2-0.45μm).

3.4 Στοιχεία παγκόσμιας αγοράς

Η αγορά των μεμβρανών είναι ανομοιόμορφα κατανεμημένη με περίπου το 75% της αγοράς στις Ηνωμένες Πολιτείες, Ιαπωνία και Ευρώπη. Η Κίνα, τα τελευταία χρόνια επενδύει σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού και λυμάτων και σε εξοπλισμό ελέγχου της αέριας ρύπανσης. Παγκοσμίως πολύ λίγες εταιρείες εμπλέκονται με τον έναν ή τον άλλον τρόπο στην τεχνολογία των μεμβρανών. Από αυτές, ελάχιστες είναι οι παραγωγοί μεμβρανών, ενώ οι υπόλοιπες ασχολούνται με το σχεδιασμό και την

κατασκευή ειδικευμένου μηχανολογικού εξοπλισμού που αξιοποιεί τις ιδιότητες των μεμβρανών.

Ο συνολικός όγκος πωλήσεων των μεμβρανών σε όλο τον κόσμο ανήλθε το 1990 σε ύψος μεγαλύτερο των δύο χιλιάδων εκατομμυρίων δολαρίων, ενώ ο όγκος πωλήσεων των εγκαταστάσεων, όπου εφαρμόζεται η τεχνολογία των μεμβρανών, ανήλθε για το ίδιο έτος περίπου στα πέντε χιλιάδες εκατομμύρια δολάρια. Ο κλάδος στην επόμενη δεκαετία είχε ετήσια ανάπτυξη της τάξεως του 10%, ενώ το 2005 η ετήσια παγκόσμια αγορά φίλτρων ανήλθε στα 50 χιλιάδες εκατομμύρια δολάρια, συμπεριλαμβάνοντας περίπου 20 χιλιάδες εκατομμύρια δολάρια για την αγορά της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Guy and Bernard et al, 2005).



Σχήμα 3.1: Στατιστικά στοιχεία για την παγκόσμια αγορά μεμβρανών.
(Guy and Bernard, 2005)

3.5 Μεμβράνες

Μεγάλη ποικιλία μεμβρανών εφαρμόζεται σε διηθήσεις. Ως διήθηση (*filtration*) καλείται ο διαχωρισμός δύο ή περισσότερων συστατικών από ένα ρευστό, ο οποίος βασίζεται πρωταρχικά στη διαφορά μεγέθους. Στη συμβατική της χρήση, η διήθηση αναφέρεται στο διαχωρισμό μη αναμίξιμων στερεών σωματιδίων με υγρά ή αέρια ρεύματα διεργασίας. Η διήθηση μέσω μεμβρανών επεκτείνει αυτή την εφαρμογή, ώστε να περιλαμβάνει το διαχωρισμό διαλυμένων ουσιών από υγρά ρεύματα και τον διαχωρισμό μιγμάτων αερίων.

Ο πρωταρχικός ρόλος μιας μεμβράνης είναι να ενεργεί ως ένα εκλεκτικό φράγμα (*selective barrier*). Επιτρέπει το πέρασμα ορισμένων συστατικών και συγκρατεί άλλα συστατικά ενός μίγματος. Κατά συνεκδοχή το διερχόμενο ρεύμα ή η συγκρατούμενη φάση εμπλουτίζεται σε ένα ή περισσότερα συστατικά. Στην ευρύτερη έννοιά της, η μεμβράνη θα μπορούσε να οριστεί ως μια «περιοχή ασυνέχειας παρεμβαλλόμενη ανάμεσα σε δύο φάσεις» ή ως «μια διακριτή, λεπτή, διεπιφάνεια, η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της. Αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη στη σύνθεση και στη δομή, ή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι χημικώς ή φυσικώς ετερογενής, δηλαδή να περιέχει πόρους πεπερασμένων διαστάσεων ή να αποτελείται από κάποια μορφή στρωματοποιημένης δομής» (Κλωνιζάκη, 2009).

Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της μεμβράνης, ή στη μεμβράνη την ίδια, όπου οι μοριακές αλληλεπιδράσεις ανταγωνίζονται ή μία την άλλη. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε τι συμβαίνει πλησίον της μεμβράνης και μέσα σε αυτή. Ο αντίστοιχος μηχανισμός περάσματος είναι το κλειδί. Για τη βελτίωση της ικανότητας διαχωρισμού, δύο παράγοντες πρέπει να εξετασθούν πλήρως. Ο ένας παράγοντας είναι η εκλεκτικότητα και ο άλλος είναι η ολική ροή για μια δοσμένη μεμβράνη. Και οι δύο αυτοί παράγοντες μπορεί να μελετηθούν μόνο όταν είναι γνωστός ο μηχανισμός μεταφοράς δια μέσου της μεμβράνης (Ξιάρχος, 2006).

3.5.1 Ταξινόμηση των μεμβρανών

Από τους ανωτέρω ορισμούς προκύπτει ότι η μεμβράνη μπορεί να είναι αέρια, υγρή, ή στερεή ή συνδυασμός. Μια ταξινόμηση των μεμβρανών είναι δυνατόν να

γίνει σύμφωνα με το υλικό κατασκευής και σύμφωνα με τη δομή τους, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1: Ταξινόμηση των μεμβρανών.
(Ράπτης, 2009)

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

3.5.2 Παρασκευή μεμβρανών

Το 1845 ο Schoenbein παρασκεύασε την πρώτη συνθετική μεμβράνη από νιτροκυτταρίνη. Από τότε διάφορα υλικά, από ανόργανες ουσίες μικρού μοριακού βάρους μέχρι οργανικά πολυμερή, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την παρασκευή τους. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι: οι πυριτικές ενώσεις, το Al_2O_3 , το γυαλί, το παλλάδιο, τα παράγωγα της κυτταρίνης, όπως η οξική κυτταρίνη (CA), η τριοξική κυτταρίνη (CTA), ή η νιτροκυτταρίνη (CN), τα πολυαμίδια (PA), η πολυσουλφόνη (PSU), η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), το πολυαιθυλένιο (LDPE και HDPE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυστυρόλιο (PS), το τεχνητό καουτσούκ κ.ά.

Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται με τη χρησιμοποίηση φυσικών ή χημικών μεθόδων και ανάλογα με την περίπτωση λαμβάνονται μη πορώδεις μεμβράνες (μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως, $d_p < 2 \text{ nm}$) ή πορώδεις μεμβράνες (π.χ. έως και $d_p = 200 \text{ }\mu\text{m}$) (Μαρκόπουλος 2002).

Κατά τη χρησιμοποίηση φυσικών μεθόδων, η μεμβράνη παρασκευάζεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς ή και από μια εύπλαστη πολυμερή μάζα, χωρίς ασφαλώς τη συμμετοχή κάποιας χημικής αντίδρασης. Η τελική επιθυμητή μορφή της μεμβράνης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κατάλληλου ακροστομίου μέσα από το οποίο συμπιέζεται το αρχικό διάλυμα ή, κατά τη διέλαση, το τήγμα. Οι μέθοδοι διακρίνονται επιγραμματικά στις παρακάτω:

- *Διεργασία αντιστροφής φάσης (Phase inversion process)*

Αναφέρεται στην παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών που προκύπτουν από το αρχικό διάλυμα πολυμερούς, οι οποίες οφείλουν το πορώδες τους στην ακινητοποίηση (*immobilization*) του gel πολυμερούς πριν από τη πλήρη εξάτμιση ή απομάκρυνση (*depletion*) του διαλύτη. Τα πολυμερή προέρχονται από τα εξής υλικά: Οξική κυτταρίνη, πολυαμίδιο, πολυπροπυλένιο, πολυσουλφόνη, νιτροκυτταρίνη. Υπάρχουν οι ακόλουθες παραλλαγές (Geise et al., 2010):

1. Εξάτμιση διαλύτη (Solvent evaporation)

Στη μέθοδο αυτή το διηθημένο παχύρρευστο διάλυμα επιστρώνεται σε μια βάση (υπόστρωμα), που μπορεί να είναι μια λεία γυάλινη πλάκα. Στη συνέχεια, ο διαλύτης απομακρύνεται σε θερμοκρασία δωματίου ή υψηλότερη (ανάλογα με την πτητικότητά του) με τη χρησιμοποίηση ξηραντήρα. Η παρασκευή της μεμβράνης μπορεί επίσης να γίνει με σύντομη εμβάπτιση ενός κατάλληλου υποστρώματος στο αρχικό διάλυμα του πολυμερούς, επακόλουθη εξάτμιση του διαλύτη και τελική αποκόλληση της μεμβράνης από το υπόστρωμα. Με την πρακτική αυτή παρασκευάζονται κυρίως μη πορώδεις μεμβράνες.

2. Μεταβολή θερμοκρασίας (Temperature change)

Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται οι μεμβράνες πολυαιθυλενίου και πολυβινυλοχλωριδίου. Το πολυμερές διαλύεται σε υψηλή θερμοκρασία, στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται, για την κατακρήμνιση του πολυμερούς και τη διευκόλυνση του διαχωρισμού της φάσης. Η εξάτμιση του διαλύτη επιτρέπει το σχηματισμό μιας λεπτής μεμβράνης.

3. Προσθήκη μέσου κατακρήμνισης (Precipitant addition)

Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται οι ασύμμετρες μεμβράνες οξικής κυτταρίνης και πολυσουλφόνης. Η μεμβράνη επιστρώνεται σε μια γυάλινη πλάκα, στη συνέχεια εμβαπτίζεται σε ένα μέσο κατακρήμνισης π.χ. νερό, όπου εναλλάσσεται ο διαλύτης

με το μέσο κατακρήμνισης και δημιουργείται με συσσωμάτωση (κροκίδωση) η τελική μεμβράνη ως πηκτή.

- Διαμόρφωση σε ειδικό καλούπι και τήξη κοκκωδών κόνεων
(*Molding and sintering of fine - grain powders*)

Τα υλικά των πολυμερών είναι κεραμικά, οξείδια μετάλλων, πολυτετραφθοροαιθυλένιο και πολυαιθυλένιο (*Pearce et al, 2009*). Συνήθως, οι μεμβράνες, που παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο, είναι μη πορώδεις και για τη μετατροπή τους σε πορώδεις ώστε να χρησιμοποιηθούν στη μικροδιήθηση ή στην υπερδιήθηση, πρέπει να δημιουργηθούν στο πολυμερές, κατά τη μετάβασή του από την κατάσταση τήγματος στη στερεά κατάσταση, κρυσταλλικές μικροδομές, που θα μπορέσουν στη συνέχεια να διαμορφωθούν, υπό κατάλληλη μηχανική επίδραση, σε πόρους (*stretching*). Γενικά διακρίνονται τα ακόλουθα στάδια παρασκευής:

1. Πρεσάρισμα του πολυμερούς (που βρίσκεται κοντά στο σημείο τήξεως) μέσα από κατάλληλο ακροστόμιο ή υποδοχέα (καλούπι) διελάσεως.
2. Ταχεία απομάκρυνση του μορφοποιημένου πολυμερούς.
3. Θερμική επεξεργασία της μεμβράνης και φιξάρισμα.

Κατάλληλη έκλυση, μετά την πρώτη θερμική επεξεργασία, μπορεί να προσδώσει μια πορώδη δομή στη μεμβράνη. Για τις πολυμερικές μεμβράνες, το πορώδες έχει εύρος 10-20%, ενώ για τις μεταλλικές είναι αντίστοιχα 80%. Το τελικό φιξάρισμα γίνεται πάλι με κατάλληλη θερμική επεξεργασία (*Purchas, 2002*).

Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή υψηλής απόδοσης μεμβρανών και για διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης. Οι κυριότεροι τρόποι χημικής παρασκευής των μεμβρανών είναι:

- Η επιλεκτική εναπόθεση ενός μονομερούς πάνω σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα και ο εν συνεχεία πολυμερισμός μέσω της κατάλληλης χημικής αντίδρασης.
- Ο πολυμερισμός από την αέρια φάση πάνω σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα.
- Η επίστρωση ορισμένων πρωτο-πολυμερών (*pre-polymers*) πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και το με χημική αντίδραση, κλείσιμο των δακτυλίων για τη δημιουργία των αντίστοιχων κυκλικών πολυμερών (*Μαρκόπουλος, 2002*).

Οι ιδιότητες μιας μεμβράνης μπορούν είτε αμέσως μετά την παρασκευή της, είτε και μετά από παρατεταμένη χρήση, να βελτιωθούν με κατάλληλη επεξεργασία. Αναφέρονται η θερμική επεξεργασία για το φιξάρισμα της μεμβράνης, η

αποσυμπίεση της μεμβράνης ή η κατάλληλη μηχανική διάνοιξη των πόρων της (πρακτικές που θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας) αλλά και η χημική επανεπεξεργασία της μεμβράνης, με σκοπό την εισαγωγή ενεργών ομάδων στο σώμα του πολυμερούς.

3.5.3 Χαρακτηριστικά μεμβρανών

Στην ενότητα αυτή γίνεται μια περαιτέρω ανάλυση της ταξινόμησης των μεμβρανών σύμφωνα με τον Πίνακα 3.1, για την καλύτερη κατανόηση.

Έτσι, οι μεμβράνες που παρασκευάζονται συνήθως σε πάχος 0.01 έως 0.2mm μπορεί να έχουν στην επιφάνειά τους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους ή πόρους μεγέθους μοριακής τάξεως. Αν οι πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης έχουν διάμετρο $d_p \leq 2nm$, τότε η μεμβράνη χαρακτηρίζεται συνήθως ως **μη πορώδης**. Στην περίπτωση αυτή η μεμβράνη παρουσιάζει μόνο μικροπόρους ή πόρους μοριακής τάξεως. Οι **πορώδεις** αντίθετα μεμβράνες παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους μεσο- ή μακρο-πόρους.

Ανάλογα τώρα με τη δομή της μεμβράνης, αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί **συμμετρική** (για ομοιόμορφη δομή σε όλο το πάχος της μεμβράνης) ή **ασύμμετρη** (όταν η μεμβράνη έχει δύο πλευρές με διαφορετικού μεγέθους πόρους). Ασύμμετρη χαρακτηρίζεται, επίσης, ορισμένες φορές, μια μη πορώδης μεμβράνη, τοποθετημένη σε ένα λεπτό, πορώδες υπόστρωμα (*skinned membrane*). Συχνά οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται και ως ανισότροπες, ενώ ως ισότροπες μεμβράνες χαρακτηρίζονται αυτές που παρουσιάζουν μια σπογγώδη δομή.

Τέλος, όσον αφορά τη σύσταση των μεμβρανών, αυτές κατατάσσονται σε **ομογενείς** και **ετερογενείς**. Οι ομογενείς μεμβράνες παρασκευάζονται από ένα πολυμερές ή αποτελούνται από μίγμα συμβατών μεταξύ τους πολυμερών, υπό μορφή ενός ομογενούς διαλύματος. Οι ετερογενείς μεμβράνες αποτελούνται από μίγμα μη αναμίξιμων πολυμερών (τουλάχιστον δύο φάσεις παρούσες). Ετερογενείς είναι επίσης οι μεμβράνες πολλών στρωμάτων (*non integrally skinned* ή *composite membranes*), καθώς και οι ενισχυμένες μεμβράνες (*Μαρκόπουλος, 2002*).

Ακολουθεί μια αναλυτική αναφορά στα είδη πολυμερικών και ανόργανων μεμβρανών, που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές.

3.5.4 Είδη πολυμερικών μεμβρανών

Παρότι για την παρασκευή των μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερα από 130 υλικά ως πρώτες ύλες, λίγα έχουν επιτύχει εμπορικά και ακόμα λιγότερα έχουν εγκριθεί από το νόμο για χρήση τους στους τομείς των τροφίμων και ποτών, και ιδιαίτερα στην επεξεργασία υδάτων, των φαρμάκων και της ιατρικής, των χημικών, της μικροηλεκτρονικής και της μικροβιολογίας. Κάποια από τα υλικά που χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή μεμβρανών με σκοπό την εφαρμογή τους στους παραπάνω τομείς, είναι τα πολυμερή οξική κυτταρίνη (*cellulose acetate*), πολυσουλφόνες (*polysulfone*) και πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (*PVDF*), τα οποία αναφέρονται αναλυτικά στη συνέχεια (*Pearce et al, 2009*). Οι πολυμερικές μεμβράνες πλεονεκτούν εκεί όπου μειονεκτούν οι ανόργανες, και το αντίστροφο, δηλαδή έχουν χαμηλότερο κόστος και ποικίλες λειτουργίες. Είναι κατάλληλες για διαχωρισμούς που λαμβάνουν χώρα σε ήπιες συνθήκες, ιδίως όσον αφορά τη θερμοκρασία, που δε μπορεί να ανέβει σε πολύ υψηλά επίπεδα, χωρίς να αποσυντεθεί το πολυμερικό υλικό (*Chu et al., 2009*).

3.5.4.1 Οξική κυτταρίνη

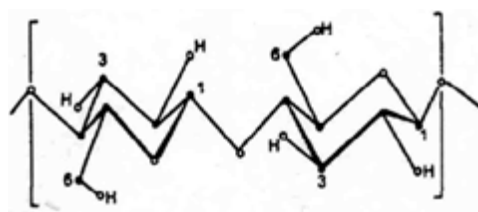
Η αρχική πρώτη ύλη, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι η κυτταρίνη, η οποία είναι ένα πολυμερές από β-1,4 συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης (Σχήμα 3.2). Η κυτταρίνη και τα παράγωγα της είναι, γενικά, ευθύγραμμα και άκαμπτα μόρια, σε σχήμα ράβδου και αυτές οι ιδιότητες θεωρούνται σημαντικές στις εφαρμογές της υπερδιήθησης. Κύρια πηγή της κυτταρίνης είναι ο πολτός των ξύλων ή τριχίδια βαμβακόσπορου (*cotton linters*), εάν και υπήρξε ενδιαφέρον για μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, η οποία είναι χημικά τροποποιημένος χαρτοπολτός. Η οξική κυτταρίνη (CA) παραλαμβάνεται από την κυτταρίνη με ακετυλίωση (αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, οξικό οξύ και θειικό οξύ). Μία ακόμα σημαντική φυσική ιδιότητα της κυτταρίνης είναι ο βαθμός πολυμερισμού της που είναι 100-200, δηλαδή μοριακό βάρος περίπου 25000-80000. Τα πλεονεκτήματα της οξικής κυτταρίνης και των παραγώγων της ως υλικά μεμβρανών συνοψίζονται παρακάτω (*Geise et al., 2010*):

- Υδροφιλικότητα η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στην ελαχιστοποίηση της «έμφραξης» (*fouling*) των μεμβρανών.

- Υψηλή ανθεκτικότητα στο χλώριο, το οποίο αποτελεί πλεονέκτημα σε εφαρμογές με μεγάλο περιεχόμενο βακτηρίων.
- Υψηλές τιμές ροής για μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων.
- Σχετικά εύκολη παρασκευή.
- Χαμηλό κόστος.

Ως μειονεκτήματα των μεμβρανών από οξική κυτταρίνη, αναφέρονται ενδεικτικά τα παρακάτω:

- Περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος: η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης είναι 30°C, που είναι μειονέκτημα από την πλευρά της ροής (η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει τη ροή) και της υγιεινής, αφού η χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας ευνοεί την ανάπτυξη μικροβίων.
- Περιορισμένο εύρος pH: η επιτρεπόμενη περιοχή είναι 2-8 (συνήθως 3-6).
- Υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα κατά τη χρήση.



Σχήμα 3.2: Δομή κυτταρίνης.

(Ξιάρχος, 2006)

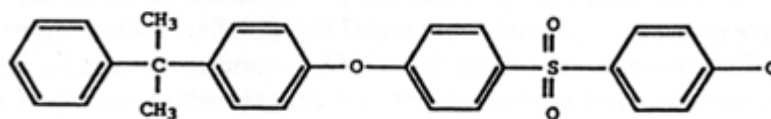
3.5.4.2 Πολυσουλφόνες (PS)

Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στη δομή τους επαναλαμβανόμενων μονάδων διφαινυλο-σουλφονών (*diphenylene sulfone*). Η ομάδα-SO₂ είναι αρκετά σταθερή και κάθε ένα από τα μόρια του οξυγόνου διαθέτει δύο ζεύγη αδέσμευτων ηλεκτρονίων. Οι επαναλαμβανόμενοι δακτύλιοι φαινυλίου προσδίδουν στο μόριο υψηλό βαθμό ακινησίας, ακαμψίας και αντοχής. Τέλος, οι ομάδες φαινυλο-σουλφονών (*phenyl sulfone*) διαθέτουν υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα (Σχήμα 3.3). Οι πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως υλικά των μεμβρανών μικροδιήθησης και υπερδιήθησης. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους αναφέρονται παρακάτω:

- Εγγενώς υδρόφιλες μεμβράνες, με υψηλούς ρυθμούς ροής.

- Ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή: τυπικά ως ανώτατο όριο θερμοκρασίας θεωρούνται οι 75°C, αν και πολλοί κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι οι μεμβράνες πολυσουλφόνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι 125°C.
- Ευρεία περιοχή του pH: οι PS μεμβράνες μπορούν να βρίσκονται συνεχώς εκτεθειμένες σε pH 1-13.
- Αρκετά καλή αντοχή σε οξειδωτικά μέσα π.χ. το χλώριο, για μικρά χρονικά διαστήματα.
- Εύκολη κατασκευή.
- Καλή χημική αντοχή στους αλειφατικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, στις αλκοόλες και στα οξέα.

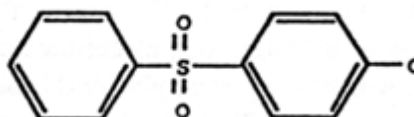
Μειονεκτήματα των πολυσουλφονών θεωρούνται τα χαμηλά όρια πίεσης και η τάση για αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες.



Σχήμα 3.3: Δομή πολυσουλφόνης.
(Purchas, 2002)

3.5.4.3 Πολυαιθεροσουλφόνη

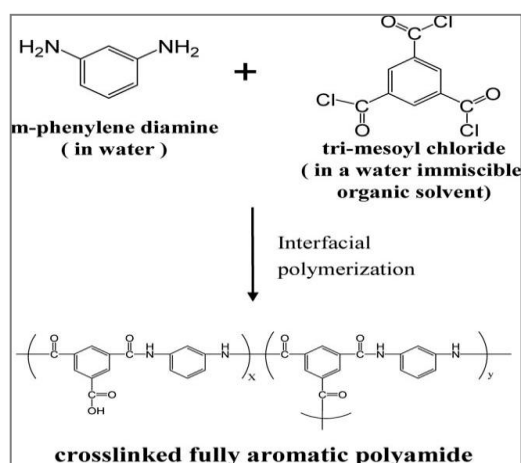
Αυτό το υλικό έχει ίδια χημική δομή και θερμικούς περιορισμούς με την πολυσουλφόνη. Επίσης υπάρχουν διαθέσιμες μεμβράνες με το ίδιο εύρος ελάχιστου μοριακού βάρους συγκράτησης (*Molecular Weight Cut Off*). Όμως, η απόδοση των μεμβρανών αυτού του τύπου μπορεί να διαφέρει σημαντικά όταν οι μεμβράνες έρχονται σε επαφή με υγρά διεργασιών.



Σχήμα 3.4: Δομή πολυαιθεροσουλφόνης.
(Purchas, 2002)

3.5.4.4 Πολυαμιδικές μεμβράνες

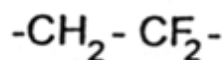
Η τάξη αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός αμιδικού δεσμού στη δομή τους (-CONH-). Τυπικές δομές κάποιων πολυαμιδικών μεμβρανών δίνονται στο Σχήμα 3.5. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες δεν παρουσιάζουν κάποια από τα συσχετιζόμενα προβλήματα με τις μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, π.χ η αντοχή στο pH είναι μεγαλύτερη. Έχουν καλή χημική, θερμική και μηχανική σταθερότητα. Όμως δεν είναι τόσο ανθεκτικές στο χλώριο και παρουσιάζουν τάση έμφραξης (*fouling*) (Geise *et al.*, 2010). Αλειφατικά πολυαμίδια, όπως το Nylon-6, το Nylon 6-6 και το Nylon 4-6 χρησιμοποιούνται συχνά στις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης (Purchas, 2002).



Σχήμα 3.5: Σύνθεση ενός διασταυρωμένου πλήρως αρωματικού πολυαμιδίου μέσω διεπιφανειακού πολυμερισμού.
(Geise *et al.*, 2010)

3.5.4.5 Πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF)

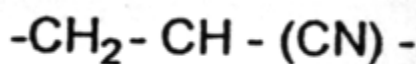
Αυτό το υλικό είναι μια δημοφιλής επιλογή για τις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης. Προσφέρει όμοια όρια pH και θερμοκρασίας με την πολυσουλφόνη, αλλά έχει υψηλότερη αντοχή στους οξειδωτικούς παράγοντες, όπως το χλώριο. Είναι διαθέσιμο ως ανισότροπη μεμβράνη, η οποία παρασκευάζεται με τη διεργασία αντιστροφής φάση (Purchas, 2002).



Σχήμα 3.6: Δομή μεμβράνης πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου.
(Ξιάρχος, 2006)

3.5.4.6 Πολυακρυλονιτρίλιο

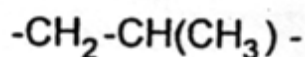
Οι μεμβράνες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από αυτό το υλικό, είτε μόνο του, είτε ως συμπολυμερές με PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο), θεωρούνται συχνά ότι είναι υδρόφιλες και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε οργανικούς διαλύτες, συγκριτικά με άλλες μεμβράνες.



Σχήμα 3.7: Δομή πολυακρυλονιτρίλιου.
(Ξιάρχος, 2006)

3.5.4.7 Πολυπροπυλένιο

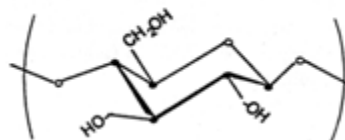
Οι μεμβράνες προπυλενίου μπορεί να παρασκευαστούν μέσω της διεργασίας θερμικής αντιστροφής και μέσω τήξης - εκβολής και τανυσμού. Βρίσκονται κυρίως σε μορφή κοίλων ινών. Είναι υδρόφοβες, χημικά αδρανείς και μπορούν να αντέξουν σε ηπίως υψηλές θερμοκρασίες, ενώ παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς ροής.



Σχήμα 3.8: Δομή πολυπροπυλενίου.
(Purchas, 2002)

3.5.4.8 Αναγεννημένη κυτταρίνη

Οι μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης είναι πολύ υδρόφιλες και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες μη δέσμευσης πρωτεϊνών. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κοινούς διαλύτες όπως 70 % βουτανόλη και 70 % αιθανόλη και μπορεί να αντέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι 750°C.



Σχήμα 3.9: Δομή αναγεννημένης κυτταρίνης.
(Ξιάρχος, 2006)

3.5.5 Είδη ανόργανων μεμβρανών

Τα τελευταία 20 χρόνια, ανόργανες ουσίες, όπως τα κεραμικά υλικά ή ζεόλιθοι (στερεά σώματα με πόρους πολύ συγκεκριμένων διαστάσεων που μπορούν να χρησιμεύσουν ως “μοριακά κόσκινα”) και μεταλλικά υλικά, έχουν αποκτήσει σημαντικό ενδιαφέρον για την παρασκευή μεμβρανών. Οι ανόργανες μεμβράνες είναι μικροπορώδεις, δηλαδή η εκλεκτικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη πόρων με πολύ μικρές διαστάσεις, που επιτρέπουν τη διέλευση μόνο σε σωματίδια με μέγεθος κάτω από ορισμένες διαστάσεις (μικρομόρια, μεγαλομόρια, κολλοειδή σωματίδια) (Ράπτης, 2009). Παρόλο που τα ανόργανα υλικά έχουν μεγαλύτερο κόστος από τα οργανικά πολυμερή, παρουσιάζουν μεγάλη διάρκεια ζωής, σημαντική μηχανική και θερμική αντοχή, καθώς και χημική σταθερότητα (Purchas, 2002). Εφαρμογές αυτών παρατηρούνται στην επεξεργασία υδάτων, στην παραγωγή φαρμακευτικού ορού, στους τομείς των χημικών και των φαρμάκων και κυρίως στο διαχωρισμό αερίων μειγμάτων, για συστατικά μικρού μοριακού βάρους.

3.5.5.1 Κεραμικές μεμβράνες

Τα κεραμικά φίλτρα απαρτίζονται από οξείδιο του αλουμινίου ή αλλιώς αλουμίνα (Al_2O_3) και καρβίδιο του πυριτίου (SiC), με προσθήκη διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), για τον έλεγχο του ηλεκτροστατικού φορτίου και του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών. Τα πλεονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής, η ευκολία καθαρισμού, η θερμική αντοχή, η χημική αντίσταση, η σταθερότητα σε οργανικές ουσίες και η δυνατότητα αναγέννησής τους, σε περίπτωση έμφραξης της μεμβράνης (Finley *et al.*, 2005). Σημαντική είναι η απόδοσή τους στην απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών από το νερό, όπως βακτηρίων (*total coliforms*), εντερικών ιών (*βακτηριοφάγου MS2*) και παρασίτων (*Cryptosporidium*) (Muhammad *et al.*, 2009).

Οι κεραμικές μεμβράνες παρασκευάζονται, ως μια σύνθετη δομή, με τη διαδικασία της συσσωμάτωσης των κόκκων τους, σε υψηλές θερμοκρασίες και κατάλληλη πίεση, και επιστρώνονται αρχικά πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα, από κεραμικό υλικό ή άνθρακα (*Finley et al., 2005*). Τα κεραμικά υλικά έχουν συνήθως σωληνοειδή μορφή ή είναι μονολιθικά στοιχεία, με διάφορες αυλακώσεις. Οι βάσεις από άνθρακα προέρχονται από την πυρόλυση της πρόδρομης ένωσης του πολυμερούς ή από το πρεσάρισμα κόνεων ή ινών άνθρακα. Τα υποστρώματα έχουν τυπικό μέγεθος πόρων από 5 έως 15μm και πορώδες 40-50% και μεγαλύτερο για τα ανθρακικά και χρησιμοποιούνται για την παρασκευή μεμβρανών μικροδιήθησης, οι οποίες έχουν πάχος 10-50μm, μέγεθος πόρων 0.2-1μm και πορώδες 40-50%. Οι εμπορικές κεραμικές μεμβράνες της υπερ- και μικρο-διήθησης παρασκευάζονται με την κλασσική μέθοδο της διαμόρφωσης σε ειδικό καλούπι και τήξης κοκκωδών κόνεων (*Purchas, 2002*). Τα κεραμικά φίλτρα χρησιμοποιούν μια διαδικασία, κατά την οποία το νερό διαπερνά μέσω των πόρων των κεραμικών μέσων φιλτραρίσματος, παρέχοντας έτσι μόνο μηχανικό φιλτράρισμα. Αυτός ο τύπος φίλτρου μπορεί να μειώσει τα σωματίδια, εάν οι πόροι είναι ένα εκατομμυριοστό του μέτρου ή μικρότερα.

Η χρήση των κεραμικών μεμβρανών τείνει να περιορίζεται στην επεξεργασία των υδάτων, εξαιτίας του υψηλού κόστους των κεραμικών φίλτρων. Τελευταίες εξελίξεις στην τεχνολογία των κεραμικών μεμβρανών δείχνουν ότι οι μεμβράνες σωληνοειδούς μορφής είναι πιο αποδοτικές στο κόστος από τις μονολιθικές, παρόλο που οι πρώτες είναι περισσότερο εύθραυστες, κατά τη μεταφορά τους. Επίσης, η εφαρμογή της διεργασίας κροκίδωσης πριν τη διεργασία της φίλτρανσης είναι αποδοτική οικονομικά για την επεξεργασία του πόσιμου νερού (*Muhammad et al., 2009*).

3.5.5.2 Μεμβράνες άνθρακα

Οι μεμβράνες αυτές παρασκευάζονται από ένα λεπτό στρώμα άνθρακα (πάχους περίπου 0.01μm), το οποίο επιστρώνεται πάνω στην εσωτερική επιφάνεια ενός υποστρώματος από ίνες άνθρακα. Το μέγεθος πόρου της ενεργούς επιφάνειας υπολογίζεται μεταξύ 0.1 και 1μm. Οι μεμβράνες άνθρακα είναι χρήσιμες, για εφαρμογές σε χαμηλή τιμή pH και μπορούν να λειτουργήσουν σε υψηλή θερμοκρασία (~165°C) και πίεση πάνω από 40bar. Επιπλέον θεωρούνται κατάλληλες

για περιπτώσεις, όπου απαιτούνται επαναλαμβανόμενοι καθαρισμοί, είτε με αντιστροφή της ροής, είτε με χημικά μέσα (Purchas, 2002).

3.5.5.3 Πορώδες γυαλί

Η τεχνική για την προετοιμασία παρασκευής μεμβρανών από πορώδες γυαλί περιλαμβάνει το συνδυασμό της έκπλυσης (*leaching*) και της θερμικής διεργασίας αντιστροφής φάσης (*thermal phase inversion*), που χρησιμοποιείται για την παραγωγή συγκεκριμένων τύπων πολυμερικών μεμβρανών. Η ανάμειξη τριών συστατικών (οξειδίων νατρίου, βορίου και πυριτίου) μετατρέπεται σε ένα ομογενές τήγμα και όταν αυτό ψυχθεί, διαχωρίζεται σε δύο φάσεις. Η μια φάση αποτελείται κυρίως από αδιάλυτο πυρίτιο, ενώ η άλλη φάση είναι διαλυτή. Μετά από τη στερεοποίηση, η διαλυτή φάση πλένεται με κάποιο οξύ και παράγεται η πορώδης δομή της μεμβράνης (Purchas, 2002).

3.5.5.4 Μεταλλικές μεμβράνες

Η κατάταξη των μεμβρανών σε κεραμικές και μεταλλικές, παρουσιάζει μια ασαφή διαχωριστική γραμμή. Οι περισσότερες μεταλλικές μεμβράνες είναι ένα υπόστρωμα μετάλλου, όπου το οξείδιο αυτού του μετάλλου, συνήθως κεραμικό, σχηματίζει το ενεργό στρώμα στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Το μέταλλο που συνήθως χρησιμοποιείται για την παρασκευή αυτών των μεμβρανών είναι ο άργυρος (Ag), υπό τη μορφή δίσκων, με διάμετρο μεταξύ 13 και 293mm και δυνατότητα κατακράτησης σωματιδίων μεγέθους 0.2-5μm. Οι μεμβράνες παρασκευάζονται μέσω κατάλληλης αντίδρασης, η οποία μετατρέπει το εναίωρημα της άμορφης μάζας του μετάλλου σε μια ομογενή κρυσταλλική δομή πορώδους αργύρου. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα μεταλλικά φίλτρα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν αρκετές φορές, μετά από χημικό καθαρισμό (Purchas, 2002).

3.5.5.5 Οργανο-μεταλλικές μεμβράνες

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μεμβράνες που προέρχονται από το συνδυασμό μεταλλικών και συμβατικών πολυμερικών σωματιδίων. Για παράδειγμα σωματίδια ZrO_2 εμβαπτίζονται σε διάλυμα πολυσουλφόνης και η μεμβράνη προκύπτει με τη μέθοδο της υγρής κατακρήμνισης στο νερό (Purchas, 2002). Άλλο παράδειγμα είναι

μια δυναμικά παρασκευασμένη μεμβράνη πολυακρυλικού οξέος, που αποτελείται από πολυηλεκτρολύτες αντίθετου φορτίου (πολυβάση με δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες). Στην περίπτωση αυτή ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται ένυδρο ZrO_2 πάνω σε θερμικά κατάλληλα επεξεργασμένους μεταλλικούς σωλήνες (Μαρκόπουλος, 2002).

3.5.6 Ιδιότητες μεμβρανών

Οι μεμβράνες, για να είναι αποτελεσματικές σε διεργασίες διαχωρισμού, πρέπει να έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, ώστε να συνδυάζουν τη μηχανική σταθερότητα, με ένα σημαντικό βαθμό ευκαμψίας. Επίσης, απαιτείται να έχουν καλή χημική αντοχή, με ανεκτικότητα σε ευρεία περιοχή τιμών pH και να διαθέτουν καλή αντοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, ώστε να διευκολύνεται ο καθαρισμός των μεμβρανών, εφόσον είναι απαραίτητος. Επιπρόσθετα, η θερμική αντοχή είναι σημαντική, και αποδεκτή είναι μια ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή χρήσης, ώστε τυχόν διακυμάνσεις της θερμοκρασίας προς το ανώτερο όριο, να μην επηρεάζουν τις ιδιότητες των μεμβρανών και τη διάρκεια ζωής τους.

Η χημική αντοχή των μεμβρανών είναι ιδιαίτερα σημαντική, εξαιτίας του φαινομένου της «έμφραξης» (*fouling*) των μεμβρανών, που οφείλεται στις διάφορες διεργασίες των μεμβρανών. Ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών μπορεί να αποτρέψει το φαινόμενο αυτό. Οι ουσίες που προκαλούν έμφραξη (*foulants*) μπορεί να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Οργανικές (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες κ.ά., τα οποία απομακρύνονται αποτελεσματικά με καυστικό διάλυμα, καθώς και με υψηλές συγκεντρώσεις οξειδωτικών ουσιών, όπως το χλώριο).
- Ανόργανες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου κ.ά., τα οποία απομακρύνονται από ανόργανα οξέα ή διάλυμα κιτρικού οξέος).
- Particulates (περίπτωση βακτηρίων, τα οποία απομακρύνονται χρησιμοποιώντας χλώριο ή όζον, O_3 , σε μικρές δόσεις) (Ξιάρχος, 2006).

Οι περισσότερες μεμβράνες βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων και είναι συχνά απαραίτητο να καταστεί η πολυμερής μεμβράνη υδρόφιλη, επειδή τα περισσότερα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μεμβρανών είναι υδρόφοβα. Η υδρόφιλη επιφάνεια διαβρέχεται πλήρως από το νερό, ενώ σε μια υδρόφοβη μεμβράνη το νερό σχηματίζει στρώματα ή

σταγόνες. Ο βαθμός “υδροφιλικότητας” εξαρτάται από τη γωνία επαφής της σταγόνας νερού με την επιφάνεια. Για την υδρόφιλη επιφάνεια, όπως είναι για την οξική κυτταρίνη, η γωνία επαφής είναι μηδέν, ενώ για μια ισχυρά υδρόφοβη επιφάνεια, όπως είναι για το πολυπροπυλένιο, η γωνία επαφής είναι $\geq 90^\circ$. Η υδρόφιλη μεμβράνη έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Διαβρέχεται εύκολα και παρουσιάζει υψηλή διαπερατότητα, με αποτέλεσμα ο έλεγχος της ακεραιότητας της μεμβράνης, με τη μέθοδο αέρα, να διεξάγεται ομαλά χωρίς το ρίσκο της ξήρανσης.

- Μια υδρόφιλη μεμβράνη δρα αποτελεσματικά στην ελαχιστοποίηση του φαινομένου της «έμφραξης (fouling)», που δημιουργείται από την προσρόφηση οργανικών ουσιών στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα μιας υδρόφιλης μεμβράνης είναι η μικρή διάρκεια ζωής και η μειωμένη ευστάθεια, συγκριτικά με μια υδρόφοβη μεμβράνη. Για παράδειγμα, μια δημοφιλής επιλογή υλικού για υδρόφοβη μεμβράνη είναι το πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF), το οποίο είναι γνωστό για την υψηλή αντοχή του και τη μεγάλη διάρκεια ζωής της μεμβράνης.

Συμπερασματικά μπορεί να αναφερθεί ότι οι σημαντικότερες ιδιότητες μιας μεμβράνης είναι η μηχανική και χημική αντοχή, η ευελιξία, το μέγεθος του πόρου και η διαπερατότητα και τέλος, ο βαθμός υδροφιλικότητας. Για μεγάλες εφαρμογές, η μεμβράνη πρέπει να παρασκευάζεται από υλικό πολυμερούς, το οποίο να ανταποκρίνεται στα αναφερόμενα χαρακτηριστικά και παράλληλα να είναι χαμηλού κόστους. Από τη μεγάλη οικογένεια πολυμερικών υλικών, οι πολυσουλφόνες (PS, PES) και το πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF) κατέχουν δεσπόζουσα θέση ως επιλογή στην επεξεργασία υδάτων, εξαιτίας των σημαντικών ιδιοτήτων τους (*Pearce et al., 2009*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Η ορολογία “Τεχνολογία Μεμβρανών” περιλαμβάνει συγκεντρωτικά όλες τις τεχνολογικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ημιπερατές μεμβράνες, προκειμένου να επιτευχθεί διαχωρισμός ή κλασματοποίηση συστατικών σε ένα διάλυμα.

Η διεργασία μεμβράνης θεωρείται ως μια φυσική διεργασία (*unit operation*), κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα περισσότερο ή λιγότερο εκλεκτική μεταφορά μάζας δια μέσου της μεμβράνης, η οποία επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη (μόρια, σωματίδια, μικροοργανισμούς) με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, ενώ απορρίπτει κάποια άλλα και αυτό γίνεται ως αποτέλεσμα μιας ωθούσας δύναμης (*driving force*). Με σημείο εκκίνησης τα τέλη της δεκαετίας του '60, οι διεργασίες μεμβρανών άρχισαν να διεισδύουν σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές ως εφικτές εναλλακτικές μέθοδοι σε σχέση με παραδοσιακές διεργασίες όπως η απόσταξη (*distillation*), η εξάτμιση (*evaporation*) και η εκχύλιση (*extraction*). Γενικά οι μεμβράνες λειτουργούν σε ισοθερμικές συνθήκες. Μια ταξινόμηση των διεργασιών με μεμβράνες με βάση την ωθούσα δύναμη, η οποία εφαρμόζεται για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός, παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1. Οι διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση (*pressure driven membrane processes*), η ηλεκτροδιάλυση και ο διαχωρισμός αερίου είναι πλήρως ενταγμένες στη βιομηχανική παραγωγή (*industrially implemented*) και γενικότερα θεωρούνται ως μια τεχνολογία της οποίας η πρακτική αξία έχει αποδειχθεί. Ωστόσο, οι περισσότερες από τις υπόλοιπες διεργασίες μεμβρανών, βρίσκονται στο στάδιο της ανάπτυξης.

Η αναγκαιότητα ανάπτυξης τεχνολογιών για την επεξεργασία των υδάτων οφείλεται στους εξής τρεις παράγοντες:

1. στην προοδευτική υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων εξαιτίας της αυξανόμενης ρύπανσης του περιβάλλοντος,
2. στην ολοένα μεγαλύτερη απαίτηση για υψηλούς ποιοτητας πόσιμου νερού και,

3. στις αυστηρές νομοθετικές ρυθμίσεις σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης και των υγρών αποβλήτων που αποτίθενται στο φυσικό περιβάλλον.

Οι παραδοσιακές μέθοδοι επεξεργασίας των φυσικών υδάτων παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα έναντι των διεργασιών διαχωρισμού με τη χρήση μεμβρανών, που παρουσιάζονται εκτενέστερα στις επόμενες ενότητες και δίνουν τη λύση στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω (Bodzek et al.,1998).

*Πίνακας 4.1: Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες και ωθούσα δύναμη.
(Ξιάρχος, 2006)*

Ωθούσα Δύναμη	Διεργασία Μεμβράνης
Διαφορά πίεσης (pressure difference)	• Μικροδιήθηση (microfiltration) • Υπερδιήθηση (ultrafiltration) • Αντίστροφη ώσμωση (reverse osmosis) • Νανοδιήθηση (nanofiltration) • Διεξάτμιση (pervaporation) • Pertraction • Διαπίδυση (Dialysis)
Διαφορά χημικού δυναμικού	• Διαχωρισμός αερίου (Gas separation) • Υγρές μεμβράνες (liquid membranes)
Διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού	• Ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis) • Ηλεκτροφόρηση μέσω μεμβράνης (membrane electrophoresis) • Ηλεκτρόλυση μέσω μεμβράνης (membrane electrolysis)
Διαφορά θερμοκρασίας	• Απόσταξη μέσω μεμβράνης (membrane distillation)

4.2 Διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση

Οι κυριότερες μέθοδοι φίλτρανσης που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του νερού και υγρών αποβλήτων και όπου ωθούσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης είναι: η αντίστροφη ώσμωση, η υπερδιήθηση, η μικροδιήθηση, η νανοδιήθηση και η ηλεκτροδιάλυση, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στον επιλεκτικό διαχωρισμό στοιχείων διαλυμένων στο νερό (*Brandhuber et al., 1998*).

Η στοιχειωδέστερη περιγραφή της διεργασίας του φυσικού διαχωρισμού κατά τη διέλευση (*permeation*) μέσω μεμβρανών περιλαμβάνει τις έννοιες των ρευμάτων τροφοδοσίας (*feed*), διαχωρισμού ή διήθημα ή πέρασμα (*permeate*) και του εναπομείναντος ρεύματος ή ρεύματος απόρριψης ή κατακράτησης (*reject ή retentate*) ή υπόλειμμα ή συμπύκνωμα (ιδιαίτερα για τα υγρά). Η τροφοδοσία αναφέρεται στο μίγμα προς διαχωρισμό που εισέρχεται στη μονάδα διαχωρισμού από την οποία εξέρχονται τα άλλα δύο και ονομάζεται υπόλειμμα ή φάση του συμπυκνώματος, δηλαδή περιέχει ότι δεν περνάει από τη μεμβράνη. Το ρεύμα κατακράτησης εξέρχεται από τη διαχωριστική μονάδα από την ίδια πλευρά της μεμβράνης στην οποία εισέρχεται η τροφοδοσία, με μειωμένη συγκέντρωση των συστατικών που κατά προτίμηση διέρχονται μέσα από το πολυμερές. Το ρεύμα διαχωρισμού που συλλέγεται από την άλλη πλευρά της μεμβράνης είναι εμπλουτισμένο στα συστατικά που διέρχονται με υψηλότερους ρυθμούς μέσα από το υλικό της (*Peters et al, 2010; Ράπτης, 2009*).

Συνθήκες για ωθούσα δύναμη την πίεση εμφανίζονται επίσης σε πολλούς αντιδραστήρες μεμβρανών (*membrane reactors*). Η διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης είναι συνώνυμη με τον όρο διαμεμβρανική πίεση (*transmembrane pressure-TMP*) (*Ξιάρχος, 2006*). Ειδικότερα τα κύρια χαρακτηριστικά των διεργασιών αυτών είναι (Σχήμα 4.1):

1. Η **μικροδιήθηση (MF)** χαρακτηρίζεται από μέγεθος πόρων μεταξύ 0.05 και 2 μm , με συνήθη τυποποιημένη διάμετρο πόρου, 0.2 μm , και η πίεση λειτουργίας είναι κάτω από 0.5 έως 2bar ή το πολύ 5bar, τυπικά μικρότερη σε σχέση με τις υπόλοιπες διεργασίες διαχωρισμού. Συνήθεις εφαρμογές αυτής της χαμηλής πίεσης διεργασίας είναι η απομάκρυνση ενώσεων μεγάλου μοριακού βάρους όπως βακτήρια, λίπη, ζύμες και μύκητες από μικρότερες διαλυμένες ουσίες. Η μέθοδος είναι μια από τις

παλαιότερες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες και είναι χαρακτηριστικό, ότι τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα με μεμβράνες από νιτρική κυτταρίνη παρουσιάζονται ήδη το 1912 από τον Zsigmondy (Μαρκόπουλος, 2002). Είναι κατάλληλη για τη διήθηση χημικών, τροφίμων, βιολογικών, φαρμακευτικών ή για διάγνωση προϊόντων και για επεξεργασία υγρών αποβλήτων (<http://www.shielco.com/xmsAssets/File/EFARMOGES-ERGA/APOBLITA/NARO/Genikomembranes.pdf>).

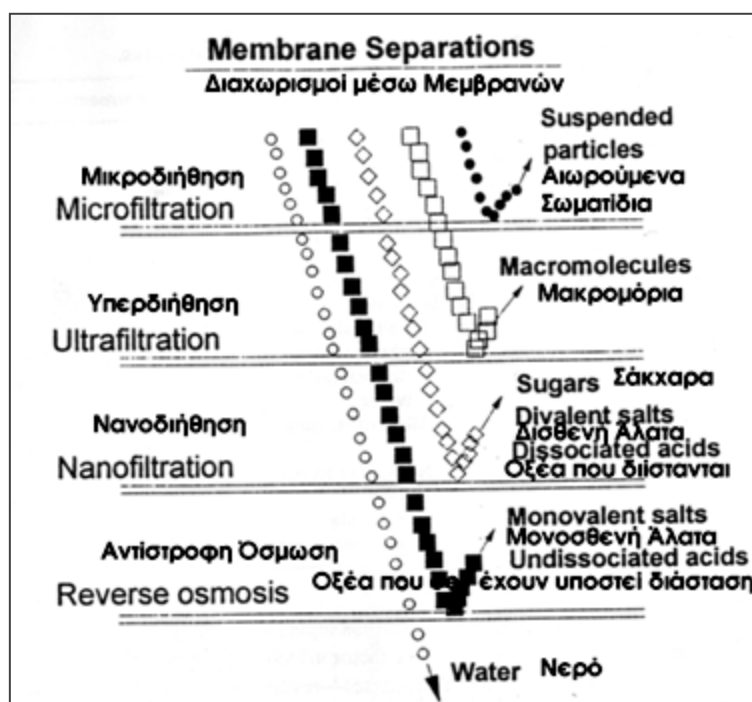
2. **Η υπερδιήθηση (UF)** χρησιμοποιείται κυρίως για το διαχωρισμό μορίων και σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 2nm και 0.05μm και πίεση λειτουργίας μεταξύ 1 και 10bar. Για ένα ικανοποιητικό διαχωρισμό θα πρέπει οι πόροι των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών να είναι μικρότεροι από τα μικρότερα σωματίδια, που πρόκειται να διαχωριστούν. Ο χρόνος ικανοποιητικής απόδοσης των μεμβρανών εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και τη συγκέντρωσή τους, από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης και από την ταχύτητα ροής. Εξαιτίας των υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους, οι μεμβράνες είναι πιο ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες και ακραίες τιμές pH σε σχέση με τις μεμβράνες NF και RO. Κριτήριο διαχωρισμού αποτελεί το μοριακό βάρος των ενώσεων. Ωστόσο το σχήμα, το μέγεθος και το είδος της προς διαχωρισμό ένωσης, είναι σημαντικές παράμετροι. Τα ίδια μόρια μπορεί να έχουν διαφορετικές ακτίνες εξαρτώμενες από τις ιδιότητες του διαλύματος όπως pH, ιοντική ισχύ κλπ. Όσον αφορά το μέγεθος πόρων, υφίσταται πάντοτε μια κατανομή. Επιπρόσθετα θα υπάρχουν αναπόφευκτα φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στον διαλύτη – διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αθροιστικά μπορεί να είναι απωστικές ή ελκτικές και να οδηγήσουν στη μεγαλύτερη ή μικρότερη δέσμευση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό, ακολούθως, μπορεί να προκαλέσει τη μείωση της διαπερατότητας (Ξιάρχος, 2006). Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται ο τρόπος λειτουργίας της UF (Κοψαχείλης, 2009). Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό κολλοειδούς φύσεως ουσιών, των πρωτεϊνών, που συγκρατούνται από τη μεμβράνη, από μικρότερου μοριακού βάρους ουσίες που διέρχονται από τη μεμβράνη, όπως τα σάκχαρα και τα άλατα, καθώς και για την απομάκρυνση βακτηρίων και ιών. Στην υπερδιήθηση χρησιμοποιούνται πάντα πορώδεις μεμβράνες, ενώ η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων και ενεργών ομάδων (υδρόφιλων ή υδρόφοβων) στα μόρια των συστατικών επηρεάζουν τον διαχωρισμό και πρέπει να ληφθούν

υπόψη. Η υπερδιήθηση παρουσιάζει ιδιαίτερο βιολογικό και βιοχημικό ενδιαφέρον και σημαντικές εφαρμογές βρίσκει στη γαλακτοβιομηχανία (παραγωγή τυριού), στην υφαντουργεία και στη βιομηχανία χαρτιού (επεξεργασία αποβλήτων) αλλά και στη βιοτεχνολογία (διαχωρισμός και συμπύκνωση ενζύμων ή μικροοργανισμών καθώς και απομόνωση κυτταρικών καλλιιεργειών) (Ξιάρχος, 2006).

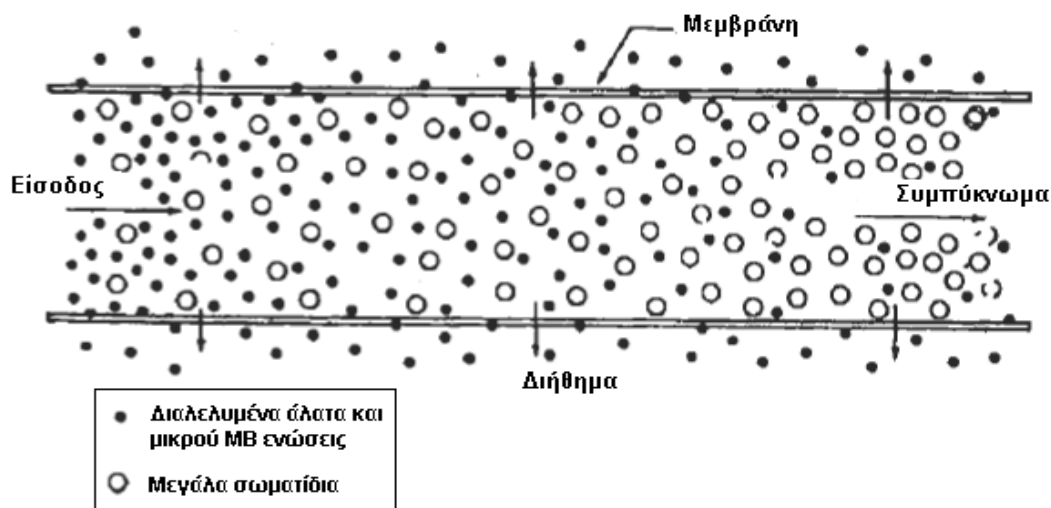
3. Η **νανοδιήθηση (NF)** χαρακτηρίζεται από μέγεθος πόρων μεταξύ 0.5nm και 2nm και πίεση λειτουργίας ανάμεσα στα 5 και 40bar. Πρόκειται για διεργασία που βασίζεται σε εφαρμογή πίεσης παρόμοια με την αντίστροφη ώσμωση καλύπτοντας την περιοχή μεταξύ της τελευταίας και της υπερδιήθησης. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ανάμεσα στα σάκχαρα και άλλα οργανικά μόρια και πολυσθενή άλατα από την μία πλευρά και μονοσθενή άλατα και νερό από την άλλη πλευρά. Δηλαδή μονοσθενή ιόντα και χαμηλού μοριακού βάρους οργανικά διέρχονται από τη μεμβράνη, καθώς μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεις απορρίπτονται. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και μεγέθους πόρων. Κρίσιμες ιδιότητες της μεθόδου, οι οποίες επηρεάζουν και την απόδοση της διεργασίας, είναι η διαφορά πίεσης (δρώσα δύναμη) εγκάρσια της μεμβράνης, το ηλεκτροχημικό δυναμικό, το οποίο επηρεάζει τη μεταφορά των ουσιών και η ταχύτητα του ρευστού στη μεμβράνη. Σημαντικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία, στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία. Τυπικές εφαρμογές αυτής της τεχνολογίας είναι η προ-επεξεργασία φαρμακευτικών, η απομάκρυνση του χρώματος από το νερό και κυρίως η αποσκλήρυνση του νερού, με την αφαίρεση των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου (Peters et al., 2009). Επίσης χρησιμοποιείται συχνά σε νερά με χαμηλά συνολικά στερεά, όπως τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα, με σκοπό την απομάκρυνση πολυσθενών κατιόντων και την απολύμανση υποπροϊόντων πρόδρομων ουσιών, όπως είναι οι φυσικές και συνθετικές ουσίες οργανικής ύλης (Κλωνιζάκη, 2009).

4. Η **αντίστροφη όσμωση (RO)** αφορά μεμβράνες οι οποίες θεωρούνται ότι δεν έχουν πόρους. Στη διεργασία αυτή, ο διαλύτης αναγκάζεται, υπό την επίδραση μιας εξωτερικά εφαρμοζόμενης πίεσης, να διαχωριστεί από το διάλυμα και να διέλθει μέσα από μια μη πορώδη, ημιπερατή μεμβράνη, ενώ η διαλυμένη ουσία (π.χ. ένα άλας) συγκρατείται από τη μεμβράνη στην πλευρά του συμπυκνωμένου πλέον διαλύματος. Η μεταφορά του διαλύτη λαμβάνει χώρα μέσω του ελεύθερου όγκου ανάμεσα στα τμήματα του πολυμερούς από το οποίο είναι κατασκευασμένη η

μεμβράνη και η ροή του διαλύτη θα λάβει χώρα, όταν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά της οσμωτικής πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης ($\Delta P > \Delta \pi$). Η τεχνική χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό διαλυμένων στερεών από τα μόρια του νερού σε ένα υδατικό διάλυμα και την πλήρη απομάκρυνση βακτηρίων και οργανικών ουσιών από το νερό (Purchas, 2002). Για αυτό το λόγο οι μεμβράνες αυτές κατασκευάζονται από ειδικά πολυμερή, επιτρέποντας έτσι μόνο τη διέλευση ιόντων και χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεων ($MB < 200$). Τα συχνότερα προβλήματα των εγκαταστάσεων RO, είναι η υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενου και κολλοειδούς υλικού στην τροφοδοσία και η καθίζηση διαλελυμένων αλάτων στην επιφάνεια των μεμβρανών. Ο κύριος λόγος ανάπτυξης της τεχνολογίας αυτής είναι η αφαλάτωση των υδάτων. Ωστόσο σήμερα οι μεμβράνες RO βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία αποβλήτων, στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών και στη φαρμακευτική βιομηχανία (Κοψαχείλης, 2009). Η πίεση λειτουργίας για τη συγκεκριμένη διεργασία κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100bar.



Σχήμα 4.1: Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση.
(Ξιάρχος, 2006)



Σχήμα 4.2: Νερό και διαλυμένα συστατικά χαμηλού ΜΒ διέρχονται μέσα από τους πόρους της μεμβράνης UF υπό την εφαρμογή υδροστατικής πίεσης.

(Κοψαχείλης, 2009)

4.2.1 Στοιχεία παγκόσμιας αγοράς

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας των μεμβρανών οφείλεται κυρίως στις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία, ενώ οι εταιρείες φίλτρανσης στην Ευρώπη κατέχουν πρωτεύοντα ρόλο στους τομείς της πώλησης και διαφήμισης των μεμβρανών και εξοπλισμού αυτών. Σύμφωνα με μια σειρά αναφορών έρευνας αγοράς από το *BCC Research*, η παγκόσμια αγορά για μεμβράνες μικροδιήθησης (MF), με χρήση τους σε διαχωρισμούς υγρών διαλυμάτων, εκτιμήθηκε στα 792 εκατομμύρια δολάρια το 2005, ενώ η εκτίμηση για το 2010 είναι τα 1.2 δισεκατομμύρια δολάρια, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 9.4%. Η επεξεργασία λυμάτων και η πώληση βιο-αντιδραστήρων μεμβρανών (MBR) είναι δύο εφαρμογές που χαρακτηρίζουν τη δυναμική της μικροδιήθησης στην ευρύτερη αγορά, με μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης της τελευταίας 10.9%, γεγονός που δηλώνει εντυπωσιακά μεγαλύτερη ανάπτυξη αυτής της νέας τεχνολογίας από τις άλλες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες, όπως η αντίστροφη ώσμωση. Χαρακτηριστικό είναι ότι η τεχνολογία μεμβρανών για την παροχή πόσιμου νερού στο Ηνωμένο Βασίλειο βασίζεται κατά κύριο λόγο σε μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, κοίλων ινών, το οποίο καλύπτει το 98.5% των συνολικών αναγκών του πληθυσμού (*Rachwal et al.*, 2006).

Παρόλα αυτά, η διάδοση νέων τεχνολογιών διαχωρισμού με μεμβράνες είναι περιορισμένη, κυρίως για τεχνολογικούς και οικονομικούς λόγους. Το κόστος ορισμένων τύπων μεμβρανών, ιδίως αυτών από κεραμικά υλικά, είναι ακόμα υψηλό και γενικότερα, όσο αυξάνεται η απαίτηση για καλύτερη ποιότητα νερού, τόσο αυξάνεται και το κόστος των υλικών. Οι διεργασίες της μικρο και υπερ-διήθησης είναι φθηνότερες από τη νανοδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση, παρόλο που τα τελευταία χρόνια, το κόστος μιας εγκατάστασης αντίστροφης ώσμωσης έχει μειωθεί, εξαιτίας της μεγάλης διάδοσης αυτής της τεχνολογίας για την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού (Bottino et al., 2008).

4.2.2 Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση

Κελί Μεμβράνης και Μονάδα (Membrane Module and Plant)

Είναι η μικρότερη πρακτικώς μονάδα, η περιέχουσα μία ή περισσότερες μεμβράνες και τις δομές υποστήριξης.

Διαμορφώσεις της Μεμβράνης (Membrane Configurations)

Είναι οι χωροταξικές διατάξεις της μεμβράνης, δηλαδή αν η μεμβράνη είναι επίπεδη (*plate*), σωληνοειδής (*tubular*), ελικοειδής (*spiral wound*) ή κοίλων ινών (*hollow fibres*).

Τροφοδοσία (Feed)

Τροφοδοσία είναι η ποσότητα του υγρού που εισέρχεται σε ένα κελί μεμβράνης ή μονάδα ανά μονάδα χρόνου.

Πέρασμα ή Δίοδος (Permeate)

Είναι το μέρος της τροφοδοσίας, το οποίο περνάει δια μέσου της μεμβράνης.

Συγκρατηθείσα Φάση ή Υπόλειμμα (Retentate)

Είναι η φάση που δεν περνάει δια μέσω της μεμβράνης (Γκέκας, 2000).

4.2.3 Τρόποι Λειτουργίας (Modes of module or plant operation)

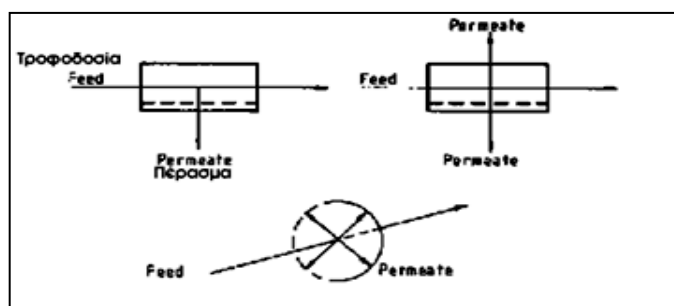
Διήθηση Εφαπτομενικής Τροφοδοσίας (Cross-flow filtration or parallel flow or tangential flow).

Είναι τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία του νερού (*feed*) ρέει παράλληλα προς την επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ το πέρασμα (*permeate*) έχει εγκάρσια διεύθυνση ροής (Σχήμα 4.3). Χρησιμοποιείται κύρια στις μεμβράνες υπερδιήθησης,

νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης (Γκέκας 2000 ; Κοψαχείλης, 2009; Peters et al., 2010).

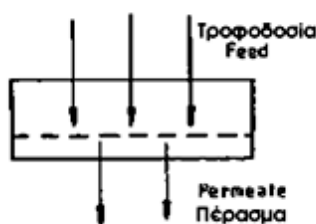
Διήθηση Μετωπικής Τροφοδοσίας (Dead – end filtration or through – flow filtration)

Αποτελεί τη συμβατική διεργασία διαχωρισμού με μεμβράνες και είναι τρόπος λειτουργίας όπου ολόκληρη η τροφοδοσία εξαναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, ενώ η πίεση ασκείται κάθετα στο μέτωπο της μεμβράνης (Σχήμα 4.4) (Γκέκας, 2000; Κοψαχείλης, 2009; Peters et al., 2010). Τα στερεά σωματίδια που έχουν διαχωριστεί συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης και σχηματίζουν ένα στρώμα, το οποίο αυξάνει προοδευτικά την αντίσταση στη διήθηση μέσω μεμβράνης, μέχρι να σταματήσει η ροή (Purchas, 2002).



Σχήμα 4.3: Τρεις εναλλακτικοί τρόποι διήθησης εφαπτομενικής ροής.

(Ξιάρχος, 2006)



Σχήμα 4.4: Σχηματική παράσταση διήθησης μετωπικής τροφοδοσίας.

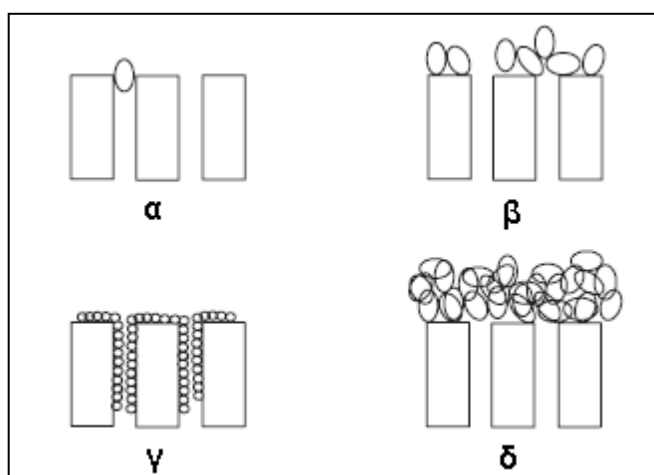
(Ξιάρχος, 2006)

Συνεχής (Continuous)

Είναι ο τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία συνεχώς οδηγείται στη μονάδα, ενώ το συγκρατηθέν ρεύμα (retentate) και το πέρασμα (permeate) συνεχώς απομακρύνονται από τη μονάδα στην επιθυμητή συγκέντρωση συστατικών (Γκέκας 2000; Κοψαχείλης, 2009).

Η μέθοδος της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (*dead end*) έχει χαμηλή ενεργειακή απαίτηση και χρησιμοποιείται στην κλασσική διήθηση και εν μέρει στη μικροδιήθηση για την επεξεργασία νερού με μικρό περιεχόμενο σωματιδίων, ενώ στην υπερδιήθηση και στη νανοδιήθηση 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*) και για αυτό το λόγο είναι ο κύριος τύπος διαχωρισμού που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Πρόβλημα με τη *dead end filtration* αποτελεί η συχνή φραγή των πόρων της μεμβράνης, με αποτέλεσμα αυτού του τύπου οι μεμβράνες να χρειάζονται συχνό καθαρισμό (Κλωνιζάκη, 2009; Κοψαχείλης, 2009).

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται ο μηχανισμός με τον οποίο μπορεί να παρεμποδιστεί η λειτουργία ενός συστήματος μεμβρανών λόγω φραγής των πόρων τους.



Σχήμα 4.5: Μηχανισμός φραγής

α) πλήρης φραγή (*complete blocking*), β) σταθερή φραγή (*standard blocking*), γ) ενδιάμεση φραγή (*intermediate blocking*), δ) στρώμα φραγής (*cake filtration*).

(Judd et al., 2006)

4.2.4 Μηχανισμοί διήθησης

Η απομάκρυνση σωματιδίων μέσω της τεχνολογίας μεμβρανών, συμπεριλαμβανομένων βιολογικών και μη-βιολογικών κολλοειδών σωματιδίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κυρίως όμως από το μέγεθος του πόρου της

μεμβράνης. Για την απολύμανση υδάτων με τη χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης και υπερδιήθησης έχει αποδειχτεί ότι η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό είναι η διάμετρος (μέγεθος) του πόρου και για αυτό η διάμετρος του πόρου της μεμβράνης θα πρέπει να είναι μικρότερη από τη διάμετρο του διαχωριζόμενου σωματιδίου. Παρόλα αυτά έχει επισημανθεί ότι, μπορεί να είναι και μεγαλύτερη κατά δύο με τρεις τάξεις μεγέθους από το μέγεθος του σωματιδίου σε συγκεκριμένη συγκράτηση (*retention*) (*Madaeni et al., 1998*).

Ο κύριος μηχανισμός διήθησης, για την περίπτωση κυρίως των πορωδών δομών, είναι ο μηχανισμός της ημιπερατότητας, δηλαδή το “φαινόμενο του κοσκινίσματος” (*sieving effect*), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με τον απλό αυτό μηχανισμό, σε μια ρευστή φάση που περιέχει μόρια ή/και σωματίδια και η οποία αναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, τα μόρια ή τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, δεν μπορούν να περάσουν δια μέσου της μεμβράνης, αντίθετα με τα μικρότερα που έχουν την τάση να περνούν (*Ξιάρχος, 2006*). Πρόκειται για τον κλασσικό μηχανισμό διήθησης, όπως στους συνηθισμένους ηθμούς, μόνο που στις μεμβράνες ο διαχωρισμός επιτελείται κύρια στην επιφάνεια, σχηματίζοντας ένα στρώμα πάχους (*cake*) καθώς η διήθηση εξελίσσεται και όχι στο βάθος, όπως στους ηθμούς (φίλτρα βάθους). Στη νανοδιήθηση, ο μηχανισμός λειτουργίας είναι ο συνδυασμός κόσκινου, διάλυσης, διάχυσης και επαναδιάλυσης. Τέλος, στην αντίστροφη ώσμωση, ο διαχωρισμός οφείλεται στη διάλυση/διάχυση και επαναδιάλυση. Σε αυτό το μοντέλο διαχωρισμού, η μεταφορά του νερού κατά μήκος μιας μεμβράνης γίνεται σε τρία στάδια: αρχικά απορροφάται πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, στη συνέχεια διαχέεται διαμέσου του πάχους της μεμβράνης και τελικά προσροφάται από την πλευρά του διηθήματος (*Greenlee et al., 2009*).

Πιο αναλυτικά, στα φίλτρα βάθους τα σωματίδια συλλέγονται από επιφανειακές δυνάμεις και ακινητοποιούνται στις επιφάνειες ή μέσα στα κανάλια ροής, όπου μειώνουν την ενεργή διάμετρο των καναλιών, όμως συνήθως δεν τα φράζουν τελείως. Κατ’ επέκταση ο διαχωρισμός γίνεται με πρόσκρουση των σωματιδίων στη στερεή επιφάνεια που είναι τοποθετημένη μέσα στο ρεύμα και ισχύει η αρχή της πρόσκρουσης, η οποία ως επί το πλείστον ισχύει για αέρια. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι ροϊκές που περνούν γύρω από μια σφαίρα και οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις πορείες που ακολουθούν τα σωματίδια. Τα σωματίδια που αρχικά κινούνται πάνω

στις ροϊκές γραμμές προσκρούουν στο στερεό και μπορούν να απομακρυνθούν, εάν προσκολληθούν και δεν παρασυρθούν.

Αν χρησιμοποιηθούν ασύμμετρες πορώδεις μεμβράνες, το υγρό διαπερνά μέσω ενός μηχανισμού διάλυσης-διάχυσης. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται από το λόγο των διαλυτοτήτων και το λόγο των διαχυτοτήτων και οι λόγοι αυτοί εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή της μεμβράνης και του υγρού. Η κινητήρια δύναμη είναι η διαβάθμιση της ενεργότητας ή της συγκέντρωσης στη μεμβράνη. Οι διαλυμένες ουσίες με μεγάλο βάρος κατακρατούνται κυρίως στο διάλυμα της τροφοδοσίας, επειδή η διαχυτότητά τους είναι χαμηλή και επειδή όταν τα μόρια έχουν σχεδόν το ίδιο μέγεθος με τους πόρους, η διάχυση στους μικρούς πόρους παρεμποδίζεται κατά πολύ και έχουμε κόσκινο. Η θεωρία της διάχυσης στα υγρά δεν είναι τόσο ανεπτυγμένη, όσο η αντίστοιχη θεωρία της διάχυσης στα αέρια. Οι διαχυτότητες στα υγρά είναι γενικά τέσσερις με πέντε τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις διαχυτότητες στα αέρια σε ατμοσφαιρική πίεση. Η διάχυση Brown λαμβάνει χώρα με τυχαία κίνηση των μορίων, όμως η μέση απόσταση ανάμεσα στις συγκρούσεις είναι μικρότερη από τη μοριακή διάμετρο, σε αντίθεση με τα αέρια, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος του μορίου κατά μερικές τάξεις μεγέθους. Ακόμη, η εξίσωση της διαχυτότητας εξαρτάται από τη διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, και από την ποικιλία των μορίων που υπάρχουν στο διάλυμα. Αλυσίδες ατόμων και μορίων (πολυμερή) παρεμποδίζουν την κίνηση των μορίων της διαλυμένης ουσίας που επρόκειτο να διαχυθεί μοριακά (Κλωνιζάκη, 2009).

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας ενδεικτικός πίνακας με όλες τις διεργασίες μεμβρανών και τις βασικές ιδιότητές τους και μια εικόνα κατάταξης των μεμβρανών με οδηγούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης, βάσει της διαχωριστικής τους ικανότητας.

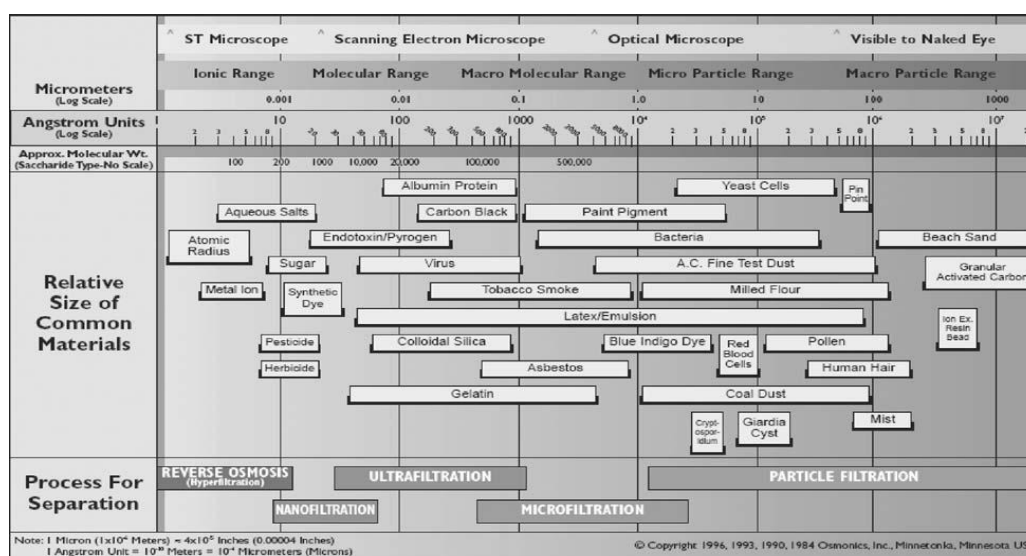
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά των μεμβρανών.

(Κουαχείλης, 2009; http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth_m3070/kdth_m3070_fitili.pdf)

Τεχνολογία	Κινητήριος δύναμη	Μηχανισμός λειτουργίας	Δομή της μεμβράνης	Περιγραφή συγκρατούμενων σωματιδίων
Μικροδιήθηση (MF)	Διαφορά πίεσης (1-5bar)	Διαμέσου πόρων (κόσκινο)	Συμμετρικοί πόροι* (0.05-2μm)	Αιωρούμενα στερεά, μερικά βακτήρια + μικρόβια
Υπερδιήθηση (UF)	Διαφορά πίεσης (1-10bar)	Διαμέσου πόρων (κόσκινο)	Ασύμμετροι πόροι** (2nm-0.05μm)	Κολλοειδή μακρομόρια, τα περισσότερα είδη βακτηρίων, ιοί
Νανοδιήθηση (NF)	Διαφορά πίεσης (5-40bar)	Διαμέσου πόρων (κόσκινο), διάχυση, διάλυση, επαναδιάλυση	Ασύμμετροι πόροι (0.5-2nm)	Μικρά μόρια, μικρόβια
Αντίστροφη ώσμωση (RO)	Διαφορά πίεσης (10-100bar)	Διάχυση, διάλυση, επαναδιάλυση	Συμπαγής χωρίς πόρους	Πολύ μικρά μόρια, θειικά και νιτρικά ιόντα, σκληρότητα

*Συμμετρικοί πόροι: Μια κάθετος τομή δείχνει μια ομοιόμορφη πορώδη δομή.

**Ασύμμετροι πόροι: Μια κάθετος τομή δείχνει μια ανομοιόμορφη πορώδη δομή με τουλάχιστον δύο δομές, ένα λεπτό πυκνό στρώμα και παρακάτω μια πορώδη στιβάδα στήριξης.



Εικόνα 4.1: Κατάταξη μεμβρανών βάσει της διαχωριστικής τους ικανότητας.

(Prudich et al., 2008)

4.2.5 Παράμετροι απόδοσης της μεμβράνης (Membrane performance parameters)

Η απόδοση της μεμβράνης ορίζεται με τη βοήθεια δύο απλών παραγόντων, της *διαπερατότητας* (*permeability*) και της *διαπερατοεκλεκτικότητας* (*permselectivity*), οι ορισμοί των οποίων δίδονται ακολούθως:

- Διαπερατότητα: ο ογκομετρικός ρυθμός ροής του ρευστού που διαπερνά τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας αυτής ανά μονάδα χρόνου. Συμβολίζεται με *L*.
- Διαπερατοεκλεκτικότητα (για διαλυμένες ουσίες και σωματίδια σε υγρά και αέρια: κατακράτηση - retention): το κλάσμα του διαλυμένου στην τροφοδοσία συστατικού που κατακρατείται στη μεμβράνη (*Ράπτης, 2009*).

Στην ιδανική περίπτωση είναι επιθυμητή μια μεμβράνη με υψηλή διαπερατοεκλεκτικότητα, όσο και διαπερατότητα, αλλά τα εμπειρικά δεδομένα δείχνουν ότι κάθε απόπειρα για μεγιστοποίηση του ενός παράγοντα οδηγεί σε μείωση του άλλου (*Purchas, 2002*). Η έρευνα στην ανάπτυξη νέων υλικών για μεμβράνες επιδιώκει, μεταξύ άλλων, τη διεύρυνση αυτών των ορίων, ώστε να επιτυγχάνεται όσο το δυνατόν υψηλότερη διαπερατότητα και εκλεκτικότητα

Πυκνότητα ροής ή απλώς ροή (*flux*) είναι μια βασικότερη έννοια στην επιστήμη των μεμβρανών και ορίζει τον όγκο ή την ποσότητα του περάσματος ή οποιουδήποτε συστατικού στο πέρασμα, στη μονάδα του χρόνου και της επιφάνειας της μεμβράνης (*Sincero, 2003*). Σχετίζεται με τη δρώσα δύναμη με ένα απλό μοντέλο ευθείας αναλογίας:

$$\text{Ροή} = \text{Διαπερατότητα} * (\text{Δρώσα Δύναμη})$$

Η δρώσα δύναμη νοείται ως η διαφορά των τιμών μιας βασικής ιδιότητας ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης, την πλευρά του υπολείμματος και την πλευρά του περάσματος. Θεωρητικά, η βασική ιδιότητα για τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού προκύπτει πάντοτε να είναι το ηλεκτροχημικό του δυναμικό. Στην πράξη όμως χρησιμοποιούμε μία από τις παρακάτω συνιστώσες:

- Τη διαφορά συγκέντρωσης ενός συστατικού
- Τη διαφορά πίεσης
- Τη διαφορά ηλεκτρικής τάσης

Εκτός από τη ροή του περάσματος, που εκφράζεται συνήθως σε λίτρα ανά ώρα και ανά τετραγωνικό μέτρο επιφάνειας της μεμβράνης, ένας άλλος σημαντικός συντελεστής απόδοσης είναι ο συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης, για ένα δοσμένο συστατικό από τη μεμβράνη. Απόρριψη έχουμε όταν μιλούμε για διαχωρισμό στην επιφάνεια (για μεμβράνες) και συγκράτηση έχουμε όταν μιλούμε για φίλτρα βάθους, όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Κατά επέκταση αποτελεί μια σχέση συγκεντρώσεων του συστατικού στο υπόλειμμα και στο πέρασμα (όταν η τροφοδοσία ταυτίζεται με τη φάση του υπολείμματος, *dead end*) ή στην τροφοδοσία και στο πέρασμα, για εφαπτομενική διήθηση, και δίδεται ως ποσοστό επί τοις εκατό:

$$R = \left(\frac{C_f - C_p}{C_f} \right) \times 100\%$$

Όπου:

R: Συντελεστής συγκράτησης ή απόρριψης

C_f : Συγκέντρωση στην τροφοδοσία

C_p : Συγκέντρωση στο πέρασμα

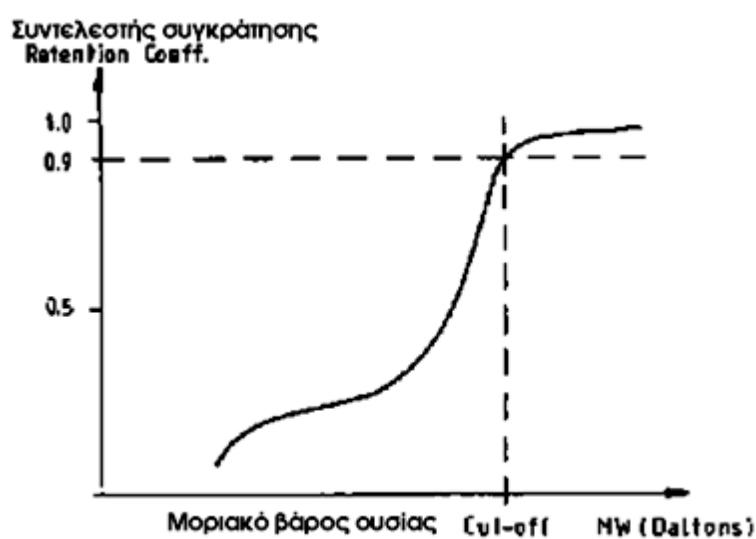
Η απόρριψη μικρών σωματιδίων εξαρτάται από τη φόρτιση της μεμβράνης και είναι χαμηλότερη σε υψηλή φόρτιση. Επίσης, εξαρτάται από το μέγεθος του σωματιδίου, το μέγεθος του πόρου της μεμβράνης και το πάχος της μεμβράνης, ενώ έχει αναφερθεί ολική απόρριψη σωματιδίων πολυστυρενίου σε διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους. Επιπρόσθετα, διάφορα υλικά μεμβρανών μπορεί να έχουν διαφορετική ικανότητα προσρόφησης και συγκράτησης για το ίδιο σωματίδιο εξαιτίας των εσωτερικών τους χαρακτηριστικών όπως διαμόρφωση μεγέθους πόρου, ηλεκτρικό φορτίο, υδροφιλικότητα (*Madaeni et al., 1998*). Σαφώς είναι επιθυμητή η επίτευξη του απαιτούμενου βαθμού διαχωρισμού (απόρριψης) στη μέγιστη ροή του καθορισμένου συστατικού (*Brandhuber et al., 1998*). Ως παράμετροι απόδοσης για μια ολόκληρη εγκατάσταση με ασυνεχή ροή, εκτός από αυτές που χαρακτηρίζουν τη μεμβράνη, χρησιμοποιούνται επιπλέον:

- Ο βαθμός ανάκτησης (%), που αναφέρεται στη σχέση των όγκων περάσματος και τροφοδοσίας, με κύρια χρήση στην αντίστροφη ώσμωση και στην ανάκτηση ύδατος.
- Ο βαθμός ογκομετρικής μείωσης, που είναι η σχέση του τελικώς επιτυγχανόμενου όγκου στο υπόλειμμα και του αρχικού όγκου τροφοδοσίας.

- Ο βαθμός συμπύκνωσης ενός συστατικού, που είναι η σχέση της τελικής συγκέντρωσης στο υπόλειμμα με την αντίστοιχη αρχική στην τροφοδοσία.

Για τη συνεχή λειτουργία, οι όγκοι αντικαθίστανται με παροχές και οι συγκεντρώσεις αναφέρονται στις παροχές τροφοδοσίας και του υπολείμματος.

Τέλος, το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης ουσίας (*cut-off*) χαρακτηρίζει μια μεμβράνη (συχνά υπερδιήθησης) δηλώνοντας τα μικρότερου μοριακού βάρους συστατικά τα οποία συγκρατούνται σε ένα δοσμένο συντελεστή συγκράτησης, συνήθως 0.90 (Σχήμα 4.6). Ως όρος χαρακτηρισμού των μεμβρανών υπερδιήθησης υιοθετήθηκε από την εταιρία κατασκευής μεμβρανών *Amicon Corporation* στα μέσα της δεκαετίας του '60 (*Eykamp et al., 1999*). Δυστυχώς είναι ένας σχετικός όρος, ο οποίος διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή, καθώς χρησιμοποιούνται διαφορετικά διαλύματα (*PEG, Dextrans*) σε διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης. Δεν είναι με κανένα τρόπο μια απόλυτη παράμετρος χαρακτηρισμού για τις μεμβράνες υπερδιήθησης.



Σχήμα 4.6: Καθορισμός ελάχιστου μοριακού βάρους συγκρατούμενης ουσίας (*cut – off*) μέσω του διαγράμματος συντελεστή συγκράτησης – μοριακού βάρους.

(Κλωνιζάκη, 2009)

4.2.6 Υλικά κατασκευής για τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεμβρανών ποικίλουν όσον αφορά τη χημική τους σύσταση και τη διεργασία παραγωγής τους. Ωστόσο

ένα ιδανικό υλικό θα μπορούσε να θεωρηθεί αυτό που προσδίδει μεγάλη μηχανική αντοχή, διατηρεί υψηλή ενεργότητα και πραγματοποιεί τον επιθυμητό διαχωρισμό. Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους.

*Πίνακας 4.3: Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών.
(Judd et al., 2006)*

Υλικό	MF	UF	RO
Πολυανθρακικές	X		
Πολυπροπυλενίου	X		
Πολυτετραφλοροαιθυλενίου (ΠΤΦΑ)	X		
Κυτταρινούχες (αναγεννώμενες)	X	X	
Κεραμικές συνθέσεις (Ζιρκόνια στηριγμένη σε αλουμίνια)	X	X	
Οξική κυτταρίνη (ΟΑ)	X	X	X
Πολυαμίδια αρωματικά (ΠΑ)	X	X	X
Πολυιμίδιο		X	X
Συνθετικές (πολυακρυλικά οξέα στηριγμένα σε ζιρκόνια ή ανοξειδωτο ατσάλι)			X
Συνθετικές, πολυμερικά λεπτά φιλμ (ΠΑ ή πολυαιθελουρία σε πολυθειούχα)			X
Πολυαιθεριμίδια (ΠΑΙ)			X

4.2.7 Γεωμετρία και κατασκευαστικά στοιχεία μεμβρανών

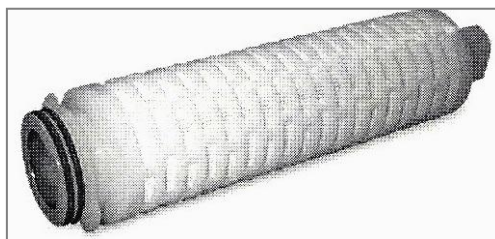
Οι μονάδες διαχωρισμού με μεμβράνες ή αρθρώματα (modules), ανάλογα με τη γεωμετρική τους κατασκευή, έχουν επίπεδη ή σωληνοειδή μορφή. Από κατασκευαστική άποψη, οι επίπεδες μεμβράνες είναι οι πιο απλές, συνήθως έχουν πάχος από 0.01 έως 0.02mm (λεπτά φύλλα ή φιλμ) και θα πρέπει να φέρουν ένα πορώδες υπόστρωμα και μια επιπλέον κατάλληλη υποστήριξη, για την ασφαλέστερη χρήση τους. Η στήριξη αυτή επιτυγχάνεται με ειδικά διάτρητα πορώδη πλαίσια, ενδιάμεσα των οποίων τοποθετούνται οι μεμβράνες επίπεδου σχήματος. Το νερό

τροφοδοσίας ρέει ανάμεσα στο στενό άνοιγμα που μεσολαβεί μεταξύ των επιφανειών των μεμβρανών, ενώ το προϊόν συλλέγεται διαμέσου των ειδικών ανοιγμάτων, που έχουν τα πλαίσια (http://eprints.teikoz.gr/191/1/A1_2010.pdf). Οι επίπεδες μεμβράνες, όταν είναι αρκετά εύκαμπτες, δημιουργούν πτυχώσεις, όπως κάθε είδους υλικό από χαρτί. Συνήθως συμβαίνει σε πολυμερικές μεμβράνες και σε ορισμένες μεταλλικές ή κεραμικές μεμβράνες (Purchas, 2002).

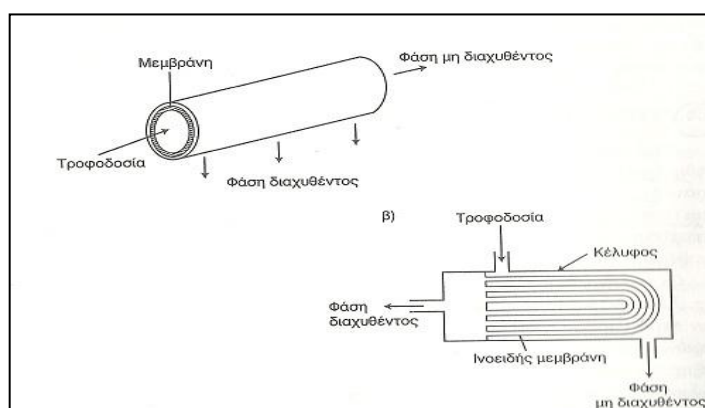
Οι σωληνοειδείς μεμβράνες έχουν συνήθως τυποποιημένες διαμέτρους π.χ. 2.54cm (1in), 0.6cm (1/4in), ή ακόμα και 85μm. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ενεργός επιφάνεια της μεμβράνης τοποθετείται (επιστρώνεται) στο εσωτερικό τοίχωμα της σωληνοειδούς (ή σωληνωτής) διάταξης. Σε διεργασίες υπερ-ή μικρο-διήθησης χρησιμοποιούνται ευρύτατα σωληνοειδείς μεμβράνες, με διαμέτρους της τάξεως του 1mm. Ειδικά οι μεμβράνες αυτές-που δε φέρουν κάποιο υπόστρωμα ή γενικά κάποια ενίσχυση-χαρακτηρίζονται και ως *τριχοειδείς μεμβράνες* (*capillary membranes*). Στην περίπτωση που έχουμε ακόμα μικρότερες διαμέτρους (π.χ. εξωτερική διάμετρο περίπου 40 έως 250μm), οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται ειδικότερα και ως ινοειδείς μεμβράνες ή μεμβράνες *κοίλων ινών* (*hollow fibres*). Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να ανταπεξέλθουν ικανοποιητικά σε υψηλές πιέσεις (της τάξεως των 50-100bar) και χρησιμοποιούνται για αυτό το λόγο στην αντίστροφη ώσμωση. Η αντοχή τους στις υψηλές πιέσεις οφείλεται στην κατάλληλη εκλογή του λόγου της εσωτερικής προς την εξωτερική τους διάμετρο. Οι κοίλες ίνες διατάσσονται παράλληλα ή μία στην άλλη σε ένα πιεστικό δοχείο και έχουν το εκλεκτικό στρώμα στο εξωτερικό τους. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο δοχείο και το διήθημα συγκεντρώνεται στο εσωτερικό των ινών και φεύγει από το ένα ανοιχτό άκρο τους (Ράπτης, 2009).

Από κατασκευαστική και λειτουργική άποψη, οι μεμβράνες - τόσο οι επίπεδες, όσο και οι σωληνοειδείς - ενσωματώνονται συνήθως σε κάποιο περίβλημα ή κέλυφος, δημιουργώντας κατά τον τρόπο αυτό διάφορες διατάξεις μεμβρανών. Στο Σχήμα 4.8 δίνονται δύο τέτοιες διατάξεις μεμβρανών, μία σωληνοειδής διάταξη και μία διάταξη ινοειδών μεμβρανών μέσα σε κέλυφος.

Όλες οι παραπάνω διατάξεις χρησιμοποιούνται κυρίως με τη μορφή φυσιγγίων φίλτρων (*cartridge filters*), με πλισαρισμένα φύλλα (Σχήμα 4.7), για την πιο αποτελεσματική απομάκρυνση των μικροοργανισμών από υγρά διαλύματα.



Σχήμα 4.7: Σχηματική απεικόνιση φίλτρου φυσιγγίου (cartridge filter).
(Domnick Hunter Technologies, 2001)



Σχήμα 4.8: Δύο χαρακτηριστικές διατάξεις μεμβρανών:
α) Σωληνοειδής διάταξη, β) Διάταξη με ινοειδείς μεμβράνες μέσα στο κέλυφος.
(Μαρκόπουλος, 2002).

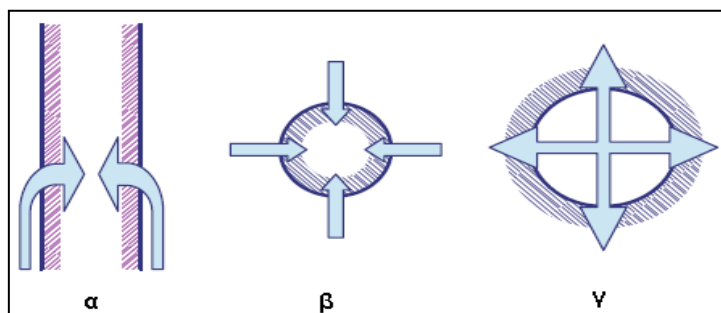
Στην απλή σωληνωτή διάταξη, που χρησιμοποιείται κυρίως στην υπερ-ή μικροδιήθηση, αλλά και στην αντίστροφη ώσμωση, διακρίνεται στο εσωτερικό τοίχωμα και κατά μήκος του σωλήνα, η μεμβράνη που είναι τοποθετημένη (επιστρωμένη) σε ένα πορώδες υπόστρωμα από fiberglass ή βρίσκεται μέσα σε ένα διάτρητο μεταλλικό σωλήνα στήριξης. Εξωτερικά μπορεί να υπάρχει κατάλληλα προσαρτημένο ένα προστατευτικό σωληνωτό περίβλημα στήριξης. Το νερό τροφοδοσίας ρέει διάμεσου των κυλίνδρων της μεμβράνης (διαμέτρου 12-24mm) και το προϊόν ρέει διάμεσου των οπών ή των πόρων των σωλήνων στήριξης στο χώρο που τους περιβάλλει (http://eprints.teikoz.gr/191/1/A1_2010.pdf).

Οι διατάξεις με τριχοειδείς μεμβράνες μέσα σε κέλυφος (το προς διήθηση διάλυμα ρέει συνήθως στο εσωτερικό των τριχοειδών μεμβρανών) δεν αντέχουν σε μεγάλες πιέσεις και παρουσιάζουν ειδική επιφάνεια (πυκνότητα γεμίσματος) μέχρι και $100\text{m}^2/\text{m}^3$. Οι διατάξεις με ινοειδείς μεμβράνες μέσα σε κέλυφος αντέχουν σε

υψηλές πιέσεις λειτουργίας, μπορούν να δεχτούν τη ροή του αρχικού προς διαχωρισμό διαλύματος, τόσο στο εξωτερικό μέρος των ινών (ροή στο κέλυφος), όσο και στο εσωτερικό τους μέρος, και παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, μέχρι και $10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Η πυκνότητα γεμίσματος, εκφρασμένη σε m^2/m^3 , αποτελεί σημαντικό κριτήριο για την επιλογή ενός συγκεκριμένου τύπου διάταξης μεμβρανών για μια καθορισμένη εφαρμογή. Μερικά παραδείγματα για διαφορετικές διατάξεις είναι περίπου $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$, για σπειροειδή διάταξη και περίπου $40 \text{ m}^2/\text{m}^3$ για σωληνωτές διατάξεις. (Peters et al., 2010).

Οι επίπεδες μεμβράνες μπορούν να ενσωματωθούν σε διάταξη τύπου φιλτρόπρεσσας ή σε σπειροειδή διάταξη (*spiral wound* ή *spiral wrap*). Στις σπειροειδείς μεμβράνες υπάρχουν επίπεδα φύλλα μεμβράνης τυλιγμένα σπειροειδώς (όπως το αλουμινόχαρτο), σε επαφή με ένα πορώδες εύκαμπτο υλικό στήριξης και τοποθετημένα σε ένα πιεστικό δοχείο. Μεταξύ των φύλλων μεσολαβούν διαχωριστήρες για τη διέλευση της τροφοδοσίας και του διηθήματος. Τα τρία στρώματα είναι: μεμβράνη, υλικό στήριξης, μεμβράνη και στερεώνονται μαζί στα άκρα (κολλώνται). Ένας διάτρητος σωλήνας παρεμβάλλεται μεταξύ των μεμβρανών. Το συγκρότημα των μεμβρανών τυλίγεται πάνω σε αυτόν τον κύλινδρο μαζί με ένα κατάλληλο υλικό που χρησιμεύει για να διαχωρίζει τις επιφάνειες των μεμβρανών, καθώς δημιουργείται έτσι ένας κύλινδρος. Ο κύλινδρος τροφοδοτείται μέσω της διόδου που έχει προβλεφθεί στο διαχωριστικό υλικό, ενώ το προϊόν ρέει σπειροειδώς προς τον κεντρικό σωλήνα, ο οποίος είναι προσκολλημένος με το τοίχωμα του δοχείου πίεσης (http://eprints.teikoz.gr/191/1/A1_2010.pdf). Η σπειροειδής διάταξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, ενώ οι διατάξεις τύπου φιλτρόπρεσσας χρησιμοποιούνται συνήθως στην αντίστροφη ώσμωση, στην υπερδιήθηση αλλά και στην ηλεκτροδιαπίδυση.

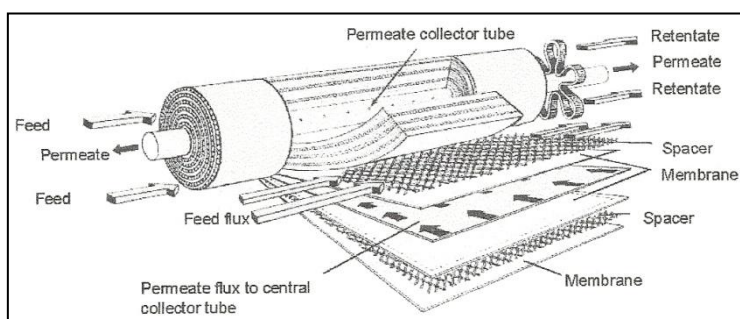
Γενικά, οι μονάδες κοίλων ινών είναι οι φθηνότερες, με σαφώς μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και κατασκευάζονται εύκολα, αλλά οι σπειροειδείς μεμβράνες είναι καταλληλότερες για την επεξεργασία φυσικού αερίου, τα διυλιστήρια και την πετροχημική βιομηχανία, διότι οι μονάδες ινών είναι ιδιαίτερα ευπαθείς σε αιωρούμενα σωματίδια ή σταγονίδια, που υπάρχουν σε αυτά τα περιβάλλοντα (Ράπτης, 2009).



Σχήμα 4.9: Σχηματική απεικόνιση της ροής διαμέσου της μεμβράνης σε σχηματισμούς:

α) επίπεδης διάταξης, β) σωληνοειδούς διάταξης, γ) ανοιχτές ίνες.

(Judd et al., 2006)



Σχήμα 4.10: Σχηματική απεικόνιση της ροής διαμέσου μιας σπειροειδούς διάταξης μεμβράνης.

(Fritzmman et al., 2007)

4.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογίας μεμβρανών

Η τεχνολογία διαχωρισμού μέσω μεμβρανών για την επεξεργασία υδάτων είναι σχετικά νέα διεργασία, αλλά κερδίζει έδαφος εξαιτίας μιας σειράς σημαντικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει και είναι (A.Di Zio et al., 2005; Bodzek et al., 1998; Madaeni et al., 1998; Prudich et al., 2008; Κοψαχείλης, 2009; Ράπτης, 2009):

- Παραγωγή υψηλούς ποιότητας νερού και δυνατότητα διατήρησης της ποιότητάς του.
- Δεν απαιτείται η προσθήκη χημικών ουσιών (πηκτικές/κροκιδωτικές ουσίες ή απολυμαντικά) στο νερό στις διεργασίες επεξεργασίας του και επομένως είναι φιλική προς το περιβάλλον.
- Ικανότητα απομάκρυνσης μεγάλου εύρους ουσιών (αιωρούμενα στερεά, μικροοργανισμοί και φυσική οργανική ύλη).

- Εξοικονόμηση ενέργειας: η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ μικρή, αφού δε λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης.
- Ευελιξία εγκατάστασης (λειτουργικός σχεδιασμός – συμπαγής συσκευασία).
- Διενεργείται σε ήπιες συνθήκες λειτουργίας και ο διαχωρισμός γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις βιοτεχνολογικές εφαρμογές, καθώς εξασφαλίζεται η σταθερότητα του διαχωριζόμενου προϊόντος.
- Ανάκτηση του αρχικού διαλύματος, με απλή ανάμιξη των παραγόμενων κλασμάτων.
- Ανάκτηση νερού στις μονάδες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης.
- Οι μεμβράνες διατίθενται από τους κατασκευαστές σε “αρθρώματα (modules)”, συνήθως σωληνοειδούς μορφής, τα οποία συναρμολογούνται και συνδέονται εύκολα μεταξύ τους, με συνέπεια να είναι εύκολη η επέκταση σε μεγαλύτερη κλίμακα και υψηλότερες δυναμικότητες.
- Είναι ανταγωνιστική ως προς το κόστος, τόσο το πάγιο όσο και το λειτουργικό.
- Μπορεί να έχει πολύ ικανοποιητική απόδοση (σημαντικό βαθμό διαχωρισμού με μικρό αριθμό βαθμίδων).
- Δυνατότητα σχηματισμού φίλτρου βάθους από μεγάλα σωματίδια στην επιφάνεια της μεμβράνης, η οποία μπορεί να διατηρεί σωματίδια με μικρότερο διάμετρο από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης.
- Οι διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες μπορούν να συνδυαστούν με άλλες μεθόδους για την επεξεργασία νερού και να δημιουργήσουν καινοτόμες διαδικασίες για αυτήν την τεχνολογική εφαρμογή.
- Το επεξεργασμένο νερό δεν εξαρτάται από την ποιότητα του αρχικού προς επεξεργασία νερού.

Σημαντικά μειονεκτήματα αποτελούν:

- Η ανάπτυξη ουσιών με τη χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών για την απολύμανση υδάτων είναι το κυριότερο πρόβλημα που παρατηρείται και προτείνεται η αύξηση της χρήσης χλωρίου εάν η διήθηση μέσω μεμβράνης δεν είναι αποτελεσματική.

- Το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών (*fouling*), το οποίο μπορεί να μειώσει τη ροή (*flux*).
- Μικροί ρυθμοί ανάκτησης νερού (10-20%), κυρίως για τη διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης (*Litter et al., 2010*).
- Το υψηλό κόστος κατασκευής και εγκατάστασης.
- Η συντήρηση των συστημάτων, εξασφαλίζοντας σταθερή πίεση: Ο περιοδικός καθαρισμός με τη χρήση χημικών είναι απαραίτητος, ωστόσο η συχνότητα συντήρησης ποικίλει όσον αφορά τον τύπο του συστήματος. Επίσης παρατηρείται δυσκολία καθαρισμού για ορισμένους τύπους διαχωριστήρων μεμβράνης και είναι αναγκαία η αλλαγή των μεμβρανών σε τακτά διαστήματα (ανταλλακτικά).
- Η ευαισθησία σε χημική επίθεση και η έλλειψη μηχανικής αντοχής: Η ευαισθησία μιας μεμβράνης στους παραπάνω παράγοντες, εξαρτάται από τον τύπο – υλικά της μεμβράνης που θα χρησιμοποιηθεί και τα χαρακτηριστικά του προς διαχωρισμό υλικού.
- Προβλήματα εκλεκτικότητας: Σε εφαρμογές όπως η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού επιτυγχάνεται η επιθυμητή εκλεκτικότητα, σε άλλους τομείς, όμως η δημιουργία εκλεκτικών μεμβρανών είναι αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας.
- Η κατακράτηση μικρών σωματιδίων όπως κολλοειδών ή ιών μπορεί να μην επιτευχθεί πλήρως και εξαρτάται σε πολλές περιπτώσεις από τη σύσταση του προς διαχωρισμό διαλύματος και τις συνθήκες λειτουργίας.

4.4 Προβλήματα που παρουσιάζονται στην τεχνολογία μεμβρανών και αντιμετώπισή τους

Τα περιοριστικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην τεχνολογία μεμβρανών περιλαμβάνουν το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης (*CP-concentration Polarization*) και της εναπόθεσης συστατικών σε στερεή φάση πάνω στην επιφάνεια ή και μέσα στους πόρους της μεμβράνης γνωστό ως “έμφραξη” (*fouling*) (*Γκέκας, 2000*).

Η βασική διάκριση είναι ότι στην πόλωση συγκέντρωσης οι ουσίες βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης, παραμένουν όμως σε ενυδατωμένη φάση

στο διάλυμα. Από τη στιγμή εκείνη, κατά την οποία η συγκέντρωση πλησίον της επιφάνειας της μεμβράνης υπερβεί μια κρίσιμη τιμή και οι ουσίες αρχίζουν να εναποτίθενται πάνω στη μεμβράνη ή και μέσα στους πόρους της, εκδηλώνεται το φαινόμενο της στερεής εναπόθεσης.

Η πόλωση, λοιπόν, της συγκέντρωσης μπορεί να θεωρηθεί σε μια πρώτη προσέγγιση ως πρώτη φάση ενός φαινομένου και πρωταρχικό στάδιο για τη δεύτερη, που είναι η στερεή εναπόθεση. Ακόμη η πόλωση της συγκέντρωσης εμφανίζεται, όταν υφίστανται σωματίδια $<0.1\mu\text{m}$, στη φάση του οριακού στρώματος. Οι επιπτώσεις των δύο φαινομένων είναι οι εξής:

- Η πυκνότητα ροής (flux), σημαντική παράμετρος της απόδοσης των μεμβρανών, μειώνεται και στα δύο φαινόμενα (Μαρκόπουλος, 2002).
- Οι επιπτώσεις είναι διαφορετικές όσον αφορά στο βαθμό απόρριψης. Η πόλωση συγκέντρωσης τον μειώνει, λόγω της ανάπτυξης δευτερεύουσας δρώσας δύναμης (συγκέντρωσης μεταξύ συμπυκνώματος και υπερδιηθήματος). Πιο αναλυτικά, όταν υπάρχει νερό και διαλυμένη ουσία που ζητείται να συγκρατηθεί, η απόρριψη του νερού μειώνεται με την πόλωση, λόγω της μικρότερης πυκνότητας ροής του νερού και επειδή η μεγαλύτερη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια, αυξάνει την πυκνότητα ροής της διαλυμένης ουσίας. Αντίθετα, η στερεή εναπόθεση αυξάνει την απόρριψη, λόγω μείωσης της διαμέτρου των πόρων (μερική έμφραξη των πόρων, στένωση εσωτερικής διαμέτρου στο κανάλι ενός πόρου) (Geise et al., 2010).

Η συμπίεση της μεμβράνης εμφανίζεται όταν οι μεγάλες πιέσεις λειτουργίας, που εφαρμόζονται στις πολυμερείς μεμβράνες, επιφέρουν, μετά από κάποιο χρόνο λειτουργίας, τη συμπίεσή τους (*compaction*). Αποτέλεσμα του φαινομένου αυτού είναι η ελάττωση της διέλευσης του νερού μέσα από τις μεμβράνες. Η συμπίεση αυξάνει με την πίεση και τη θερμοκρασία. Για ένα χρόνο λειτουργίας, για παράδειγμα, 10 ωρών, η ελάττωση της ογκομετρικής ροής (flux) του νερού μέσα από τη μεμβράνη μπορεί να φτάσει το 50% (Μαρκόπουλος, 2002).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται ξεχωριστά τα φαινόμενα της πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης των μεμβρανών, γίνεται η σύγκρισή τους και προτείνονται τρόποι αντιμετώπισής τους.

4.4.1 Πόλωση συγκέντρωσης – ΠΣ (concentration polarization-CP)

Επειδή τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνούν τη μεμβράνη με διαφορετικούς ρυθμούς, βαθμίδες συγκέντρωσης εμφανίζονται στο υγρό και στις δύο άκρες της μεμβράνης. Το φαινόμενο καλείται πόλωση συγκέντρωσης – ΠΣ (*concentration polarization*). Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά μάζας ή θερμότητας κατά μήκος μιας διεπιφάνειας. Αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης δημιουργεί μια οπισθέλκουσα ροή διάχυσης στον κύριο όγκο του ρεύματος τροφοδοσίας (*diffusive flow*), αλλά ύστερα από μια δοσμένη χρονική περίοδο επέρχονται συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ροή της διαλυμένης ουσίας προς την επιφάνεια της μεμβράνης λόγω συναγωγής θα εξισορροπηθεί από τη ροή της διαλυμένης ουσίας μέσα από τη μεμβράνη συν την ροή διάχυσης από την επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 4.11) (Mulder, 1995). Έτσι, για τυρβώδη ροή του διαλύματος τροφοδοσίας, βάσει της θεωρίας λεπτού στρώματος του Nernst, ισχύει η παρακάτω εξίσωση, για μόνιμη κατάσταση και για αμελητέα μεταφορά της διαλυμένης ουσίας μέσα από τη μεμβράνη:

$$N_W C_A + (D_{AB} + \varepsilon_D) \frac{dC_A}{dy} = 0$$

Όπου ο πρώτος όρος εκφράζει τη συναγωγική ροή (flux) της διαλυμένης ουσίας A, προς τη διεπιφάνεια, λόγω της μακροσκοπικής ροής του νερού προς την κατεύθυνση της μεμβράνης, με ογκομετρική ροή (flux) N_w , και ο δεύτερος όρος, που περιέχει και τη δινοδιαχυτότητα μάζας, εκφράζει την αντιδιάχυση της διαλυμένης ουσίας προς την κατεύθυνση της χαμηλότερης συγκέντρωσης (στην πλευρά του διαλύματος τροφοδοσίας), με $y=\delta$ το πάχος του λεπτού στρώματος.

Ισχύουν οι οριακές συνθήκες:

$C_A = C_{AW}$, για $y=0$ (στη διεπιφάνεια)

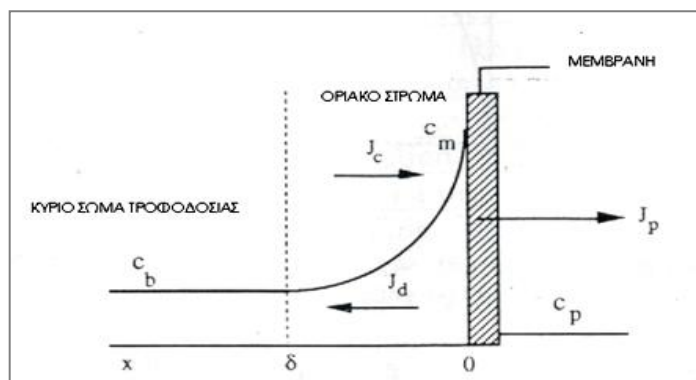
$C_A = C_{A0}$, για $y=\delta$ (όπου C_{A0} η συγκέντρωση στην τροφοδοσία)

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης με τις παραπάνω οριακές συνθήκες, δίνει:

$$\frac{C_{AW}}{C_{A0}} = \exp(N_W \delta / D_{AB}) \text{ (Μαρκόπουλος, 2002)}$$

Ο λόγος C_{AW}/C_{A0} ονομάζεται πόλωση συγκέντρωσης και η εξίσωση αυτή είναι η βασική εξίσωση για τη συγκέντρωση πόλωσης, η οποία σε απλή μορφή φανερώνει τους δύο παράγοντες (τη ροή και το συντελεστή μεταφοράς μάζας) και την προέλευσή τους (μεμβράνη και ρευστοδυναμική) υπεύθυνους για το φαινόμενο.

Η επίδραση της πόλωσης συγκέντρωσης είναι πολύ σοβαρή στη μικροδιήθηση και στην υπερδιήθηση, γιατί οι ροές είναι υψηλές και ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι χαμηλός ως αποτέλεσμα των μικρών συντελεστών διάχυσης των μακρομορίων, μικρών σωματιδίων κολλοειδών και γαλακτωμάτων (Ξιάρχος, 2006). Ουσιαστικά, η οσμωτική πίεση αυξάνεται αφού μεγαλώνει το πάχος του στρώματος και έτσι μικραίνει η κινητήρια δύναμη και άρα η ροή διαμέσου της μεμβράνης (Geise *et al.*, 2010).



Σχήμα 4.11: Προφίλ πόλωσης συγκέντρωσης.
(Ξιάρχος, 2006)

4.4.1.1 Μοντέλα περιγραφής της πόλωσης συγκέντρωσης

Γενικότερα, η ροή του καθαρού νερού μέσω της μεμβράνης είναι απευθείας ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης σύμφωνα με τη σχέση:

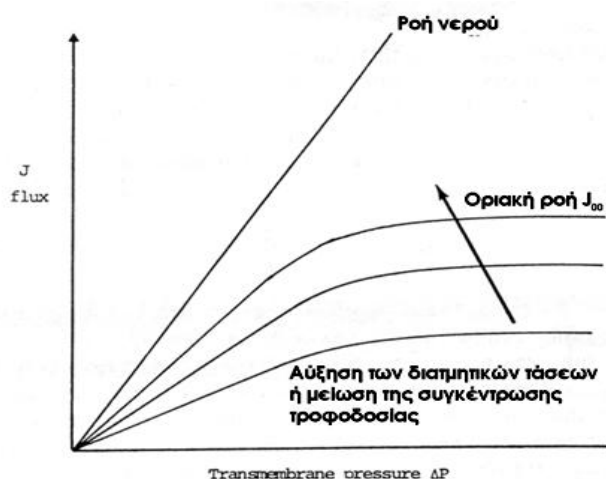
$$J = \frac{\Delta P}{n R_m}$$

Όπου:

R_m είναι η υδροδυναμική αντίσταση της μεμβράνης (σημείωση: αρκετές φορές αναφέρεται και η υδραυλική διαπερατότητα $LP=1/\eta R_m$).

Η υδροδυναμική αντίσταση R_m είναι μια σταθερά της μεμβράνης και δεν εξαρτάται από τη σύσταση τροφοδοσίας ή την εφαρμοζόμενη πίεση. Όταν όμως προστεθεί διαλυμένη ουσία στο νερό, η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική ιδίως στη μικροδιήθηση και στην υπερδιήθηση. Με την αύξηση της πίεσης η ροή αυξάνεται, αλλά ύστερα από την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης (ελάχιστης) πίεσης, η ροή δεν αυξάνεται άλλο με αύξηση της πίεσης (Σχήμα 4.12). Η μέγιστη αυτή ροή ονομάζεται οριακή ροή (*limitation flux*) J_∞ (Field, 1996).

Αυτό το φαινόμενο εξηγείται ως εξής: Τα μόρια του διαλύτη (νερού) διαπερνούν τη μεμβράνη, αλλά τα μεγαλύτερα μόρια της διαλυμένης ουσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Εξαιτίας του μεγέθους τους, ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διαχέονται από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κύριο σώμα του διαλύματος είναι σχετικά μικρός. Αυτές οι διαλυμένες ουσίες (κολλοειδούς φύσεως και μακρομόρια κυρίως για την υπερδιήθηση) γίνονται τόσο συμπυκνωμένες στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να σχηματιστεί ένα στρώμα gel και δρα ως ένα δευτερεύον στρώμα στη ροή δια μέσω της μεμβράνης. Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος στην επιφάνεια των μεμβρανών υπερδιήθησης παράγει μια οριακή ροή ή ένα πλατό ροής. Με τη δημιουργία αυτού του στρώματος, η αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης δεν αυξάνει την ροή, αλλά απλά αυξάνει το πάχος αυτού του στρώματος (Mulder,1995;Field,1996;Zydney,1996d).



Σχήμα 4.12: Οριακή ροή κατά τη διάρκεια της πόλωσης συγκέντρωσης και η γραμμική εξάρτηση της ροής με την εφαρμοζόμενη πίεση, απουσία του φαινομένου.

(Ξιάρχος, 2006)

4.4.2 Έμφραξη μεμβρανών (fouling)

Ένα πολύ περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών (*membrane fouling*). Το φαινόμενο του fouling παρουσιάζεται ως μια συνεχής πτώση της ροής περάσματος με το χρόνο. Με τον πιο αυστηρό ορισμό, η πτώση της ροής θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όταν όλες οι παράμετροι λειτουργίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η θερμοκρασία, και συγκέντρωση τροφοδοσίας, παραμένουν σταθερά (Madaeni et al., 1998). Επειδή οι

συνέπειες του φαινομένου είναι σημαντικές, την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου και τον περιορισμό των συνεπειών του.

4.4.2.1 Χαρακτηριστικά έμφραξης μεμβρανών (*membrane fouling*)

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

Έμφραξη μεμβρανών εμφανίζεται στις εξής περιπτώσεις:

- Λόγω υπέρβασης του γινομένου διαλυτότητας και επακόλουθης κατακάθισης (κατακρήμνισης), πάνω στη μεμβράνη, κάποιου αδιάλυτου άλατος (π.χ. δημιουργία στρώματος - κρούστας CaCO_3). Το φαινόμενο βρίσκεται σε άμεση σχέση με την πόλωση συγκέντρωσης και χαρακτηρίζεται ως *scaling* (*Peters et al., 2010; Fritzmann et al., 2007*).
- Λόγω χημικής αντίδρασης, όπως π.χ. κατά την επεξεργασία νερού, που περιέχει ιόντα σιδήρου, τα οποία σε εξάρτηση από το pH μπορούν να δημιουργήσουν στρώμα υδροξειδίου του σιδήρου.

- Λόγω προσρόφησης ορισμένων χαμηλού μοριακού βάρους ουσιών στην πολυμερή μεμβράνη, όπως π.χ. προσρόφηση φαινόλης ή προσρόφηση τασιενεργών (ή διεπιφανειακώς ενεργών) ουσιών (Μαρκόπουλος, 2002).
- Λόγω επικάθισης κολλοειδών και μακρομοριακών οργανικών ουσιών, που μπορεί να περιέχονται στο προς επεξεργασία νερό (Kimura et al., 2004).
- Λόγω της ύπαρξης βακτηρίων, στο προς επεξεργασία νερό, που μπορούν να μπλοκάρουν την επιφάνεια της μεμβράνης και αυτός είναι ο λόγος σε ορισμένες εφαρμογές, όπου παρατηρείται περιορισμός της χρήσης της τεχνολογίας μεμβρανών, με σκοπό την απομάκρυνση μικροοργανισμών από το νερό (Madaeni et al., 1998).

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

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

Σύμφωνα με την θεωρία το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης θα πρέπει να είναι αντιστρεπτό με τη μείωση της εφαρμοζόμενης πίεσης, την ελάττωση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας ή με αύξηση της εφαπτομενικής ταχύτητας ροής (*cross-flow velocity*) ή της τύρβης (*turbulence*). Εάν αυτό συμβαίνει η ελάττωση της ροής οφείλεται στην πόλωση συγκέντρωσης και όχι στην έμφραξη (*fouling*).

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

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

Συμβολή στην εκτίμηση της υδροφοβικότητας προσφέρει η μέθοδος της χρήσης διαφόρων τύπων επιφανειακά ενεργών ουσιών, οι οποίες διαφέρουν ως προς το

μοριακό βάρος και την υδροφιλικότητα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση μη ιοντικών τασιενεργών, όπου αποκλείονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και είναι δυνατή η προσέγγιση άλλων τύπων αλληλεπιδράσεων, όπως υδρόφιλες/υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον αυτή η προσέγγιση συμβάλλει στο χαρακτηρισμό των μεμβρανών όσον αφορά τη συνδυασμένη μελέτη συγκράτησης και έμφραξης (*fouling*), καθώς αυτά τα μόρια παρουσιάζουν διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης, έμφραξης και πόλωσης συγκέντρωσης (*Ξιάρχος, 2006*).

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

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

$$J = J_0 t^n$$

Όπου:

J = η πραγματική ροή

J₀ = η αρχική ροή και,

n = εκθέτης, ο οποίος είναι συνάρτηση της ταχύτητας εφαπτομενικής ροής. Αξιόπιστες τιμές της πτώσης ροής είναι απαραίτητες για μια διεργασία. Αυτές οι τιμές μπορεί να αποκτηθούν από πιλοτικά πειράματα.

4.4.2.2 Ουσίες που προκαλούν το φαινόμενο της έμφραξης μεμβράνης

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

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

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

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

Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων με τη χρήση μεμβρανών, ο σχηματισμός ενός στρώματος βιοφίλμ προκαλεί την ελάττωση της πυκνότητας ροής (*flux*) και οφείλεται στη συσσώρευση και ανάπτυξη των μικροοργανισμών στην επιφάνεια της

μεμβράνης. Επίσης, μη βιολογικές ουσίες μπορεί να προκαλέσουν το σχηματισμό του βιοφίλμ, δρώντας ως θρεπτικά υποστρώματα. Τα μη επεξεργασμένα ύδατα περιέχουν μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, μύκητες, άλγη, ιούς και ανώτερους οργανισμούς, τα πρωτόζωα (*Fritzmann et al., 2007*). Η προσκόλληση των μικροοργανισμών οφείλεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις, δυνάμεις van der Waals, ιονικές δυνάμεις, δεσμούς υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, μεταξύ των μικροοργανισμών και της επιφάνειας της μεμβράνης (*Gorey et al., 2009*). Οι τελευταίες αποτελούν και τον κύριο μηχανισμό για την προσκόλληση των βακτηρίων στις μεμβράνες και εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία. Τα περισσότερα μικροβιακά κύτταρα έχουν αρνητικό επιφανειακό φορτίο το οποίο είναι δυνατόν να μεταβληθεί σε μέγεθος ανάλογα με τον τύπο των μικροοργανισμών, τις συνθήκες ανάπτυξης, το pH, την παρουσία και τη συγκέντρωση ανόργανων ουσιών. Όσο μεγαλύτερη είναι η φορτισμένη επιφάνεια, τόσο χαμηλότερη αναμένεται να είναι η υδροφοβικότητα, η οποία μπορεί να συνδέεται με αλληλεπιδράσεις των μικροβιακών κυττάρων με άλλα κύτταρα (κροκίδωση), με υγρά και στερεά (προσκόλληση) ή με αέρια (επίπλευση) (*Madaeni et al., 1998*).

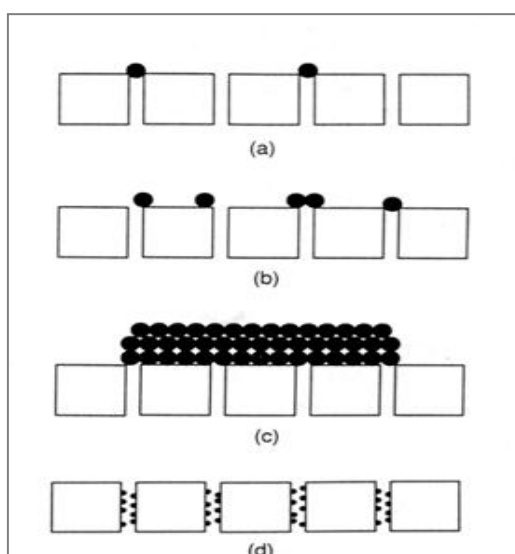
Σε ένα μεγάλο αριθμό μελετών αναφέρεται ότι η φυσική οργανική ύλη (*natural organic matter-NOM*), συγκροτούμενη από μια ποικιλία μη βιοδιασπάσιμων οργανικών ενώσεων όπως είναι οι χουμικές ουσίες (*humic substances*), είναι το κύριο συστατικό που περιέχουν τα φυσικά ύδατα και που μπορεί να προκαλέσει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

4.4.2.3 Μηχανισμοί έμφραξης (*fouling*) των μεμβρανών

Το φαινόμενο της έμφραξης (*fouling*) μπορεί να διακριθεί σε επιφανειακό (*surface fouling*) και μπλοκάρισμα των πόρων. Η επιφανειακή έμφραξη προκαλείται από την προσρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης (*Geise et al., 2010*). Διακρίνονται διάφοροι τρόποι μπλοκαρίσματος των πόρων (Σχήμα 4.13), οι οποίοι

είναι συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος στερεού/διαλυμένης ουσίας σε σχέση με την κατανομή πόρων της μεμβράνης (*Field et al., 1996*):

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



Σχήμα 4.13: Μηχανισμοί έμφραξης (fouling) των μεμβρανών

(α) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, (β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, (γ) σχηματισμός στρώματος “cake”, (δ) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων.

(Ξιάρχος, 2006)

4.4.3 Σύγκριση φαινομένων πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης (fouling) μεμβρανών

Η πόλωση της συγκέντρωσης θεωρείται επίσης ως το πρώτο βήμα προς την έμφραξη (*fouling*), δηλαδή την απόθεση των συστατικών στην επιφάνεια ή ακόμα και ανάμεσα στους πόρους μιας συνθετικής μεμβράνης. Ένα συστατικό που συσσωρεύεται πλησίον του τοιχώματος της μεμβράνης αλλά βρίσκεται ακόμα στο διάλυμα, συμβάλει στο φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης. Όταν το συστατικό αφήνει τη ρευστή φάση και προσροφάται ή συσσωρεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης, τότε συμβάλει στην έμφραξή της. Παρόλα αυτά η ΠΣ δεν αποτελεί

προϋπόθεση για την εμφάνιση του “fouling”, για το οποίο ένα πρώτο βήμα προσρόφησης θα ήταν αρκετό (Field et al.,1996; Γκέκας 2000).

Και τα δύο περιοριστικά φαινόμενα διαφοροποιούν τη συμπεριφορά της μεμβράνης σχετικά με τη ροή διηθήματος (*flux*) και τους συντελεστές συγκράτησης / απόρριψης (*retention*) των συστατικών. Και τα δύο επίσης επαυξάνονται από την αύξηση της δρώσας δύναμης (*transmembrane pressure*). Η διαφορά είναι ότι οι επιδράσεις της πόλωσης συγκέντρωσης είναι αντιστρεπτές, ενώ το *fouling* ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και τη χημική φύση των συστατικών και του υλικού της μεμβράνης, μπορεί να είναι μη αντιστρεπτό (Γκέκας, 2000).

Μια άλλη διαφορά είναι στη συμπεριφορά συγκράτησης. Στην περίπτωση του φαινομένου *CP*, μόνο η συγκράτηση του συστατικού σε μια μεμβράνη με “διαρροή” μειώνεται λόγω της εμφάνισης δευτερογενών δρωσών δυνάμεων διαφόρων συγκεντρώσεων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στην περίπτωση του *fouling*, λόγω του φραξίματος των πόρων η συγκράτηση έχει την τάση να αυξάνεται (Γκέκας, 2000).

4.4.4 Τρόποι αντιμετώπισης των φαινομένων πόλωσης συγκέντρωσης και έμφραξης (fouling) των μεμβρανών

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

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

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

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

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

4.4.4.1 Τεχνικές ελέγχου του φαινομένου της έμφραξης (*fouling*) των μεμβρανών

Η συσσώρευση και απόθεση σωματιδίων πάνω και μέσα στις μεμβράνες είναι κοινό πρόβλημα για όλες τις διεργασίες μεμβρανών, όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικά, και η εφαρμογή τεχνικών για την αντιμετώπιση του φαινομένου είναι υψηλής σημαντικότητας.

Αρχικά, μπορεί να γίνει προ-κατεργασία του ρεύματος τροφοδοσίας με φίλτρα, η οποία μπορεί να μειώσει την πυκνότητα των σωματιδίων και επομένως την έμφραξη της μεμβράνης (*Madaeni et al.*, 2001). Για τις σπειροειδείς μεμβράνες πρέπει να απομακρύνονται σωματίδια άνω των 20 με 50μm, ενώ οι κοίλες ίνες πρέπει να καθαριστούν από οτιδήποτε μέχρι 5μm μέγεθος. Επίσης, χρειάζεται τακτικός

καθαρισμός, ελέγχοντας τις συνθήκες λειτουργίας. Ο καθαρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με αντιστροφή της ροής (*backpulsing*), με αύξηση της διάτμησης στην επιφάνεια της μεμβράνης ή μέσω ακτινοβολίας UV (*Geise et al., 2010*). Αν η μεμβράνη έχει διαπερατό μηχανικό υπόστρωμα και από τις δύο όψεις, τότε μπορεί να γίνει πιο εύκολα καθαρισμός απλώς αντιστρέφοντας τη ροή. Όλες οι μεμβράνες απαιτούν καθαρισμό της τροφοδοσίας, ώστε να απομακρυνθούν στερεά σωματίδια που μπορεί να έχουν μέχρι πάρα πολύ μικρές διαστάσεις. Ιδίως οι μεμβράνες που χρησιμεύουν στο διαχωρισμό υγρών χρειάζονται τακτικό, ακόμη και καθημερινό καθαρισμό. Αυτός γίνεται επί τόπου με αντιστροφή της ροής, με αποσύνδεση από το κύκλωμα παραγωγής και σύνδεση στο κύκλωμα καθαρισμού. Συνέπεια αυτού είναι η ανάκτηση της διαπερατότητας της μεμβράνης και η αύξηση της ροής. Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι η εφαρμογή δύο συνεχόμενων καθαρισμών, με αντιστροφή της ροής, διατηρώντας σταθερές τις λειτουργικές παραμέτρους, οδηγεί σε αποφυγή του φαινομένου του *fouling* (*Crozes et al., 1997*). Οι μεμβράνες καταστρέφονται εύκολα, από τους εξής παράγοντες (*Ράπτης, 2009*):

- χημικά, από συστατικά της τροφοδοσίας,
- μηχανικά, κατά τον καθαρισμό και,
- λόγω υψηλών θερμοκρασιών.

Παρόλα αυτά, το φαινόμενο του *fouling* δεν μπορεί να αποφευχθεί ολοκληρωτικά μέσω φυσικών μεθόδων καθαρισμού, όπως είναι η αντιστροφή της ροής, εξαιτίας της ενίσχυσης της αντίστασης της μεμβράνης, κατά τη διαδικασία της φίλτρανσης, για μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας και σε αυτήν την περίπτωση η έμφραξη της μεμβράνης αναφέρεται ως μια φυσική μη αντιστρεπτή διαδικασία. Η διαχείριση της μη αντιστρεπτής έμφραξης της μεμβράνης είναι σημαντική για την ελάττωση του κόστους λειτουργίας σε μια διεργασία μεμβρανών, επειδή το *fouling* αναπτύσσεται ακόμα και αν ένας ελάχιστος αποδοτικός φυσικός καθαρισμός λαμβάνει χώρα. Για το λόγο αυτό απαιτείται η αύξηση της δια-μεμβρανιακής πίεσης, ώστε να αποκτηθεί η επιθυμητή πυκνότητα ροής. Όταν η πίεση φθάσει στη μέγιστη τιμή, που εξαρτάται από τη μηχανική αντοχή της μεμβράνης, η μη αντιστρεπτή έμφραξη της μεμβράνης είναι δυνατόν να εξαλειφθεί μόνο την αναγέννηση της μεμβράνης, η οποία επιτυγχάνεται με χημικό καθαρισμό (*Crozes et al., 1997*). Ωστόσο, ο χημικός καθαρισμός μιας μεμβράνης θα πρέπει να περιορίζεται στην ελάχιστη συχνότητα επειδή ο επαναλαμβανόμενος καθαρισμός μπορεί να βραχύνει τη διάρκεια ζωής της

μεμβράνης και η απόρριψη των χημικών αντιδραστηρίων, που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό, ενέχει επιπρόσθετο πρόβλημα (Yamamura et al., 2007; Kimura et al., 2004; Crozes et al., 1997).

Ακολουθεί μια αναφορά για το χημικό καθαρισμό των μεμβρανών και την αποτελεσματικότητά του στο φαινόμενο της έμφραξης (*fouling*) αυτών.

4.4.4.2 Χημικός καθαρισμός των μεμβρανών

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

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

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

Ο μηχανισμός για το χημικό καθαρισμό είναι αρχικά η ηλεκτροστατική απώθηση, ενώ η μεμβράνη και το *foulant* αλληλεπιδρούν κυρίως λόγω υδροφοβικής έλξης. Η κατανόηση των χημικών ιδιοτήτων των *foulants* διευκολύνεται από την επιλογή των

χημικών-καθαριστικών, εφόσον τα αποτελέσματα αυτών είναι πλήρως κατανοητά. Στην περίπτωση της επεξεργασίας πόσιμου νερού, η έμφραξη της μεμβράνης αυξάνεται, εξαιτίας της ύπαρξης ουσιών με υψηλά μοριακά βάρη και αναλογίες φορτίων, της παρουσίας δισθενών κατιόντων του νερού και της υδροφοβικότητας της μεμβράνης. Οι δυνάμεις έλξης καταστέλλονται και κατά συνέπεια αυξάνεται η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού, μέσω της ενίσχυσης του ηλεκτροστατικού δυναμικού του καθαριστικού μέσου, που σχετίζεται με την πυκνότητα φορτίου, την πόλωση και το pH.

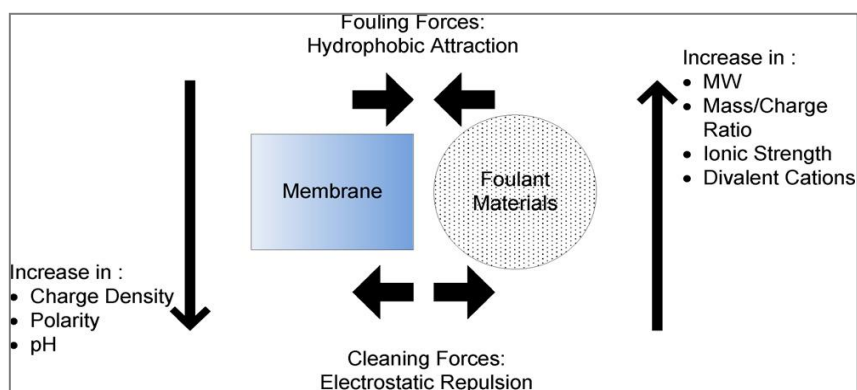
Ο καθαρισμός εφαρμόζεται μέσω μιας χημικά ενισχυμένης αντιστροφής της ροής (CEB-*chemically enhanced backflush*) ή γίνεται επί τόπου καθαρισμός (CIP). Η πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση της διαπερατότητας της μεμβράνης (συχνά αναφέρεται και ως καθαρισμός “συντήρησης”), με σκοπό την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

Μια δεδομένη διαδοχή καθαριστικών μέσων επηρεάζει το βαθμό ανάκτησης της διαπερατότητας των μεμβρανών. Μελέτες αποδεικνύουν ότι ένα αλκαλικό καθαριστικό ακολουθούμενο από ένα όξινο είναι περισσότερο αποτελεσματικό από την αντιστροφή της ροής για μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία επιφανειακών υδάτων. Ωστόσο, μια ακολουθία όξινου-αλκαλικού καθαριστικού εφαρμόζεται κυρίως σε υπόγεια ύδατα, αφού η όξινη ουσία απομακρύνει τα ανόργανα συστατικά όπως τα οξείδια μετάλλων και ανθρακικά άλατα, τα οποία σχηματίζουν ιζήματα σε υψηλές τιμές pH. Η επιλογή της σειράς των καθαριστικών μέσων εξαρτάται από την αρχική τροφοδοσία νερού και τον τύπο της έμφραξης. Για παράδειγμα, για την απομάκρυνση της υδρόφοβης οργανικής ύλης προτιμάται μια αλκαλική ουσία να ακολουθείται από την όξινη, ενώ αν η έμφραξη οφείλεται σε

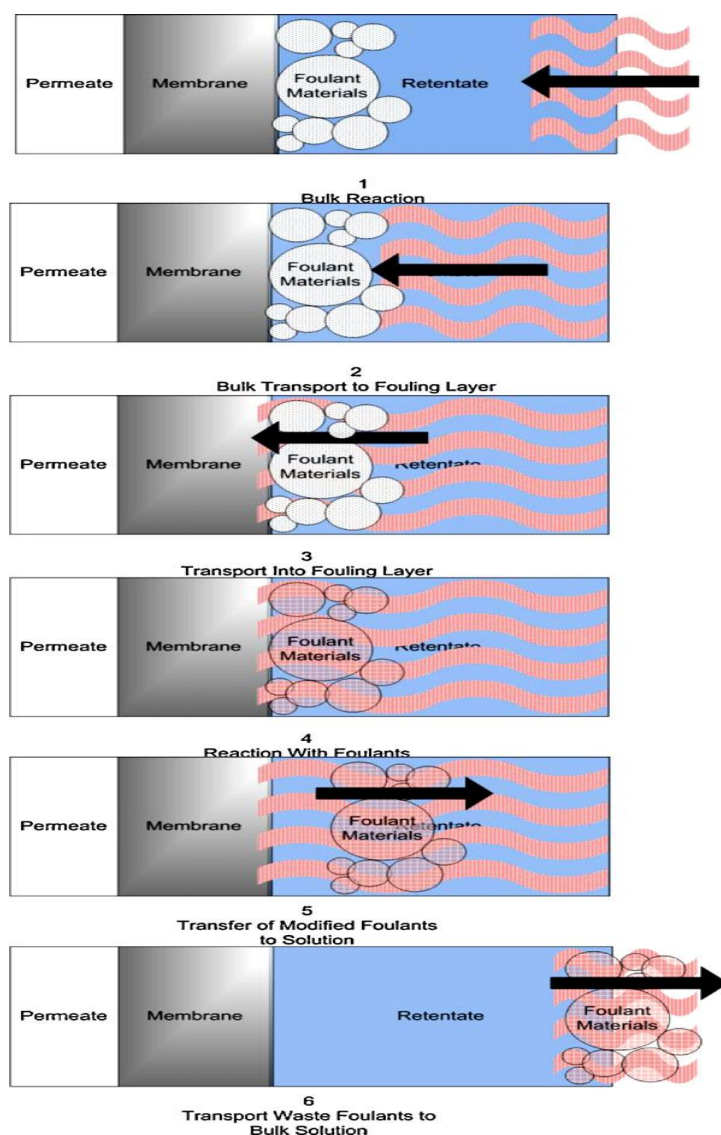
ανόργανες ουσίες σε ιζήματα υδροξειδίων των μετάλλων προτιμάται η σειρά όξινη-αλκαλική ουσία.

4.4.4.3 Καθαρισμός των μεμβρανών με διάφορα χημικά αντιδραστήρια

Η μεταφορά μάζας, που αποτελεί το δεύτερο στάδιο ενός χημικού καθαρισμού, θεωρείται βασικό εμπόδιο για την αποτελεσματικότητά του, αφού το χημικό δεν μπορεί να υπερνικήσει τις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης μεταξύ του *foulant* και της μεμβράνης. Στο Σχήμα 4.15 απεικονίζεται σχηματικά το ηλεκτροστατικό μοντέλο. Δεδομένου ότι στο ηλεκτροστατικό μοντέλο ισορροπίας, οι δυνάμεις που συγκρατούν το *foulant* πάνω στη μεμβράνη, εξασθενούν κατά τη διάρκεια του καθαρισμού, ώστε να επιτρέψουν τη φυσική του απομάκρυνση, σημαίνει ότι η επιλογή για το πιο κατάλληλο μέσο καθαρισμού εξαρτάται από τη φύση του *foulant*, π.χ. οργανική/ανόργανη ή όξινη βασική ουσία και το φορτίο του. Οι μηχανισμοί μεταφοράς, όπως έχουν αναφερθεί προηγούμενα απεικονίζονται με ένα απλό μοντέλο σταδίων, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.14: Σχηματικό μοντέλο σταδίων για τη μεταφορά ενός διαλύματος μέσω μεμβράνης.
(Porcelli et al.,2010)



Σχήμα 4.15: Ηλεκτροστατικό μοντέλο ισορροπίας για τον καθαρισμό μιας μεμβράνης.
(Porcelli et al.,2010)

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

- Καυστική σόδα (caustic soda)

Το διάλυμα καυστικής σόδας ή υδροξειδίου νατρίου (NaOH) εφαρμόζεται κυρίως σε τιμές pH 11-12 ή λιγότερο, εάν υπάρχει ζήτημα με τη χημική αντοχή της μεμβράνης. Το υδροξείδιο επιδρά στη διάλυση της όξινης οργανικής ύλης, με τη βοήθεια καρβοξυλικών και φαινολικών λειτουργικών ομάδων και προωθεί τη διαίρεση πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών σε μικρότερους σακχαρίτες και αμίδια. Επίσης, διασπά μόρια της φυσικής οργανικής ύλης (NOM) και προσροφά το

μεγαλύτερο μέρος οργανικών ουσιών (Kimura *et al.*, 2004), επιτρέποντας τη μεταφορά μάζας του μέσου καθαρισμού στην επιφάνεια της μεμβράνης και είναι αποτελεσματικό για την απομάκρυνση κολλοειδών και πυριτικών αλάτων, όταν οι επιδράσεις του φορτίου και η ιοντική ισχύς αυξάνουν τη διαλυτότητα και την ηλεκτροστατική απόθεση. Η ανάκτηση της διαπερατότητας τείνει να αυξάνει με τη συγκέντρωση υδροξειδίου νατρίου και ποικίλει για διαφορετικά *foulants* και υλικά μεμβράνης.

- Οξειδωτικά

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

- Οξέα

Ο καθαρισμός με χρήση οξέων αποσκοπεί στην απομάκρυνση πολυδυναμικών κατιονικών ουσιών όπως αλάτων και υδροξειδίων μετάλλων. Οξέα μετάλλων κατά κύριο λόγο το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το θειικό οξύ (H_2SO_4) χρησιμοποιούνται συνήθως εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους και είναι αποτελεσματικά, τόσο για τον καθαρισμό με αντιστροφή της ροής (CEB), όσο και για τον επί τόπου καθαρισμό

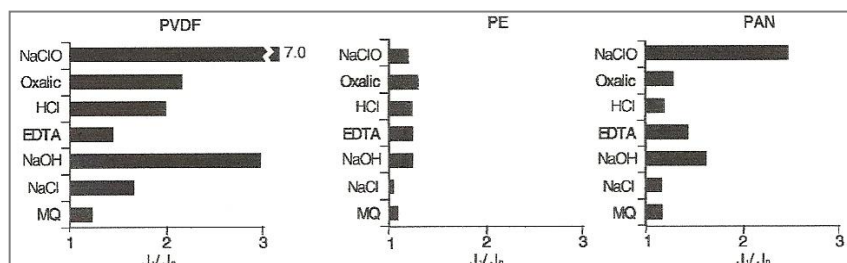
(CIP), σε τιμές του pH 1.0, για μεμβράνες PES (πολυαιθεροσουλφόνης) και PVDF (πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου). Οργανικά οξέα, όπως το κιτρικό και το οξαλικό οξύ είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στο συγκρότηση και μεταφορά των οργανο-μεταλλικών *foulants* από τη μεμβράνη στο κυρίως διάλυμα. Το κιτρικό οξύ σε συνδυασμό με το υποχλωριώδες νάτριο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο καθαριστικό για τις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης. Το κιτρικό οξύ δύναται να διασπάσει το σχηματισμό βιοφίλμ, με την απομάκρυνση μετάλλων από τα στρώματα των ουσιών που προκαλούν έμφραξη και με τη διάσπαση των ενζύμων που επιτρέπουν την εγκατάσταση των *foulants* στη μεμβράνη. Επιπρόσθετα, το φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ανόργανων ουσιών, αλλά δε δύναται να απομακρύνει στοιχειώδη θειικά και κολλοειδή πυριτικά άλατα και γενικά είναι λιγότερο αποτελεσματικά συγκριτικά με άλλα χημικά έναντι της φυσικής οργανικής ύλης. Η χρήση του συστήνεται για ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές, συνήθως για μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης από οξική κυτταρίνη, οι οποίες έχουν υποστεί έμφραξη με οξείδια μετάλλων. Γενικά, τα οξέα μπορούν να προσροφήσουν ένα μεγάλο ποσοστό μετάλλων, κυρίως σιδήρου και μαγγανίου, σε αντίθεση με τις αλκαλικές ουσίες, που δρουν κυρίως στην οργανική ύλη (Kimura *et al.*, 2004).

- Άλλα

Ουσίες όπως το EDTA (διαμινο-αιθυλενο-τετρα-ακετικό οξύ) συχνά αναμειγνύονται με διάφορα μέσα καθαρισμού, για να διασπάσουν ένζυμα, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ο επανασχηματισμός του βιοφίλμ. Τέτοιες ουσίες χρησιμοποιούνται συχνά σε μεμβράνες πολυπροπυλενίου και λειτουργούν σε θερμοκρασία πάνω από 45°C. Παρόλα αυτά, η χρήση τους για το πόσιμο νερό περιορίζεται εξαιτίας του κόστους τους και της νομοθεσίας για την κατηγορία αυτή των υδάτων. Επίσης, το EDTA χρησιμοποιείται για την προσρόφηση του αλουμινίου (Kimura *et al.*, 2004).

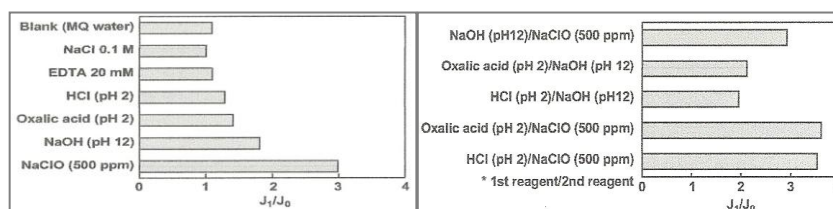
Στο Σχήμα 4.16 απεικονίζεται η επίδραση διαφόρων χημικών ουσιών στον καθαρισμό τριών τύπων μεμβρανών (Yamamura *et al.*, 2007). Στην περίπτωση των μεμβρανών PVDF και PAN, το χλωριούχο νάτριο (NaCl) και το EDTA δεν είναι αποτελεσματικά στον περιορισμό του φαινομένου της έμφραξης. Για τις ίδιες μεμβράνες το αλκαλικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) είναι περισσότερο αποδοτικό στην ανάκτηση της διαπερατότητας από τα όξινα διαλύματα, όπως είναι το

οξαλικό και το υδροχλωρικό οξύ. Στον καθαρισμό με το τελευταίο, προσροφώνται τόσο μέταλλα, όσο και οργανική ύλη από τις μεμβράνες PVDF. Σε αντίθεση, στην περίπτωση της μεμβράνης πολυαιθυλενίου (PE), ο βαθμός ανάκτησης της διαπερατότητας είναι συγκρίσιμος για όλα τα χημικά καθαριστικά που χρησιμοποιούνται (όξινα, αλκαλικά και οξειδωτικά αντιδραστήρια).



Σχήμα 4.16: Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών
(J_0 : η πυκνότητα ροής του νερού πριν τον καθαρισμό
 J_1 : η πυκνότητα ροής του νερού μετά τον καθαρισμό).
(Yamamura et al., 2007)

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



Σχήμα 4.17: Αποτελεσματικότητα του χημικού καθαρισμού των μεμβρανών με χρήση ενός χημικού και με συνδυασμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων
(J_0 : η πυκνότητα ροής του νερού πριν τον καθαρισμό
 J_1 : η πυκνότητα ροής του νερού μετά τον καθαρισμό).

(Kimura et al., 2004)

4.4.5 Ο ρόλος των EPS στην έμφραξη των μεμβρανών

4.4.5.1 Εισαγωγή – Η μέθοδος MBR

Η χρήση συστημάτων βιο-αντιδραστήρων μεμβρανών (*MBR-membrane bioreactor*), με σκοπό τη βιοδιάσπαση της ενεργού ιλύος υγρών αποβλήτων σε συνδυασμό με κάποια τεχνολογία διαχωρισμού με μεμβράνες, αποτελεί αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημόνων τα τελευταία χρόνια. Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου ως νέα τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων και σε αντικατάσταση των δεξαμενών τελικής καθίζησης είναι η παραγωγή υψηλούς ποιότητας τελικού προϊόντος, η λιγότερη παραγωγή λάσπης και η ψηλότερη συγκέντρωση βιομάζας (Wang *et al.*, 2009). Παρόλα αυτά η ευρεία εφαρμογή τέτοιων συστημάτων απαιτεί καλύτερο έλεγχο του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών, αφού η απομάκρυνση των ουσιών που προκαλούν έμφραξη (*foulants*) επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας αερισμού με φυσικό ή χημικό καθαρισμό (Ye *et al.*, 2005). Η έμφραξη των μεμβρανών είναι αναπόφευκτη, εξαιτίας της σύστασης της βιολογικής τροφοδοσίας. Επιπλέον, το φαινόμενο μειώνει την απόδοση του διηθήματος και αυξάνει τις επενδύσεις και τα λειτουργικά κόστη, εξαιτίας των μεγαλύτερων απαιτήσεων σε ενέργεια και της αύξησης της συχνότητας καθαρισμού των μεμβρανών, ενώ μπορεί να περιοριστεί με λειτουργία του συστήματος υπό κατάλληλες λειτουργικές συνθήκες (Drews *et al.*, 2005). Κρίσιμη παράμετρος είναι η πυκνότητα ροής (*flux*) και η έκταση της έμφραξης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$R = \frac{\Delta p}{n(T) \cdot J}$$

Όπου: R= ο ρυθμός έμφραξης,

Δp = η δια-μεμβρανική πίεση,

J = η πυκνότητα ροής,

n = το δυναμικό ιξώδες,

T = η θερμοκρασία εξαρτώμενη από το ιξώδες.

Στην τεχνολογία μεμβρανών, η διαπερατότητα επηρεάζεται από τις ιδιότητες της μεμβράνης, όπως είναι το μέγεθος πόρου, το πορώδες, η υδροφοβικότητα, το επιφανειακό φορτίο και από τις συνθήκες της φίλτρανσης, όπως είναι η δια-μεμβρανική πίεση, η εφαπτομενική ταχύτητα/αερισμός και η γεωμετρία του

μοντέλου φίλτρανσης. Επιπρόσθετα, παράγοντες όπως τα χαρακτηριστικά της ιλύος, τα οποία εξαρτώνται από τις λειτουργικές συνθήκες των αντιδραστήρων MBR (υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT), χρόνος παραμονής στερεών (SRT), ηλικία λάσπης, ρυθμός φόρτωσης ιλύος) και οι ουσίες EPS έχουν αναμενόμενη επίδραση στην ενίσχυση του φαινομένου του *fouling* (Al-Halbouni et al., 2007).

4.4.5.2 Ορισμός EPS

Κύρια αιτία για το φαινόμενο της έμφραξης σε βιο-αντιδραστήρες μεμβρανών, θεωρείται η ύπαρξη των λεγόμενων EPS (*extracellular polymeric substances*) ουσιών ή εξωκυτταρικών πολυμερικών ουσιών, σε δεσμευμένη ή διαλυτή/κολλοειδή μορφή. Αρκετοί παράγοντες, όπως ο τύπος και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού (MLSS), η μηχανική πίεση και η φάση της μικροβιακής ανάπτυξης καθορίζουν τη συγκέντρωση των EPS. Επίσης, μια ασυνεχής τροφοδοσία ή απώλεια παροχής οξυγόνου, κατά τη διάρκεια της διεργασίας είναι δυνατόν να προκαλέσουν μια αύξηση στο σχηματισμό των EPS (Drews et al., 2006). Άλλοι παράγοντες, όπως ο χρόνος παραμονής στερεών (SRT) επηρεάζουν τη συγκέντρωση των EPS σε σύστημα βιο-αντιδραστήρα και μάλιστα αυξημένη τιμή του SRT προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των ουσιών (Al-Halbouni et al., 2007).

Οι ουσίες EPS απαρτίζονται από πολυσακχαρίτες (PS), λιπίδια και από οργανικές ουσίες, όπως είναι οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα και οι χουμικές ουσίες, που προέρχονται από τη λύση κυττάρων, το μεταβολισμό μικροβίων ή βρίσκονται ήδη στο διάλυμα. Παρόλα αυτά οι ουσίες EPS δεν έχουν καθορισμένη σύσταση και δύο δείγματα αυτών με παρόμοια συγκέντρωση μπορούν να εκδηλώσουν διαφορετική συμπεριφορά. Στη μελέτη του Wang et al. (2009), αναφέρεται ότι το σύνολο των υδατανθράκων και πρωτεϊνών, που περιέχονται στις ουσίες EPS αποτελούν το 18-27% αυτών. Η γνώση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ουσιών EPS και της επιφάνειας των μεμβρανών, καθώς και οι συνθήκες ύπαρξής τους, είναι ανεπαρκείς και αποτελούν αντικείμενο συνεχούς έρευνας (Wang et al., 2009). Αυτό οφείλεται κύρια σε τρεις λόγους:

1. στην πολυπλοκότητα των συστατικών των ουσιών EPS και των μηχανισμών έμφραξης των μεμβρανών από αυτά,

2. στην εφαρμογή εργαστηριακών κλίμακας πειραμάτων και στη συχνή χρήση συνθετικού νερού υγρών αποβλήτων,
3. οι περισσότερες των μελετών ήταν σύντομου χρόνου, με διάρκεια μερικών εβδομάδων.

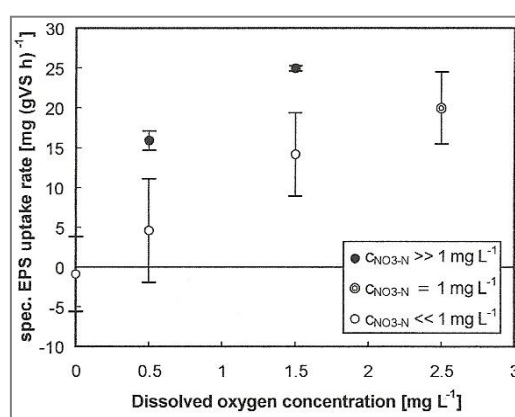
Επομένως, είναι κατανοητό ότι απαιτείται μια λεπτομερής έρευνα γύρω από τη συμπεριφορά των ουσιών EPS σε συστήματα MBR, την επίδρασή τους στο φαινόμενο της έμφραξης και τον έλεγχο της συγκέντρωσής τους, τόσο σε πιλοτικής κλίμακας, όσο και σε πραγματικούς αντιδραστήρες, για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να είναι σαφής ο ρόλος των EPS σε πραγματικές εφαρμογές συστημάτων MBR.

4.4.5.3 Ρόλος των EPS

Στη μελέτη του *Drews et al.(2006)*, αναφέρεται ότι υψηλές συγκεντρώσεις δεσμευμένων ουσιών EPS έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, ενώ όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυτών/κολλοειδών ουσιών EPS μειώνεται η ικανότητα φίλτρανσης. Ιδιαίτερα, οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες και τα οργανικά κολλοειδή φράσσουν ισχυρά τις μεμβράνες, ενώ οι χουμικές ενώσεις και μικρού μοριακού βάρους ουσίες περνούν μέσα από αυτές και δεν ευθύνονται για το φαινόμενο του *fouling* (*Drews et al.,2005*). Ο ρόλος των πολυσακχαριτών στην έμφραξη των μεμβρανών είναι σημαντικός, εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσής τους στις ουσίες EPS και του υψηλού μοριακού τους βάρους, με αποτέλεσμα να φράσσουν τους πόρους των μεμβρανών και να σχηματίζουν κολλώδεις πηκτές ουσίες (*hydrogels*) στην επιφάνεια των μεμβρανών (*Ye et al., 2005;Wang et al.,2009*). Διακυμάνσεις στα επίπεδα διαλυμένου οξυγόνου και νιτρικών αλάτων φαίνεται να επιδρούν στο ρυθμό απορρόφησης των ουσιών EPS και επομένως στη συγκέντρωσή τους. Έτσι, μια συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου κάτω από 1mg L^{-1} δίνει υψηλές συγκεντρώσεις EPS με αποτέλεσμα να ενισχύεται το φαινόμενο του *fouling*, ενώ αυξημένη συγκέντρωση νιτρικών οδηγεί σε υποβάθμιση της συγκέντρωσης EPS, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.18, όπου οι ράβδοι παριστάνουν την έκταση των ρυθμών απορρόφησης που προκύπτουν από την αλλαγή της συγκέντρωσης των EPS ανά 24 ώρες εφαρμογής, για κάθε συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Ωστόσο, η αύξηση της συγκέντρωσης διαλυμένων ουσιών EPS δεν αποδίδει απαραίτητα αυξημένη έμφραξη. Επίσης, η συγκέντρωση διαλυτών ουσιών

EPS αυξάνει με το ρυθμό φόρτωσης της λάσπης (αναλογία F/M) και μειώνεται με την ηλικία της λάσπης.

Η ικανότητα φίλτρανσης επηρεάζεται όχι μόνο από την ποσότητα των EPS, αλλά και από την τμηματική διανομή των ουσιών αυτών μέσα στο βιοφίλμ. Συγκεκριμένα, η ποσότητα των πολυσακχαριτών που προκύπτει από το αερόβιο βιοφίλμ είναι μεγαλύτερη από το αντίστοιχο αναερόβιο, παρά τη μικρή αύξηση της δια-μεμβριανικής πίεσης στον αερόβιο βιο-αντιδραστήρα. Από αυτό εξάγεται το συμπέρασμα ότι μια περισσότερο ομοιόμορφη εξάπλωση των πολυσακχαριτών, μικρού πορώδους, προκαλεί μεγαλύτερη απώλεια της ικανότητας φίλτρανσης.



Σχήμα 4.18: Ρυθμός απορρόφησης ουσιών EPS ως παράγοντας του διαλυμένου οξυγόνου και της συγκέντρωσης νιτρικών αλάτων.

(Drews et al.,2005)

Στη μελέτη του Ye et al.(2005), χρησιμοποιήθηκε άλας αλγινικού οξέος (*alginate*) ως ουσία που προκαλεί έμφραξη μεμβράνης, για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της έμφραξης από ουσίες EPS σε ένα σύστημα λειτουργίας ενός βιο-αντιδραστήρα (MBR). Το *alginate* είναι ένα γραμμικό συμπολυμερές και αποτελεί το βασικότερο μικροβιακό πολυσακχαρίτη. Κατά τη διάρκεια της φίλτρανσης παρατηρείται μια μικρή αύξηση της δια-μεμβριανικής πίεσης, εξαιτίας της προσρόφησης και απόθεσης μικρής ποσότητας από το *alginate* στη μεμβράνη, αλλά και εξαιτίας της αύξησης της αντίστασης σχηματισμού στρώματος “cake”. Λόγω της εσωτερικής έμφραξης που παρατηρείται (στένωση των πόρων), η ροή αυξάνεται για να διατηρηθεί η μέση καθορισμένη πυκνότητα ροής του διηθήματος. Όταν ξεπεραστεί η τιμή της τελευταίας, ο ρυθμός έμφραξης αυξάνεται ραγδαία, προκαλώντας την ταχεία πτώση μεταφοράς του *alginate*. Συμπερασματικά, μπορεί να

εκτιμηθεί ότι το φαινόμενο του *fouling*, σχετίζεται περισσότερο με το χρόνο φίλτρανσης και την υδροδυναμική, παρά με τη δια-μεμβρανική πίεση (TMP), αφού σε ένα σύστημα MBR, η ανάκτηση της ροής, κατά τη διάρκεια του καθαρισμού καθορίζεται απευθείας από τη μη αντιστρεπτότητα του στρώματος “cake”.

Είναι σημαντικό ότι οι ουσίες EPS έχουν ισχυρή επίδραση στο βαθμό έμφραξης των μεμβρανών σε ένα σύστημα MBR (Wang *et al.*, 2009). Σε αυτή την περίπτωση οι κύριοι μηχανισμοί που προκαλούν το φαινόμενο του *fouling* είναι η εναπόθεση, η συσσώρευση και η σταθεροποίηση των ουσιών EPS πάνω στην επιφάνεια των μεμβρανών και/ή η μείωση της διαπερατότητας, εξαιτίας του γεμίσματος των κενών πόρων. Αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών EPS παρατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από μια αύξηση της παραγωγής διαλυτών οργανικών ουσιών, τόσο κατά τη μετατόπιση των μικροοργανισμών σε χαμηλές θερμοκρασίες, όσο και εξαιτίας κινητικών μηχανισμών.

Παρόλα αυτά, δεν είναι ακόμα αποδεδειγμένο, εάν οι παράμετροι που έχουν αναφερθεί παραπάνω επιδρούν καταλυτικά στη διαπερατότητα των μεμβρανών, σε πραγματική εφαρμογή. Οι ουσίες EPS μπορεί να επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση των μεμβρανών, αλλά για μια περισσότερο αξιόπιστη περιγραφή του φαινομένου της έμφραξής τους, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη κάποιοι επιπλέον παράγοντες, όπως η επίδραση μετάλλων, μέσων καθίζησης, φυσικοχημικών παραμέτρων του συστήματος, χαρακτηριστικά των μεμβρανών και εφαρμοζόμενα χημικά μέσα καθαρισμού (Al-Halbouni *et al.*, 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ

5.1 Απολύμανση

Η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό ευνοείται από ορισμένους παράγοντες, όπως είναι το ουδέτερο pH, η παρουσία φυσικής οργανικής ύλης, που είναι η τροφή τους, καθώς και η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών, όπως είναι το άζωτο και ο φώσφορος, τα οποία είναι απαραίτητα στη βιοσύνθεσή τους.

Απολύμανση (*disinfection*) είναι η επεξεργασία εκείνη του νερού που έχει ως σκοπό την καταστροφή ή την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που τυχόν περιέχει, ώστε να προστατευθεί η δημόσια υγεία. Γενικότερα ορίζεται ως η επεξεργασία εκείνη που έχει ως σκοπό τη διατήρηση των μικροοργανισμών ενός ανοικτού ή κλειστού δικτύου νερού σε επίπεδα που δεν επηρεάζουν τη διεργασία (*Sincero, 2003*). Πρέπει να σημειωθεί ότι αδρανοποίηση δε σημαίνει απαραίτητα θανάτωση, αλλά μπορεί να σημαίνει παρεμπόδιση της ανάπτυξης ή της δυνατότητας αναπαραγωγής (*Τσώνης, 2004*). Είναι ουσιώδες να διευκρινιστεί η διαφορά μεταξύ της αποστείρωσης (*sterilization*), η οποία σημαίνει πλήρη καταστροφή όλων των μικροοργανισμών και της απολύμανσης, η οποία χαρακτηρίζεται ως η εκλεκτική ελάττωση σε ανεκτά επίπεδα των μικροοργανισμών (*Di Zio et al. 2005; Μήτρακας, 2001*).

Η απολύμανση είναι απαραίτητη διαδικασία τόσο για το πόσιμο νερό και αποτελεί μέτρο προφύλαξης νερού που είναι ήδη ελεύθερο από παθογόνους μικροοργανισμούς, όσο και για τα αστικά λύματα και απόβλητα, που αποδίδονται σε υδάτινους χώρους (θάλασσα, λίμνες, ποταμούς και καλλιέργειες). Έχει αναφερθεί (*Madaeni et al., 1998*) ότι για την παραγωγή του πόσιμου νερού είναι αποδεκτή η παρουσία συγκεκριμένου τύπου και αριθμού βακτηρίων. Παρόλα αυτά, το μέσο που επιλέγεται για τη διεργασία της απολύμανσης, με σκοπό την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών εξαρτάται τόσο από τη φύση του μικροοργανισμού, όσο και από το επιθυμητό επίπεδο καθαρότητας του ύδατος.

Το πρόβλημα των επικίνδυνων παραπροϊόντων που μπορεί να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια της απολύμανσης ανέκυψε στα μέσα της δεκαετίας του 70. Έκτοτε αποτελεί ένα από τα πλέον συζητημένα και ερευνούμενα ζητήματα της βιομηχανίας

επεξεργασμένου νερού στον κόσμο, τοποθετώντας το γενικότερα σε νέες βάσεις (http://www.deyap.gr/environment/apolimansi_nerou.pdf).

5.1.1 Μέσα και μηχανισμοί απολύμανσης

Η απολύμανση επιτυγχάνεται με τη χρήση (Metcalf & Eddy, 2003; Μήτρακας, 2001):

- **χημικών αντιδραστηρίων**, τα οποία μπορούν να διαιρεθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα οξειδωτικά και στα μη οξειδωτικά απολυμαντικά. Τα **οξειδωτικά** απολυμαντικά περιλαμβάνουν μια σειρά από ενώσεις, με οξειδωτικό δυναμικό, όπως είναι το αέριο χλώριο, το υποχλωριώδες νάτριο, το διοξείδιο του χλωρίου, το βρώμιο, το ιώδιο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και το όζον. Στα **μη οξειδωτικά** απολυμαντικά ανήκουν οργανικές κυρίως ενώσεις, όπως είναι το μεθυλενοδιθειοκυάνιο και οι ισοθειαζολόνες,
- **φυσικών αντιδραστηρίων**, όπως είναι η θερμότητα, το φως και τα ηχητικά κύματα,
- **μηχανικών μέσων**, τα οποία αποσκοπούν στη μηχανική απομάκρυνση των μικροοργανισμών μαζί με την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (αποστειρωτική διήθηση, βιολογικά φίλτρα) και,
- **ακτινοβολίας**, όπως είναι η ηλεκτρομαγνητική, η ηχητική (*acoustic radiation*) και η σωματιδιακή (*particle radiation*). Το μεγάλο πλεονέκτημα της χρήσης υπεριώδους ακτινοβολίας είναι ότι δεν έχει παραγωγή παραπροϊόντων απολύμανσης. Το μειονέκτημα είναι ότι δεν υπάρχει προστασία στο δίκτυο.

Οι πέντε κύριοι μηχανισμοί που εξηγούν τη δράση των απολυμαντικών μέσων, είναι οι εξής (Metcalf & Eddy, 2003):

- 1) φθορά του κυτταρικού τοιχώματος,
- 2) μεταβολή της κυτταρικής διαπερατότητας,
- 3) μεταβολή της κολλοειδούς φύσης του πρωτοπλάσματος,
- 4) μεταβολή του DNA ή RNA των οργανισμών και
- 5) παρεμπόδιση της ενζυματικής δράσης.

Η αποτελεσματικότητα του εκάστοτε μηχανισμού απολύμανσης μετριέται ευρέως με ένα λογαριθμικό δείκτη απομάκρυνσης του παθογόνου μικροοργανισμού, (LRV), και δίνεται από τη σχέση (Bennett et al., 2008):

$$LRV = \log_{10} \left(C_{in} / C_{out} \right)$$

Όπου: C_{in} = η αρχική συγκέντρωση(τροφοδοσία) του παθογόνου μικροοργανισμού στο δείγμα

C_{out} = η συγκέντρωση του παθογόνου μικροοργανισμού μετά τη δράση του μηχανισμού απολύμανσης στο διήθημα

Έτσι, για ένα δοσμένο παθογόνο μικροοργανισμό, ο δείκτης LRV 2 αναφέρεται σε 99% απομάκρυνση, ενώ ο δείκτης LRV 4 αναφέρεται σε 99,99% απομάκρυνση αντίστοιχα.

5.1.2 Ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στην απολύμανση

Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί στο νερό μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις ομάδες κατά φθίνουσα σειρά ανθεκτικότητας (Bennett et al., 2008; Μήτρακας, 2001):

- I. σπόρια βακτηρίων,
- II. κύστεις πρωτόζωων,
- III. ιοί και,
- IV. φυτικά βακτήρια.

Η σχετική τους αντίσταση στην απολύμανση οφείλεται κυρίως σε διαφορές στην κυτταρική τους δομή. Η αντίσταση του τοιχώματος των σπορίων, οι κυτταροχημικές μεταβολές, όπως είναι η απώλεια κατιόντων και η αποθήκευση βασικών ιόντων, είναι οι πιθανοί λόγοι για την αυξημένη αντίσταση των σπορίων. Η υψηλή ανθεκτικότητα των εντερικών ιών σχετίζεται με την έλλειψη ενζύμων και άλλων ευαίσθητων συστημάτων σε αυτούς. Η αδρανοποίηση των ιών περιλαμβάνει κυρίως τη δομική μεταβολή των πρωτεϊνών τους. Αντίθετα, στα φυτικά βακτήρια συμβαίνει πολύ γρήγορα η καταστροφή των μεταβολικών συστημάτων τους, επειδή η αναπνοή γίνεται στην επιφάνεια του κυττάρου και πολλά ενεργά συστήματά τους βρίσκονται πολύ κοντά στο κυτταρικό τοίχωμα.

Στα απόβλητα, τα βακτήρια υπερτερούν σε αριθμό των ιών και άλλων παθογόνων μικροοργανισμών κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Για αυτόν κυρίως το λόγο, τα βακτήρια συμπεριλαμβάνονται τυπικά στους κανονισμούς της ποιότητας των νερών ως ο μόνος δείκτης μικροβιολογικής ποιότητας.

5.1.3 Διασφάλιση μικροβιολογικής ποιότητας υδάτων

Η διατήρηση της μικροβιολογικής ποιότητας του υδάτινου περιβάλλοντος είναι υψίστης σημασίας δεδομένων των κινδύνων που ενέχονται για τη δημόσια υγεία. Τα υδάτινα συστήματα (πόσιμο νερό, νερά αναψυχής) πρέπει να πληρούν ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά στο μικροβιολογικό φορτίο που φέρουν, ώστε να διασφαλίζεται η ανθρώπινη υγεία.

Η μικροβιολογική ποιότητα των υδάτων αξιολογείται με την ανίχνευση της κοπρανώδους μόλυνσης, με τον έλεγχο της παρουσίας και συγκέντρωσης συγκεκριμένων μικροοργανισμών - δεικτών. Τέτοιοι μικροοργανισμοί - δείκτες είναι τα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή, η *Escherichia coli* και οι *κοπρανώδεις στρεπτόκοκκοι*. Η παρουσία τους σχετίζεται άμεσα με κοπρανώδες υλικό ποικίλης προέλευσης, το οποίο μπορεί να αποτελέσει ουσιώδες υγειονομικό και περιβαλλοντικό πρόβλημα, λαμβάνοντας υπόψη ότι μπορεί να περιέχει παθογόνα βακτήρια, πρωτόζωα και ιούς. Η κοπρανώδης μόλυνση των υδάτων υποβαθμίζει την ποιότητά τους, θέτει σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία, είτε αφορά πόσιμο νερό, είτε νερό αναψυχής, ενώ παράλληλα έχει και σοβαρές οικονομικές προεκτάσεις. Η μόλυνση κάποιου υδάτινου συστήματος καθιστά άμεση και απαραίτητη την υπόδειξη μέτρων εξυγίανσης, τα οποία πρέπει να τεθούν σε εφαρμογή για την αντιμετώπιση του εκάστοτε προβλήματος.

5.2 Ικανότητα μεμβρανών για την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών

Η χρήση της τεχνολογίας των μεμβρανών για την επεξεργασία των υδάτων και κατά επέκταση την παραγωγή υψηλούς ποιότητας νερού αποτελεί σύγχρονη εναλλακτική μέθοδο έναντι των μεθόδων απολύμανσης που αναφέρθηκαν παραπάνω και οι οποίες δεν μπορούν να καλύψουν τις απαιτήσεις για βελτιωμένη ποιότητα υδάτων, εξαιτίας των μειονεκτημάτων κατά την εφαρμογή τους. Αυτό διότι πρέπει πάντα να γίνεται έλεγχος της πιθανότητας δημιουργίας παραπροϊόντων της απολύμανσης, τα οποία είναι συνήθως χημικές ουσίες που προέρχονται από χημικές αντιδράσεις της απολυμαντικής ουσίας με στοιχεία του νερού. Παραπροϊόντα της χλωρίωσης, χλωρο-οργανικές ενώσεις, κυρίως τα τριαλομεθάνια, τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση χλωρίου και της φυσικής οργανικής ύλης (*Bottino et*

al.,2008), έχουν ενοχοποιηθεί για επιπτώσεις στην υγεία του καταναλωτή εξαιτίας της υψηλής τοξικότητάς τους (Βενιέρη, 2009).

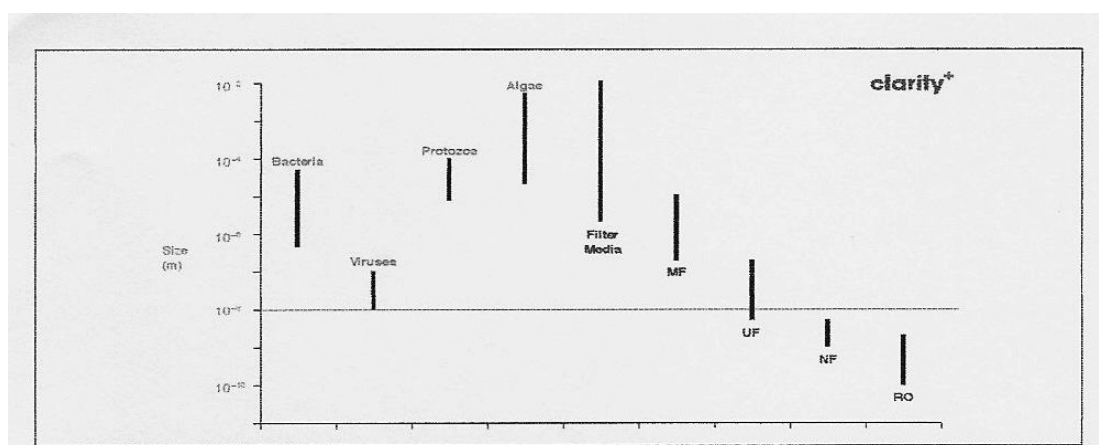
Η χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών για την απολύμανση υδάτων βασίζεται στη διήθηση του νερού υπό πίεση διαμέσου ειδικών μεμβρανών, οι οποίες κατακρατούν τους μικροοργανισμούς. Οι πόροι των μεμβρανών έχουν διάμετρο μικρότερη του μεγέθους των μικροοργανισμών (κάτω του 0.5μm) και επομένως κατά τη διέλευση του νερού, οι μικροοργανισμοί κατακρατούνται από αυτές. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η μικρή απόδοση και το γεγονός ότι δε συγκρατούνται οι μικροοργανισμοί με μέγεθος μικρότερο των πόρων της μεμβράνης, όπως είναι οι ιοί και οι διάφορες τοξίνες. Πάντως η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όλο και πιο συχνά ιδιαίτερα μετά τη βελτίωση της απόδοσης των ειδικών φίλτρων και μεμβρανών και επειδή παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση στην επεξεργασία υδάτων με υψηλά φορτία στερεών και παθογόνων μικροοργανισμών. Το επενδυτικό κόστος μπορεί να είναι μεγαλύτερο εξαιτίας των απαιτήσεων της εκάστοτε εγκατάστασης, αλλά το λειτουργικό κόστος είναι μικρότερο αφού οι μεμβράνες μπορούν να υποστούν καθαρισμό και να αυξηθεί η αντοχή τους έως και 10 έτη (Bennett et al., 2005).

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η ικανότητα απομάκρυνσης παθογόνων μικροοργανισμών από τις επιμέρους διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες, βάσει του μεγέθους των πόρων τους. Από το σχήμα φαίνεται ότι οι ιοί δεν μπορούν να απομακρυνθούν με τη μικροδιήθηση, ενώ οι μέθοδοι της υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνουν απομάκρυνση και των τεσσάρων ομάδων μικροοργανισμών. Η απομάκρυνση των ιών είναι περισσότερο αποτελεσματική με τη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης, που χαρακτηρίζονται από το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης ουσίας (*cut-off membranes*) (Bennett et al., 2008).

Η υπερδιήθηση, ως μέθοδος απολύμανσης του νερού, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών μεθόδων, αφού παράγεται νερό αμετάβλητης ποιότητας και δεν υπάρχει κίνδυνος επανεμφάνισης των βακτηρίων και τοξικότητας στο νερό. Είναι οικονομικά βιώσιμη μέθοδος, εξαιτίας του συνεχώς αυξανόμενου αριθμού κατασκευαστών μεμβρανών, της μείωσης του κόστους τους και της αύξησης των αναγκών και δυναμικοτήτων των εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού (Barbot et al., 2009). Έτσι, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα για την επεξεργασία διαφόρων τύπων υδάτων, με το 50% των εφαρμογών να αναφέρεται σε επιφανειακά

ύδατα (Arnal *et al.*, 2004). Παρόλα αυτά η εφαρμογή της υπερδιήθησης σε επιφανειακά ύδατα, με υψηλό οργανικό φορτίο, δε δρα αποτελεσματικά και απαιτείται η χρήση της σε συνδυασμό με συμβατικές μεθόδους, όπως η προσρόφηση, η κροκίδωση και η οξείδωση. Το οργανικό φορτίο είναι κατά κύριο λόγο υπεύθυνο και για το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών. Επίσης, οι μέθοδοι της υπερ- και μικρο-διήθησης μπορούν να συνδυαστούν με άλλες διεργασίες μεμβρανών, όπως η νανοδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση, με σκοπό την παραγωγή υψηλούς ποιότητας νερού, σύμφωνα με τη νομοθεσία (J.-M. Lainé *et al.*, 2000).

Η μέθοδος της μικροδιήθησης απομακρύνει αποτελεσματικά άλγη, πρωτόζωα (*Giardia*, *Cryptosporidium*) (Bottino *et al.*, 2008) και αρκετά είδη βακτηρίων (ο δείκτης LRV είναι μεταξύ 4 και 7, με χρήση μεμβράνης 0.1 μm).



Σχήμα 5.1: Δυνατότητα απομάκρυνσης παθογόνων μικροοργανισμών, βάσει των τυπικών μεγεθών τους από τις τυπικές μεθόδους διαχωρισμού με μεμβράνες.
(Bennett *et al.*, 2008)

5.2.1 Απομάκρυνση βακτηρίων με χρήση μεμβρανών

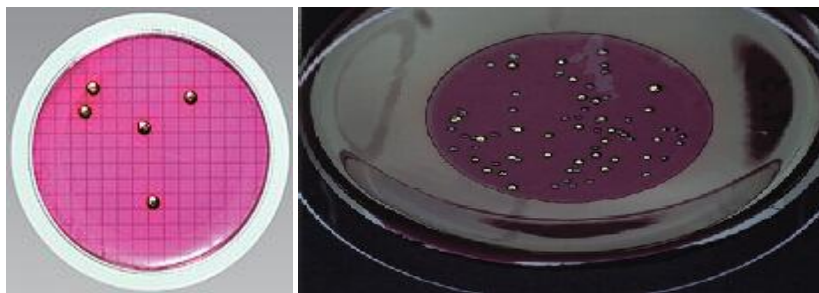
Ο συνήθης δείκτης που χρησιμοποιείται σε μελέτες που αφορούν στο πόσιμο νερό και γενικότερα στο υδάτινο περιβάλλον είναι η *Escherichia coli* (*E.coli*). Πρόκειται για ένα ευρέως διαδεδομένο μικροοργανισμό αφού είναι το κυρίαρχο δυνητικά αναερόβιο βακτήριο της ανθρώπινης εντερικής χλωρίδας. Είναι gram αρνητικός, οξειδάση αρνητικός μικροοργανισμός, μη σπορογόνο και αποτελεί μέλος της ομάδας των κολοβακτηριοειδών. Η *E.coli* είναι από τους οργανισμούς που έχουν ενοχοποιηθεί για πρόκληση υδατογενών λοιμώξεων, κυρίως από τους οροτύπους της

όπως είναι τα εντεροτοξινογόνα *ETEC*, τα εντεροπαθογόνα *EPEC*, τα εντεροδιεισδυτικά *EIEC* και πιο σπάνια τα αιμορραγικά στελέχη *O157:H* (Βενιέρη, 2009).

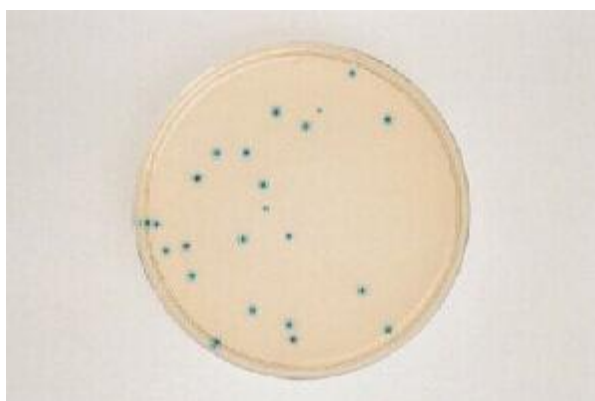
Σύμφωνα με διάφορες μελέτες που παρουσιάζονται από τον *Madaeni et al.*, (1998), η χρήση μεμβρανών οξικής κυτταρίνης επιτυγχάνει ολοκληρωτική απομάκρυνση της *E.coli* από το νερό και κατά συνέπεια το νερό που παράγεται είναι αποδεκτούς ποιότητας. Επίσης, μεγάλος αριθμός βακτηρίων είναι δυνατόν να απομακρυνθεί σε πιλοτική εγκατάσταση αντίστροφης ώσμωσης. Έχει αποδειχτεί ότι σε ρεύμα τροφοδοσίας νερού, που καταμετρήθηκε συνολικός αριθμός κολοβακτηριοειδών (*coliforms*) από 1500 έως 11.000 ανά ml, μετά τη φίλτράνσή του σε μονάδα αντίστροφης ώσμωσης μετρήθηκαν λιγότερα από 3 βακτήρια ανά 100ml.

Η αποτελεσματικότητα των μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) για την απομάκρυνση σωματιδίων και βακτηρίων, από επιφανειακά νερά είναι ιδιαίτερα σημαντική. Στη μελέτη του *Jacangelo et al.*(1989) το εισερχόμενο προς διήθηση δείγμα νερού περιέχει ετερότροφα βακτήρια (HPC) με αριθμό αποικιών (*colony forming units-cfu*) από 4×10^3 έως 4.5×10^3 ανά ml, ενώ το δείγμα μετά το πέρασμα από τη μεμβράνη περιέχει μόλις 5 αποικίες ανά ml. Στην ίδια μελέτη, ο αριθμός των ολικών κολοβακτηριοειδών στο προς διήθηση νερό είναι μεταξύ 2.2 και 4.9×10^2 αποικίες ανά 100ml και δεν ανιχνεύονται καθόλου μετά τη διήθηση. Το ίδιο παρατηρείται και σε πιλοτικές εγκαταστάσεις μεμβρανών υπερδιήθησης, τύπου κοίλων ινών, όπου οι περιεχόμενοι μικροοργανισμοί (κολοβακτηρίδια, κοπρανώδη κολοβακτηρίδια, κλωστηρίδια) απομακρύνονται τελείως από το αρχικό δείγμα, μετά τη διήθηση.

Τα ολικά κολοβακτηριοειδή (*total coliform bacteria*) περιλαμβάνουν όλα τα αερόβια και προαιρετικώς αναερόβια gram αρνητικά μη σπορογόνα βακτηρίδια και περιέχουν τα είδη *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* και *Enterobacter*. Τα κοπρανώδη κολοβακτηριοειδή (*Feacal coliform bacteria*) αποτελούν υποομάδα των ολικών κολοβακτηριοειδών και διαφέρουν από αυτά, εξαιτίας της ικανότητάς τους να αναπτύσσονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το συχνότερο μέλος είναι το *E.coli*, αλλά περιλαμβάνει και διάφορα είδη *Klebsiella* ή *Enterobacter*. Το *Clostridium perfringens* (κλωστηρίδιο) είναι ένα υποχρεωτικά αναερόβιο σπορογόνο βακτηρίδιο του εντέρου και αποτελεί καλό δείκτη κοπρανώδους ρύπανσης και προάγει την πιθανή ύπαρξη ζωντανών ωοκύστεων κρυπτοσποριδίου στο νερό, εξαιτίας της συγγενούς καμπύλης επιβίωσης αυτού με το κρυπτοσπορίδιο (Βενιέρη, 2009).



*Εικόνα 5.1: Αποικίες ολικών κολοβακτηριοειδών.
(Βενιέρη, 2009)*



*Εικόνα 5.2: Αποικίες Escherichia coli σε TBX medium.
(Βενιέρη, 2009)*

Σύμφωνα με τη μελέτη της A.Di Zio *et al.*(2005), η χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης οδηγεί στην ολική απομάκρυνση του μικροβιολογικού φορτίου. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακής κλίμακας συσκευή υπερδιήθησης, με ανόργανη μεμβράνη σωληνοειδούς διάταξης, για τη διήθηση φυσικών και συνθετικών επιφανειακών υδάτων και μετρήθηκε το μικροβιολογικό φορτίο (*total coliforms*, *fecal coliforms*) στα ρεύματα τροφοδοσίας, σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά Πρότυπα (*European Standards methods*) για το πόσιμο νερό. Τα αποτελέσματα μετά τη διήθηση δείχνουν ότι η ποιότητα του νερού που παράγεται είναι στην κλίμακα αναφοράς του πόσιμου νερού. Στα Σχήματα 5.2 και 5.3 παρουσιάζονται εκτενέστερα οι τιμές για τα ρεύματα τροφοδοσίας και το διήθημα. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στο ρεύμα του υπολείμματος η συγκέντρωση των μικροοργανισμών δεν είναι η αναμενόμενη. Μια εξήγηση είναι η αύξηση του φαινομένου της έμφραξης (*fouling*) της μεμβράνης, εξαιτίας του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ του ασβεστίου και της οργανικής ύλης.

Parameter	Aterno River	Synthetic water	EU Standards for drinking water
Turbidity	26.7	—	10
pH	7.2	6.1	6.5–8.5
Electrical conductivity at 20°C	454	574	400
Fixed residue at 180°	275	300	max. 1500
Hardness	21.8	22	15
Total nitrogen (TKN)	1.1	—	1
COD	16.9	—	5
BOD ₅	7.5	—	—
Total coliforms	5.1×10 ²	4.2×10 ³	0
Fecal coliforms	4.0×10 ²	8.9×10 ²	0

Σχήμα 5.2: Χαρακτηριστικά ρευμάτων τροφοδοσίας.

(Di Zio et al.,2005)

Parameters	Aterno River water		Synthetic water	
	Permeate	Retentate	Permeate	Retentate
Turbidity, mg/L SiO ₂	0	0.66	—	—
pH	7.75	7.71	5.23	5.83
Electrical conductivity at 20°C, μS/cm	415	433	551	552
Fixed residue at 180°, mg/L	125	275	260	440
Hardness, °F	17.8	20.8	20	21.5
Total nitrogen (TKN), mg/L	1.22	1.68	—	—
COD, mg/L	11.1	12.4	—	—
BOD ₅ , mg/L	0	0	—	—
Total coliforms, ufc/100 mL	0	52	0	Too high
Fecal coliforms, ufc, 100 mL	0	0	0	150

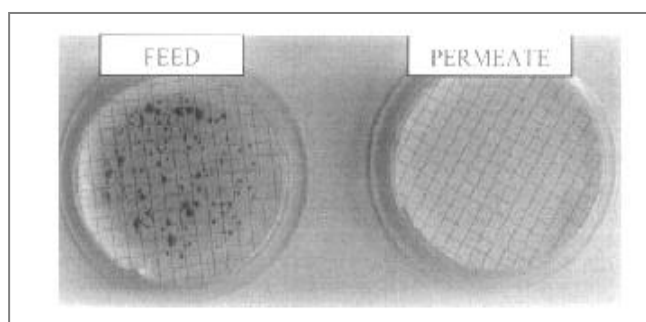
Σχήμα 5.3:Χαρακτηριστικά ρευμάτων διηθήματος(permeate) και υπολείμματος(retentate).

(Di Zio et al.,2005)

Η απομάκρυνση βακτηρίων σε επιφανειακά νερά, με διαφορετική μικροβιολογική δραστηριότητα, παρουσιάζεται ιδιαίτερα επιτυχής με τη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης, στη μελέτη των Arnal et al. (2004). Σε συσκευή πιλοτικής κλίμακας, χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες από διαφορετικά υλικά και με εύρος, για το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης (cut-off), μεταξύ 10 και 100kDalton και όλες οι εξεταζόμενες μεμβράνες έδειξαν ποσοστό απόρριψης των βακτηρίων της τάξεως του 100%. Στο Σχήμα 5.4 φαίνονται τα χαρακτηριστικά των ρευμάτων τροφοδοσίας, όσον αφορά το μικροβιολογικό φορτίο και στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα δείγματα της μικροβιολογικής ανάλυσης σε κοπρανώδη εντερόκοκκο (*faecal enterococcus*) για τα ρεύματα τροφοδοσίας και διηθήματος. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην περίπτωση του επεξεργασμένου επιφανειακού ύδατος, με κάποια διεργασία διαχωρισμού με μεμβράνη, είναι απαραίτητη η απόρριψη του ρεύματος τροφοδοσίας από το μοντέλο της μεμβράνης, όταν απαιτείται διακοπή της διεργασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη του φαινομένου της έμφραξης της μεμβράνης (*biofouling*).

	Water 1	Water 2	Water 3
Total coliform/ 100 mL (cfu)	Countless (>300)	Countless (>300)	Countless (>300)
Faecal coliform/ 100 mL (cfu)	6	80	Countless (>300)
Faecal entero- cocus/100 mL (cfu)	4	14	Countless (>300)

Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστικά των ρευμάτων τροφοδοσίας.
(Arnal et al., 2004)



Σχήμα 5.5: Μικροβιολογική ανάλυση των δειγμάτων τροφοδοσίας και διηθήματος (permeate).
(Arnal et al., 2004)

Η παραπάνω μελέτη χρήσης UF μεμβρανών προεκτάθηκε σε πραγματική κλίμακα για τον καθαρισμό του νερού αγροτικών περιοχών στην ευρύτερη περιοχή του Ecuador, σύμφωνα με το διεθνές project “Aquaprot: Πόσιμο νερό σε αναπτυσσόμενες χώρες”, βάσει της μελέτης των Arnal et al.(2007). Από το Σχήμα 5.6 συμπεραίνουμε ότι η εγκατάσταση του μοντέλου μεμβράνης υπερδιήθησης, διάταξης κοίλων ινών και από υλικό κατασκευής την πολυαιθεροσουλφόνη (PES) λειτουργεί αποτελεσματικά, βελτιώνοντας την ποιότητα του νερού προς επεξεργασία, με την πλήρη απόρριψη των παθογόνων μικροοργανισμών στο ρεύμα διήθηματος (κυρίως κοπρανώδη κολοβακτηρίδια).

	Method	Units	Feed	Permeate	Concentrate
Total alkalinity	SM 2320 B	mg CaCO ₃ /l	64.6	68.7	64.6
Conductivity	SM 2510 B	μS/cm	120	130	113
Total hardness	SM 2340 B	mg CaCO ₃ /l	57.1	55.2	55.2
Turbidity		NTU	0.85	0.28	0.61
pH	SM 4500 H B		7.05	7.63	6.49
Total coliforms	SM 9221 E	NMP/100 ml	900	<2	>1000
Thermotolerants Coliforms	SM 9221 E	NMP/100 ml	70	<2	170

Σχήμα 5.6: Μικροβιολογική ανάλυση των δειγμάτων τροφοδοσίας και διηθήματος (permeate).

(Arnal et al., 2004)

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί βάσει της μελέτης των *Arnal et al.2009*, ότι στο πέρασμα του χρόνου, η εφαρμογή της τεχνολογίας υπερδιήθησης για την απολύμανση του νερού σε περιοχές με έντονο πρόβλημα διαχείρισης νερού, έδειξε ολική απομάκρυνση των *ολικών κολοβακτηριδίων (total coliforms)* και *θερμοάντοχων κολοβακτηριδίων (thermotolerants coliforms)*, με αποτέλεσμα τη συνεχή παραγωγή καθαρού νερού, για ανθρώπινη κατανάλωση, ανεξάρτητου από την αρχική του ποιότητα.

Στη μελέτη του *Bodzek et al.(1998)*, γίνεται χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και μικροδιήθησης, για την απολύμανση νερού που περιέχει βακτήρια. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μικροβιολογικής ανάλυσης του προς επεξεργασία νερού και του διηθήματος (*permeate*), για ποικίλες πολυμερικές μεμβράνες υπερδιήθησης (πολυακρυλονιτριλίου, πολυσουλφόνης και συνδυασμού αυτών), επίπεδης και τριχοειδούς διάταξης. Για τις επίπεδες μεμβράνες, τα βακτήρια της *E.coli* απομακρύνονται αποτελεσματικά, αφού οι συντελεστές συγκράτησης πλησιάζουν το ποσοστό 100%, σχεδόν σε όλες τις μεμβράνες, ενώ η απομάκρυνση των *μεσόφιλων βακτηρίων (mesophilic bacteria)* φτάνει το 92-99% στο συντελεστή συγκράτησης. Η απόδοση της απολύμανσης, για τις τριχοειδούς διάταξης μεμβράνες πολυπροπυλενίου, είναι υψηλότερη, αφού η κατακράτηση των *μεσόφιλων βακτηρίων* είναι σε ποσοστό 100% και των βακτηρίων *E.coli* σε ποσοστό 99.8-100%, ανάλογα με τη μέθοδο. Σε αντίθεση, οι μεμβράνες μικροδιήθησης ελάττωσαν τον αριθμό των *βακτηρίων (μεσόφιλων και E.coli)*, με συντελεστή συγκράτησης 75-97.5%. Από τα παραπάνω είναι αποδεκτό ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης είναι περισσότερο συμπαγείς από τις αντίστοιχες της μικροδιήθησης και η απόδοση της απολύμανσης είναι υψηλότερη.

Type of membrane	Number of coli bacteria, 1/100 cm ² (NPL) ^a			Number of mesophilic bacteria, 1/cm ³		
	Raw water	Permeate	R ^b	Raw water	Permeate	R ^b
<i>Polymeric flat membranes</i>						
PAN-13	100	0	100	250	20	92
PAN-15	50	3	94	1500	212	86
PSF-13	20	0	199	400	18	95.5
PSF-15	510 or > 2400 NPL	5 or < 5 NPL	99(99.8)	3660	36	99
PAN/PSF-15	> 2400 NPL	5 NPL	99.8	15000	300	98
<i>Capillary membrane</i>						
Polypropylene	1500 or > 2400 NPL	0 or < 5 NPL	100(99.8)	2200	0	100

Σχήμα 5.7: Μικροβιολογική ανάλυση των δειγμάτων τροφοδοσίας και διηθήματος (permeate), καθώς και ο συντελεστής συγκράτησης R, σε εφαρμογή πολυμερικών μεμβρανών σε ποικίλες μονάδες διαχωρισμού (modules).

(Bodzek et al., 1998)

Σε μια άλλη μελέτη που αναφέρεται από τον Madaeni et al. (1998), χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μεμβράνες για την απομάκρυνση του βακτηρίου *Pseudomonas diminuta*, που ανήκει στα πρωτεοβακτήρια (proteobacteria). Οι μεμβράνες είχαν μέγεθος πόρου 0.2μm, με διαμόρφωση φύσιγγας και επίπεδη. Οι φύσιγγες από υλικό κατασκευής την κυτταρίνη, το πολυπροπυλένιο και την πολυσουλφόνη έδειξαν 100% ποσοστό συγκράτησης του οργανισμού, ενώ οι μεμβράνες με υλικό κατασκευής το νάιλον και το πολυβινυλιδενοφθορίδιο επέτρεψαν τη διέλευση του οργανισμού *Pseudomonas diminuta* σε ένα από τα δείγματα ελέγχου, μετά από επώαση 48 ωρών. Ανάλογα αποτελέσματα είχαν και οι επίπεδες μεμβράνες των αναφερόμενων υλικών κατασκευής.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η επιφάνεια μιας μεμβράνης παίζει σημαντικό ρόλο στην κατακράτηση των βακτηρίων. Στη μελέτη της Lebleu et al.(2010) αναφέρεται ότι, παρόλο που η ακέραια επιφάνεια μιας ασύμμετρης μεμβράνης υπερδιήθησης αποτελεί την καλύτερη προστασία ενός διηθήματος (permeate) νερού από βακτηριακή επιμόλυνση (*E.coli*), οι μικροοργανισμοί κατακρατούνται εξίσου ικανοποιητικά από την επιφάνεια μιας μεμβράνης που παρουσιάζει αμυχές (scratched membrane). Στο συγκεκριμένο πείραμα δημιουργήθηκε τεχνικά μια τρύπα (pinhole) 200μm, σε επιφάνεια μεμβράνης 13.4cm² και ο λογαριθμικός δείκτης απομάκρυνσης LRV ελαττώθηκε από το 7 περίπου στο 4. Έτσι, η μεμβράνη διατηρεί υψηλή ικανότητα κατακράτησης βακτηριδίων, εφόσον η επιφάνειά της δεν έχει υποστεί αλλαγή σε όλο το πάχος.

5.2.2 Απομάκρυνση ιών με χρήση μεμβρανών

Η υδατογενής μετάδοση των ιών είναι ένας συνήθης τρόπος για την ευρεία και ταυτόχρονη εξάπλωση ασθενειών σε ένα μεγάλο τμήμα του ανθρώπινου πληθυσμού. Η αποτελεσματική απομάκρυνση των ιών με τη χρήση μεμβρανών είναι όσο απαραίτητη είναι και η απομάκρυνση των βακτηρίων και έχει αποκτήσει μεγάλη έκταση, εξαιτίας της επιδημιολογικής σημασίας αυτών των παθογόνων μικροοργανισμών (Gusseme et al., 2011). Οι ιοί εντερικής προέλευσης (*Noro-ιοί*, *ιός της ηπατίτιδας Α*, *Εντεροϊοί*) παρουσιάζουν δυσκολία στην απομάκρυνσή τους από το νερό, εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους, με τυπική διάμετρο τα 20-30nm (Langlet et al., 2009). Σε αυτήν την περίπτωση, η κατακράτηση των ιών εξαρτάται από τον τύπο της μεμβράνης και τα χαρακτηριστικά της, το σχεδιασμό του αρθρώματος (module) και τις συνθήκες λειτουργίας (Fiksdal et al., 2006). Εάν το μέγεθος του πόρου της μεμβράνης είναι μικρότερο από εκείνο του ιού, μπορεί να απομακρυνθεί με τον αποκλεισμό του μεγέθους (*size exclusion*). Οι μεμβράνες που έχουν θετικό ηλεκτρικό φορτίο σε ουδέτερο pH, χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση αρνητικά φορτισμένων ιών από το νερό, παρόλο που έχουν σχετικώς μεγάλο μέγεθος πόρου, εξαιτίας ηλεκτροστατικών έλξεων. Επίσης είναι δυνατόν να απομακρυνθούν ιοί μέσω ηλεκτροστατικής απώθησης, εάν ο ιός και η μεμβράνη έχουν ίδιο φορτίο.

Το μέσο περιεχόμενο ιών στο πόσιμο νερό υπολογίζεται σε αριθμό γύρω στα 10^{-8} ανά λίτρο, ενώ ύδατα υγρών αποβλήτων περιέχουν έως και 10^6 αριθμό ιών ανά λίτρο. Σε περίπτωση που υφίστανται επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους, ο αριθμός των περιεχόμενων ιών ελαττώνεται σε 10^{-1} έως 10^{-3} ιούς ανά λίτρο. Η χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης μειώνει τον παραπάνω αριθμό κατά 10^5 έως 10^7 μονάδες, με αποτέλεσμα να γίνεται κατανοητή η ανάγκη εφαρμογής αυτής της μεθόδου σε συνδυασμό με κάποια συμβατική μέθοδο επεξεργασίας του νερού, για την ενίσχυση της ποιότητάς του.

Στη μικροδιήθηση, η χρήση υδρόφοβων μεμβρανών, με μέγεθος πόρου 0.22μm, επιτυγχάνει μερική κατακράτηση των ιών, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99%. Μεγαλύτερη κατακράτηση επιτυγχάνεται σε στείρες συνθήκες, μικρότερη διαφορά πίεσης και με την παρουσία βιομάζας (*E.coli*) ή θολότητας. Η απόρριψη των ιών είναι αρχικά υψηλή (100%), λόγω προσρόφησή τους πάνω στη μεμβράνη, στη συνέχεια ελαττώνεται σε 91% και τελικά αυξάνεται. Για την υπερδιήθηση, το αντίστοιχο

ποσοστό κατακράτησης polio-ιών είναι 100%, εξαιτίας του μεγέθους του ιού συγκρινόμενο με το μέγεθος της μεμβράνης (*Madaeni et al., 1997*).

Σύμφωνα με διάφορες παλιότερες μελέτες που αναφέρονται από τον *Madaeni et al. (1998)*, η χρήση μεμβρανών οξικής κυτταρίνης σε μια μονάδα αντίστροφης ώσμωσης οδηγεί στην κατακράτηση ιών, που περιέχονται σε υγρά απόβλητα. Στη δεδομένη περίπτωση, η συγκέντρωση των ιών σε διάφορα δείγματα λυμάτων ήταν μεταξύ 10^5 και 10^7 μονάδων pfu (plaque forming units) ανά γαλόνι και η απόδοση της διεργασίας έφθασε περίπου σε ποσοστό 100%. Επίσης, η απομάκρυνση *Polio-ιών* και *κολιφάγων (coliphage)* ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική, αφού η απόρριψη των *Polio-ιών* ήταν σε ποσοστό 99.999% και η απόρριψη των βακτηριοφάγων σε ποσοστό 99.998%. Έτσι, η αντίστροφη ώσμωση είναι δυνατόν να απομακρύνει αποτελεσματικά ιούς από ύδατα λυμάτων, χωρίς την προσθήκη κάποιας συμβατικής μεθόδου επεξεργασίας.

Οι *polio-ιοί* περιλαμβάνονται στη γενικότερη κατηγορία των *Εντεροϊών* και δε σχετίζονται με υδατογενείς επιδημίες, όπως άλλοι ιοί εντερικής προέλευσης. Παρόλα αυτά επειδή μεταδίδονται μέσω της κοπρανοστοματικής οδού, η πιθανότητα να ανιχνευτούν στα λύματα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, ιδιαίτερα στις περιοχές όπου ανεπαρκώς επεξεργασμένα λύματα καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες και χρησιμοποιούνται για οικιακούς σκοπούς. Ο *polio-ιός* είναι ένας από τους μικρότερους ιούς, με διάμετρο 28nm, και έχει απλή εικοσαεδρική δομή. Υπό κανονικές συνθήκες φορτίζεται αρνητικά, με ισοηλεκτρικό σημείο pH 6.6 (*Madaeni et al., 1997*). Οι *κολιφάγοι (coliphage)* είναι ιοί που μολύνουν τα κολοβακτηρίδια. Επειδή οι *κολιφάγοι* δεν αναπαράγονται εκτός του ξενιστή τους και έχουν δεδομένα χαρακτηριστικά επιβίωσης αποτελούν ένα καλό δείκτη κοπρανώδους ρύπανσης (*Βενιέρη, 2009*).

Η χρήση μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, σπειροειδούς διάταξης, παρέχει ένα ικανοποιητικό εμπόδιο για τη διέλευση παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό, ικανό να απομακρύνει κατηγορίες ιών όπως ο *βακτηριοφάγος MS2* σε ποσοστό 99.9996% ή 5.4-6.4logs, σύμφωνα με τη μελέτη του *Mi et al. (2004)*. Το ποσοστό αυτό μπορεί να αυξηθεί αρχικά καθώς αυξάνεται η υδραυλική πίεση, να φθάσει το μέγιστο και στη συνέχεια να μειωθεί, όταν η πίεση τροφοδοσίας είναι η μεγαλύτερη. Το αναμενόμενο θα ήταν η διέλευση του ιού *MS2* από τη μεμβράνη να αυξάνεται με την αύξηση της

πίεσης τροφοδοσίας, εάν η διέλευση του ιού επηρεαζόταν από το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης.

Στη μελέτη των *Fiksdal et al.*(2006) αναφέρεται η χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης/υπερδιήθησης ως αποτελεσματικό εμπόδιο, για την παραγωγή πόσιμου καθαρού νερού και εξαρτάται από την ικανότητά τους να κατακρατούν ιούς. Η απόδοση της διεργασίας απομάκρυνσης των ιών εκφράζεται από το λογαριθμικό δείκτη απομάκρυνσης (LRV), που έχει αναφερθεί στην αρχή του κεφαλαίου και στη συγκεκριμένη μελέτη προκύπτουν υψηλές τιμές LRV και μικρή παρουσία ιών στο διήθημα, μετά από το συνδυασμό πήξης-κροκίδωσης και φίλτρανσης του νερού. Χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνη υπερδιήθησης πολυπροπυλενίου και μεμβράνη μικροδιήθησης πολυαιθεροσουλφόνης, διάταξης κοίλων ινών, για την κατακράτηση του βακτηριοφάγου MS2, με τη βοήθεια των κροκιδωτικών ALG (κοκκοποιημένο θειικό άλας αργιλίου 9%) και PAX-16 (χλωριούχο πολυ-αργίλιο 8%). Η αποτελεσματικότητα του συνδυασμού της κροκίδωσης και της φίλτρανσης του νερού, για την απομάκρυνση του ιού MS2 φαίνεται από την ελάχιστη ποσότητα του μολυσματικού ιού, που ανιχνεύεται στο διήθημα σε όλα τα πειράματα. Η κατακράτηση του ιού και στις δύο περιπτώσεις μεμβρανών είναι η ίδια, αφού ο μέσος όρος των LRV ήταν ≥ 6.7 για όλες τις πειραματικές συνθήκες. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι χωρίς τη χρήση κροκιδωτικών ουσιών, δεν παρατηρείται καθόλου απομάκρυνση του ιού με το μοντέλο της μικροδιήθησης, ενώ παρατηρείται μια ελάχιστη απομάκρυνση με την υπερδιήθηση.

Αντίστοιχα, στη μελέτη του *Zhu et al.* (2005), εξετάζεται η επίδραση της διεργασίας της ηλεκτρο-κροκίδωσης (*electrocoagulation*) για την απομάκρυνση του ιού MS2 από το νερό, πριν την εφαρμογή της μικροδιήθησης, που γίνεται με χρήση υδρόφιλης μεμβράνης, μεγέθους πόρου 0.22μm. Επειδή η συγκέντρωση του ιού στην τροφοδοσία δεν ξεπερνάει τα 10^6 pfu ανά ml, η μέγιστη τιμή του LRV που μπορεί να προκύψει είναι 6.0. Το σύστημα της ηλεκτρο-κροκίδωσης τυπικά χρησιμοποιεί ως άνοδο του ηλεκτροδίου, το συμπαγή σίδηρο και η μέθοδος αυτή αποδεικνύεται εξαιρετική προ-επεξεργασία για την απομάκρυνση των ιών με τη μέθοδο της μικροδιήθησης. Ο δείκτης απομάκρυνσης του ιού, LRV, ήταν 4.5 (99.997% ποσοστό απομάκρυνσης), με την παραγωγή 10mg/L σιδήρου κατά την ηλεκτρο-κροκίδωση. Χωρίς την παραπάνω προ-επεξεργασία, ο δείκτης LRV ήταν μόνο 0.5 (ποσοστό απομάκρυνσης του ιού 32%), με την εφαρμογή της μικροδιήθησης.

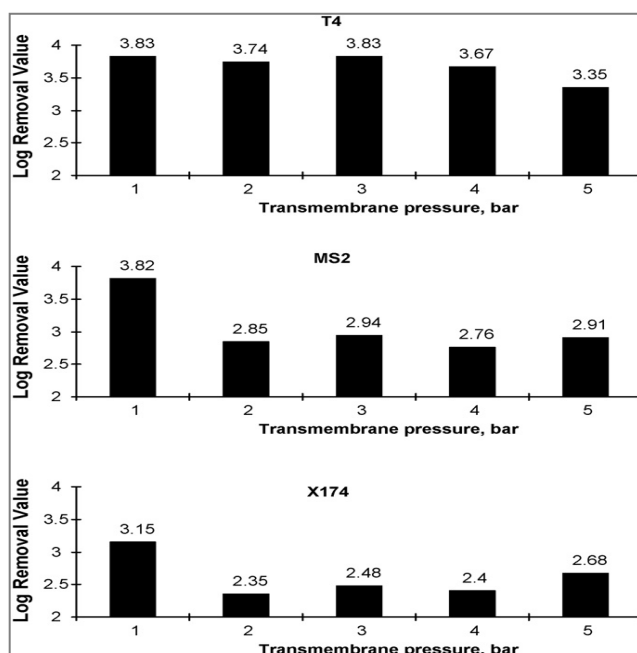
Σε μια πιο σύγχρονη μελέτη των *Arkhangelsky et al.* 2008, αναπτύσσεται μια λιγότερο αισιόδοξη προσέγγιση, όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης, για την κατακράτηση ιών και βακτηρίων από το νερό. Η μελέτη αναφέρει ότι ιοί μπορούν να περάσουν μέσα από τις πολυμερικές μεμβράνες και να φτάσουν τα ρεύματα υδάτων, παρά το γεγονός ότι το μέγεθος των πόρων τους είναι μεγαλύτερο από αυτό των μεμβρανών. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό είναι η εφαρμογή της δια-μεμβριανικής πίεσης (*transmembrane pressure*), η οποία είναι η ωθούσα δύναμη για την παραπάνω διεργασία. Η διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης μεγαλώνει τους πόρους της και ταυτόχρονα επιτρέπει τη διέλευση των ιών από αυτούς. Έτσι, ολική κατακράτηση των ιών δεν μπορεί να εξασφαλιστεί από τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση, και για αυτό σε εφαρμογές επεξεργασίας νερού που απαιτείται η απομάκρυνση ιών, απαιτείται ο υπολογισμός της βέλτιστη τιμής πίεσης που πρέπει να εφαρμοστεί. Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται ο λογαριθμικός δείκτης κατακράτησης των τριών βακτηριοφάγων *T4*, *MS2* και *phi X174*, εξαρτώμενος από την εφαρμοσμένη διαφορά πίεσης σε επίπεδες μεμβράνες υπερδιήθησης από πολυαιθεροσουλφόνη. Όσο αυξάνεται η πίεση από 1 σε 5 bar, ο δείκτης για τον ιό *T4* ελαττώνεται από 3.83 σε 3.35, για τον ιό *phi X174* από 3.15 σε 2.35 και για τον *MS2* από 3.82 σε 2.76. Παρά τη διαφορά μεγέθους μεταξύ των τριών τύπων ιών, παρατηρούνται παρόμοιες τιμές του λογαριθμικού δείκτη σε πίεση 1bar. Επίσης, η υδροφοβικότητα παίζει σημαντικό ρόλο, αφού ο ιός *MS2* που είναι υδρόφοβος κατακρατείται περισσότερο από τον υδρόφιλο *phi X174*. Γενικά, για όλες τις πιέσεις, ο βαθμός της κατακράτησης συμπεριφέρεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά για τη συγκεκριμένη μελέτη: $T4 > MS2 > \phi X174$.

Η ανάπτυξη των μοριακών τεχνικών, οι οποίες βασίζονται στην ανίχνευση του γενετικού υλικού των μικροοργανισμών, αποτελούν σημαντικό νεωτερισμό, για την καταμέτρηση των ιών σε κάποιο ρεύμα διηθήματος, έναντι της μεθοδολογίας που βασίζεται στην καλλιέργεια των μικροοργανισμών (*plaque forming units – PFU*). Παράδειγμα μοριακής μεθόδου είναι η αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης (*Polymerase Chain Reaction–PCR*). Οι μοριακές αυτές μεθοδολογίες είναι εξαιρετικά ακριβείς κι ευαίσθητες, με πολύ χαμηλά όρια ανιχνευσιμότητας των ιών στο εξεταζόμενο δείγμα νερού, παρέχοντας άμεσα και αξιόπιστα αποτελέσματα. Στη μελέτη του *Langlet et al.* (2009), εξετάζεται η δυνατότητα καταμέτρησης της ποσότητας δύο βακτηριοφάγων, του *MS2* και του *Qβ*, που απομακρύνονται από το

νερό, με τη χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, με βάση τη μοριακή μέθοδο RT – PCR. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η αρχική γνώση των χαρακτηριστικών των μεμβρανών και των ιδιοτήτων των ιογενών σωματιδίων είναι σημαντική για την ερμηνεία του βαθμού απομάκρυνσης των ιών, με τη μέθοδο της φίλτρανσης. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις υδρόφιλες μεμβράνες, με αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο, από τις οποίες η μία ήταν μεμβράνη μικροδιήθησης (MF), με διάμετρο πόρου περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερο από την αντίστοιχη του βακτηριοφάγου και τρεις μεμβράνες υπερδιήθησης (UF), με διαφορετικές διαμέτρους πόρων. Ο βακτηριοφάγος MS2 έχει τα εξής φυσικοχημικά χαρακτηριστικά:

1. μικρό μέγεθος (διάμετρος σωματιδίου περίπου 25nm),
2. χαμηλό ισοηλεκτρικό σημείο ($pI=3.5-3.9$), το οποίο υποδηλώνει αρνητικό φορτίο του παθογόνου ιού, με αποτέλεσμα να είναι αδρανής η προσρόφηση των σωματιδίων του ιού πάνω στις αρνητικά φορτισμένες μεμβράνες MF και UF και,
3. είναι υδρόφοβος κάτι που αποκλείει την προσρόφηση του στις υδρόφιλες μεμβράνες MF και UF.

Ο Qβ βακτηριοφάγος, ένας άλλος F-ειδικός φάγος (RNA-F-specific), έχει παρόμοια δομή και μέγεθος με τον MS2, αλλά χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο και επιδεικνύει περισσότερη υδροφοβικότητα. Έτσι, ο Qβ φάγος προτιμάται για το χαρακτηρισμό του βαθμού απομάκρυνσης των ιών, μέσω της διεργασίας μεμβρανών. Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται οι βαθμοί απομάκρυνσης των ιών MS2 και Qβ, με τη χρήση των αναφερόμενων μεμβρανών. Το διήθημα θεωρείται θετικό, όταν το γενετικό υλικό έχει ανιχνευθεί. Φαίνεται ότι η απομάκρυνση και των δύο φάγων αυξάνεται σημαντικά, όταν μειώνεται το μέγεθος του πόρου της μεμβράνης (από 1.8 μέτρηση PCR $\log_{10}$ με μεμβράνη MF σε >6 μέτρηση PCR $\log_{10}$ με μεμβράνη UF). Συμπερασματικά, από τις τέσσερις μεμβράνες που χρησιμοποιούνται, η μεμβράνη υπερδιήθησης με το μικρότερο μέγεθος πόρου επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση των ιών.



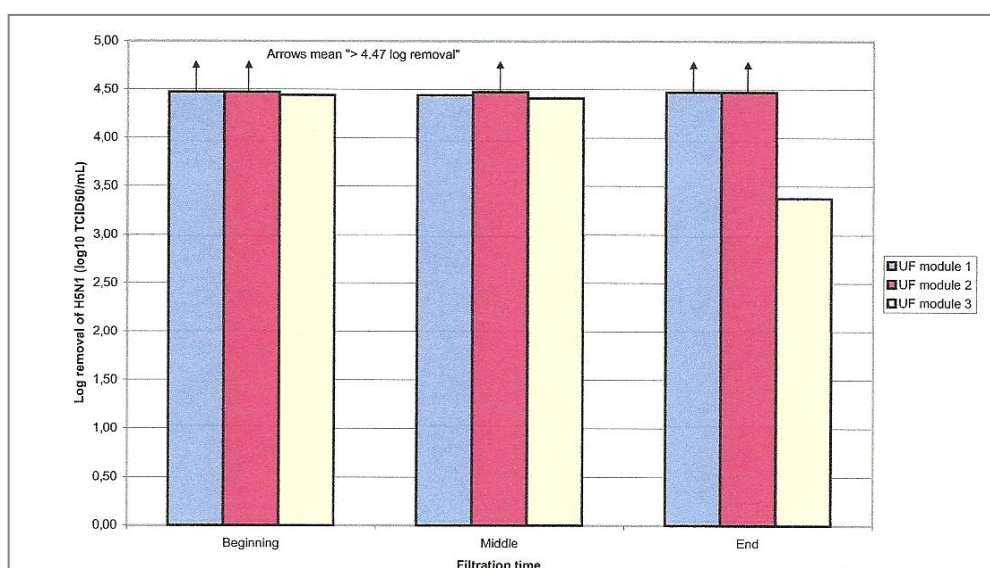
Σχήμα 5.8: Κατακράτηση βακτηριοφάγων ως παράγοντας της εφαρμοζόμενης δια-μεμβρανιακής πίεσης.
(Arkhangelsky et al., 2008)

Membranes	Mean pore size (μm)	MS2		Qβ	
		Positive permeates	Virus removal rate (log ₁₀)	Positive permeates	Virus removal rate (log ₁₀)
MF1	0.1	100% (n=3)	1.79 ± 0.09	100% (n=3)	1.25 ± 0.05
UF2	0.05	100% (n=3)	3.54 ± 0.56	100% (n=3)	1.54 ± 0.32
UF3	0.025	33% (n=3)	>4.89	100% (n=3)	3.25 ± 0.32
UF1	0.01	0% (n=3)	>6	0% (n=3)	>6

Σχήμα 5.9: Βαθμοί απομάκρυνσης ιών MS2 και Qβ από το νερό, με χρήση μεμβρανών MF και UF.
(Langlet et al., 2009)

Στη μελέτη της Lénès et al. (2010) αναφέρεται η αποτελεσματικότητα της φίλτρανσης αρχικά επεξεργασμένου νερού με όζον, με τη μέθοδο της υπερδιήθησης, για την απομάκρυνση του ιού H5N1, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των ιών της γρίπης των πτηνών (*Avian influenza viruses – AIVs*), που προκαλούν ασυμπτωματική ή μικρή παθογόνο λοίμωξη. Οι AIVs δύναται να ανιχνευθούν σε υδάτινα σώματα, όπου παρατηρούνται υδρόβια πτηνά και μπορούν να παραμείνουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα στο νερό, ανάλογα με το pH, την αλκαλικότητα και τη θερμοκρασία του και μέσω της κατάποσης αποτελούν πιθανό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Έτσι, επιφανειακά ύδατα και υπόγειοι υδροφορείς, καθώς και αστικά λύματα είναι

δυναμικές πηγές για τη μεταφορά του ιού *H5N1* στο πόσιμο νερό. Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του ιού σε τρία μοντέλα υπερδιήθησης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.10, όπου φαίνεται λογαριθμική απομάκρυνση του ιού μεγαλύτερη από 4.4 και αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική ενάντια στον ιό *H5N1*. Ανάλογα πειράματα έγιναν για την απομάκρυνση του βακτηριοφάγου *MS2*, που συχνά χρησιμοποιείται ως δείκτης για την απομάκρυνση ιών, με τη μέθοδο της φίλτρανσης με μεμβράνες, εξαιτίας του ίδιου μεγέθους (25nm), σχήματος και αριθμού νουκλεοτιδίων με τους *polio-ιούς* και τον ιό της ηπατίτιδας *A*. Οι AIVs έχουν μεγαλύτερο μέγεθος (80-120nm). Στο Σχήμα 5.11 συγκρίνεται η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του ιού *H5N1* και του φάγου *MS2* με τη μέθοδο της υπερδιήθησης, η οποία είναι στα ίδια μεγέθη και για τις δύο περιπτώσεις και επιβεβαιώνεται η χρήση του *MS2* ως υποκατάστατο, τόσο εντερικών ιών, όσο και υψηλά παθογόνων ιών όπως είναι οι AIVs.



Σχήμα 5.10: Λογαριθμική απομάκρυνση του ιού *H5N1* από επεξεργασμένο νερό, με τη μέθοδο της υπερδιήθησης (UF).
(Lénès et al.,2010)

Mean log removal (3 modules) [min. value; max. value]	Filtration time		
	Beginning (~10 min)	Middle (~20 min)	End (~30 min)
MS2 phages	NA	3.85 [3.44; 4.39]	4.11 [3.98; 4.21]
H5N1	>4.46 [4.44; >4.47]	>4.44 [4.41; >4.47]	>4.1 [3.37; >4.47]

NA = not available.

Σχήμα 5.11: Σύγκριση της αποτελεσματικότητας μεμβρανών υπερδιήθησης για την απομάκρυνση του ιού *H5N1* και του βακτηριοφάγου *MS2*, σε επεξεργασμένο νερό.
(Lénès et al.,2010)

5.2.3 Απομάκρυνση παρασίτων με χρήση μεμβρανών

Τα παράσιτα *Giardia* και *Cryptosporidium* είναι παθογόνα πρωτόζωα, τα οποία ανευρίσκονται συχνά στο γαστρεντερικό σύστημα. Η γιαρδίαση προκαλείται από το παράσιτο *Giardia* και έχει συμπτώματα όπως διάρροια, στομαχικούς σπασμούς, ναυτία και κούραση. Σχηματίζει κύστες που ανευρίσκονται στα απόβλητα από όπου μολύνονται τα επιφανειακά ύδατα (Hsu et al., 2003). Οι κύστες αναλόγως των περιβαλλοντικών συνθηκών επιβιώνουν από ώρες μέχρι λίγες ημέρες, μέσα δε στο νερό είναι δυνατόν να επιβιώσουν 2 μήνες κυρίως σε νερά χαμηλής θερμοκρασίας. Η *Giardia lamblia* είναι το συχνότερο εντερικό παράσιτο στους ανθρώπους, τόσο στην Αμερική, όσο και στον υπόλοιπο κόσμο (Sincero, 2003). Οι ωοκύστες του κρυπτοσποριδίου είναι μονοκυτταρικά παράσιτα και έχουν βρεθεί στο πόσιμο νερό σε ποικίλες πυκνότητες. Τα απόβλητα αποτελούν σημαντική πηγή μόλυνσης του περιβάλλοντος με ωοκύστες *Cryptosporidium parvum*, οι οποίες αποτελούν εν συνεχεία πηγές μόλυνσης ανθρώπων και ζώων (Bennett et al., 2005; Βενιέρη, 2009). Η κρυπτοσποριδίαση (cryptosporidiosis) που προκαλείται από το αντίστοιχο παράσιτο δεν είναι εύκολο να αντιμετωπιστεί, ενώ χαρακτηριστικό παράδειγμα μετάδοσης της παραπάνω ασθένειας από επιφανειακά ύδατα, είναι στο Milwaukee των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, το 1993, όπου προσβλήθηκαν 400.000 άνθρωποι (Bennett et al., 2005; Sincero, 2003).

Η απολύμανση του νερού με χλώριο δε θεωρείται ικανοποιητικός τρόπος επεξεργασίας για την απομάκρυνση των ωοκύστεων των παραπάνω παρασίτων και αφού οι κύστες έχουν μέγεθος μεταξύ 3 και 14μm (μεγαλύτερο των πόρων μιας μεμβράνης) μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά με διεργασίες μεμβρανών, έχοντας ως μοναδικό ρίσκο να σπάσει με κάποιο τρόπο η μεμβράνη (Madaeni et al., 1998).

Σύμφωνα με τη μελέτη του B.-M. Hsu et al. (2002), η διήθηση του νερού μέσω του συνδυασμού δύο διεργασιών μεμβρανών, της μικροδιήθησης και νανοδιήθησης, οδηγεί στην ολική απομάκρυνση των ωοκύστεων και των δύο παρασίτων *Giardia* και *Cryptosporidium*. Ο Madaeni et al. (1998) αναφέρει ότι η διεργασία της μικροδιήθησης του νερού, με φίλτρα τύπου φύσιγγας 0.2μm, οδηγεί σε απομάκρυνση των ωοκύστεων του παρασίτου *Giardia lamblia*, κατά 99.99%.

Επίσης, οι μεμβράνες υπερδιήθησης επιτυγχάνουν απομάκρυνση του παρασίτου *Cryptosporidium* που εκφράζεται με το λογαριθμικό δείκτη LRV και είναι 4.4-7, ενώ η απομάκρυνση του παρασίτου *Giardia lamblia* είναι 4.7-7 log, όπως αναφέρεται στη μελέτη του Arnal et al.(2009).

Στη μελέτη του Betancourt et al.(2004), αναφέρεται ότι ο φυσικός διαχωρισμός, μέσω κοσκινίσματος (*physical sieving*) θεωρείται ως ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης των κύστεων πρωτόζωων. Το μέγεθος των πόρων μεμβρανών μικρο- και υπερ-διήθησης που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υδάτων εκτείνονται μεταξύ 0.01 και 0.5μm, το οποίο είναι τουλάχιστον μιας τάξεως μεγέθους μικρότερο από το μέγεθος των κύστεων (4-15μm). Έτσι, είναι γενικά αποδεκτό ότι τόσο η μικροδιήθηση, όσο και η υπερδιήθηση παρέχουν ολική απομάκρυνση όλων των κύστεων πρωτόζωων και διάφορες μελέτες αναφέρουν λογαριθμικό δείκτη απομάκρυνσης των ωοκύστεων του *Cryptosporidium parvum* και του *Giardia muris* μεταξύ >4 και 6log. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η ολική απομάκρυνση των κύστεων *Cryptosporidium* και *Giardia* από μη επεξεργασμένο νερό με τη χρήση της υπερδιήθησης.

	Feed (after multilayer Permeate or CaCO ₃ filter)	
<i>Cryptosporidia</i> , 100 l	0-822	0
<i>Giardia</i> , 100 l	0-12.8	0

Σχήμα 5.12: Απομάκρυνση παρασίτων με τη μέθοδο της υπερδιήθησης.
(Hagen et al.,1998)

5.2.4 Απομάκρυνση τοξινών με χρήση μεμβρανών

Σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων εμφανίζεται συχνά μια κατηγορία παθογόνων μικροοργανισμών, οι βιολογικές τοξίνες, και συγκεκριμένα οι κυανοβακτηριακές τοξίνες (*cyanobacterial toxins*), που οφείλουν την παρουσία τους σε συγκεκριμένους μικροοργανισμούς, τα κυανοβακτήρια, τα οποία υφίστανται λύση των κυττάρων τους κατά τη διεργασία της επεξεργασίας και τελικά απελευθερώνουν τις τοξίνες (Upadhyayula et al., 2009). Τα κυανοβακτήρια αποτελούν φύκη και σήμερα θεωρούνται ιδιαίτερο φύλο των βακτηρίων και παρατηρούνται σε μη τυρβώδεις πηγές φρέσκου νερού (λίμνες, ποτάμια) σε όλο τον πλανήτη, εκτός από

την περιοχή της Ανταρκτικής. Η κυτταρική δομή που παρατηρείται σε αυτά είναι τα κενोटόπια που πληρούνται με αέριο και βοηθούν στην πλευστότητα αυτών. Εκατομμύρια κυττάρων μεταναστεύουν στην επιφάνεια, εξαιτίας της πλευστότητας και σχηματίζουν ένα στρώμα από ακαθαρσίες, οι οποίες μεταφέρονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και τελικά προκαλείται η “λύση” των κυττάρων και απελευθερώνονται ενδοκυτταρικές τοξίνες στο νερό. Μια από τις πιο συνηθισμένες μορφές κυανοβακτηριακών τοξινών περιλαμβάνει τα παράγωγα μικροκυστινών (*microcystins*), τα οποία προκαλούν οσμή και γεύση στο νερό.

Στη μελέτη του *Madaeni et al.*(1998), αναφέρεται η αποτελεσματική απομάκρυνση ενδοτοξινών από το νερό με τη χρήση μεμβρανών. Οι ενδοτοξίνες είναι βασικά συστατικά της εξωτερικής μεμβράνης των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων και ορισμένων κυανοφυκών. Αποτελούνται από λιποπολυσακχαρίδη (LPS), η οποία είναι βασικό χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων ειδών, και από το λιγότερο μεταβλητό λιπίδιο A, το τοξικό μέρος του μορίου της ενδοτοξίνης. Παρατηρήθηκε αποτελεσματική απομάκρυνση των ουσιών αυτών με τη χρήση μεμβρανών μικροδιήθησης πολυαιθυλενίου και διάταξης κοίλων ινών, με μέγιστο μέγεθος πόρου 0.04μm. Περίπου το 10-20% των ενδοτοξινών είχε μέγεθος μικρότερο από 0.025μm, αλλά η διήθηση ήταν αποδοτική, εξαιτίας της προσρόφησής τους πάνω στη μήτρα (*matrix*) της μεμβράνης.

5.3 Αποδοτικότητα μεμβρανών κατά την απολύμανση

Οι μεμβράνες της μικροδιήθησης (MF) και υπερδιήθησης (UF), οι οποίες χαρακτηρίζονται και ως μεμβράνες χαμηλής πίεσης (*low pressure membranes*), παρουσιάζουν μεγάλη ανάπτυξη, όσον αφορά τη χρήση τους στην επεξεργασία υδάτων και αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ικανότητά τους να απομακρύνουν παθογόνους μικροοργανισμούς (βακτήρια, ιούς, κύστες πρωτόζωων), όπως αναφέρθηκε διεξοδικά στις προηγούμενες ενότητες. Η μέθοδος της υπερδιήθησης έχει υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης των ιών, έναντι της άλλης μεθόδου, εξαιτίας της μικρής τιμής ελάχιστου μοριακού βάρους συγκράτησης ουσίας (*cut-off*) που έχει και έτσι, λαμβάνει χώρα στη διαδικασία της απολύμανσης των υδάτων.

Παρόλα αυτά οι παθογόνοι μικροοργανισμοί είναι δυνατόν να περάσουν διαμέσου της μεμβράνης και να εισέλθουν στο κεντρικό σύστημα παροχής νερού, εάν η ακεραιότητα της μεμβράνης έχει εκτεθεί (σπασμένες ίνες, υποβάθμιση ινών,

αστοχία O-ring), εξαιτίας οξείδωσης, εσφαλμένης εγκατάστασης/συντήρησης, λειτουργικών συνθηκών ή καταστροφή της μεμβράνης από κάποιο εξωτερικό παράγοντα. Ακριβή και αποτελεσματικά τεστ ακεραιότητας σε ένα σύστημα μεμβρανών μπορούν να εγγυηθούν την καλή ποιότητα των διηθούμενων προϊόντων, τη συμμόρφωση με τις νομοθετικές απαιτήσεις και τον προσδιορισμό προβλημάτων που σχετίζονται με τον εξοπλισμό του συστήματος κα/ή τη διαδικασία της φίλτρανσης.

Η έρευνα στο χαρακτηρισμό των μεμβρανών παραδοσιακά περιλαμβάνει δύο βασικές κατηγορίες παραμέτρων, οι οποίες είτε περιγράφουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών (μέγεθος, σχήμα και κατανομή πόρων, επιφάνεια μεμβράνης, τραχύτητα της επιφάνειας), είτε αποτελούν δείκτες της αποδοτικότητάς τους (ροή καθαρού νερού, συγκράτηση διαλυμένης ουσίας, υδροφοβικότητα, πυκνότητα φορτίου).

Τα τεστ ακεραιότητας των μεμβρανών (*integrity tests*) είναι συγκεκριμένα για κάθε τύπο μεμβράνης και εξαρτώνται από τον εκάστοτε κατασκευαστή μεμβρανών. Γενικά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις άμεσες και τις έμμεσες μεθόδους. Οι άμεσες μέθοδοι αναφέρονται στα τεστ που εφαρμόζονται απευθείας στη μεμβράνη και περιλαμβάνουν:

- Μέθοδος πτώσης της πίεσης (*pressure decay test – PDT*)
- Μέθοδος σημείου φυσαλίδας (*bubble point test*)
- Μέθοδος διάχυσης αέρα (*diffusive air flow test – DAF*)
- Μέθοδος ακουστικού αισθητήρα (*acoustic sensor test*)
- Ποροσιμετρία υγρού-υγρού (*liquid-liquid porosimetry test*)

Οι έμμεσες μέθοδοι αναφέρονται σε τεστ που εφαρμόζονται στις παραμέτρους ποιότητας των υδάτων στο διάλυμα του διηθήματος, όπως μετρήσεις και παρακολούθηση των σωματιδίων, παρακολούθηση τύρβης κ.ά.

Μεταξύ των παραπάνω μεθόδων, οι PDT και DAF χρησιμοποιούνται συχνότερα για την επεξεργασία του πόσιμου νερού, λόγω της απλότητας εφαρμογής τους, της μικρής απαίτησης για συντήρηση, της αξιοπιστίας τους και της υψηλής ευαισθησίας τους να ανιχνεύουν θραύσεις στις μεμβράνες. Γενικά, η ευαισθησία μιας μεθόδου παρακολούθησης της ακεραιότητας των μεμβρανών, εκφράζεται από το λογάριθμο του δείκτη απομάκρυνσης παθογόνων μικροοργανισμών (LRV), που έχει αναφερθεί νωρίτερα, σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού (*Bennett et al., 2005*). Οι μέθοδοι

PAT και DAF ανιχνεύουν την ακεραιότητα μιας μεμβράνης σε υψηλές τιμές του δείκτη LRV (5-6). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η on-line παρακολούθηση είναι πολύ σημαντική για την ποιότητα του διηθήματος σε ένα σύστημα μεμβρανών. Επιπλέον, οι σύγχρονες μέθοδοι ελέγχου της ακεραιότητας των μεμβρανών, σε πρακτικό επίπεδο, δεν είναι αποτελεσματικές για την ανίχνευση νανομετρικών θραυσμάτων, για επενδυτικούς και λειτουργικούς λόγους. Έτσι, δεν καλύπτουν τις απαιτήσεις απομάκρυνσης των ιών (~20nm) μέσω μεμβρανών.

Η απουσία μιας αξιόπιστης, ευαίσθητης και on –line μεθόδου ανίχνευσης για την παρακολούθηση της ακεραιότητας μιας μεμβράνης προσωρινά παρεμποδίζει την αποτελεσματικότητα των μεμβρανών υπερδιήθησης στην απομάκρυνση ιών από τα ύδατα. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να αναπτυχθεί μια εναλλακτική on – line μέθοδος ανίχνευσης, για μια ακριβή, γρήγορη, απλή και προσιτή εκτίμηση της ακεραιότητας της τεχνολογίας μεμβρανών σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων (Guo *et al.*, 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΞΕΛΙΞΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

MEMBRANΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Η διαθεσιμότητα των υδάτινων και ενεργειακών πόρων είναι δύο προβλήματα παγκόσμιου ενδιαφέροντος, τα οποία δεν μπορούν να εξετάζονται ξεχωριστά. Η τεχνολογία μεμβρανών είναι σημαντικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας των υδάτων και επομένως τον περιορισμό προβλημάτων που σχετίζονται με την ανθρώπινη υγεία, αφού είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απολύμανση του νερού και την απομάκρυνση της οποιασδήποτε επιμόλυνσης.

Παρόλα αυτά κρίνεται σκόπιμη η εξέλιξη παλαιότερων τεχνολογιών, διότι τα υπάρχοντα συστήματα, πολλές φορές δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν σε απομακρυσμένες περιοχές και να λειτουργήσουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, εξαιτίας του μεγάλου τους κόστους και της μειωμένης απόδοσής τους.

Παρακάτω αναφέρονται διεξοδικά κάποιες από τις πιο σύγχρονες εξελίξεις της τεχνολογίας μεμβρανών και συνδυασμού αυτής με κάποια άλλα συστήματα.

6.2 Μεμβράνες χαμηλής πίεσης

Η εφαρμογή της τεχνολογίας μεμβρανών στην επεξεργασία υδάτων έχει αυξηθεί δραματικά την τελευταία δεκαετία, εξαιτίας της ανάπτυξης της ποιότητας των μεμβρανών και της μείωσης του κόστους τους. Ειδικά, η τεχνολογία των μεμβρανών χαμηλής πίεσης (*low pressure membranes – LPM*) παρουσιάζει επιταχυνόμενη ανάπτυξη. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι μέχρι το τέλος του 2006, η συνολικά παγκοσμίως εγκατεστημένη χωρητικότητα συστημάτων LPM, έφθασε τα 3.500 εκατομμύρια γαλόνια νερού ανά ημέρα, ενώ η επεξεργασία του πόσιμου νερού και η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων, υπολογίζεται στο 82% της συνολικής χωρητικότητας. Η τεχνολογία αυτή πλεονεκτεί λόγω της εξαιρετικής απόδοσης στην παραγωγή υψηλούς ποιότητας νερού και του σχετικού μικρού της κόστους.

Οι μεμβράνες χαμηλής πίεσης λειτουργούν σε σχετικά χαμηλή διαμεμβρανιακή πίεση (TMP) της τάξεως των 1-2bar και περιλαμβάνουν τις μεμβράνες μικροδιήθησης και τις “χαλαρές” (*loose*) μεμβράνες υπερδιήθησης. Με μεγέθη πόρων

εύρους 10-100nm, οι LPMs είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση υδατικών ουσιών, όπως η θολότητα και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί, αλλά δε δύνανται να απομακρύνουν ουσίες, όπως πρόδρομες ενώσεις παραπροϊόντων απολύμανσης και οργανικούς ρύπους.

Η απόδοση των μεμβρανών LPMs βελτιώνεται με την ενσωμάτωση διαφορετικών τεχνικών προ-επεξεργασίας των υδάτων, πριν τη φίλτρανσή τους και αυτό οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους: α) ενίσχυση της απομάκρυνσης υδατικών προσμείξεων επιμόλυνσης και β) μείωση του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών. Οι μέθοδοι προ-επεξεργασίας των μεμβρανών είναι η συσσωμάτωση (*coagulation*), η προσρόφηση (*adsorption*), η οξείδωση (*oxidation*) και διάφορες χημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται για την προ-επεξεργασία διακρίνονται σε:

- Φυσικοί μηχανισμοί (αυξάνεται το μέγεθος των υδατικών ουσιών μέχρι το σημείο να διαχωρίζονται από τις μεμβράνες και τελικά να απομακρύνονται μέσω αυτών, μειώνοντας το φαινόμενο του *fouling*).
- Χημικοί μηχανισμοί (διαφορετικά χημικά, όπως κροκιδωτικά, οξειδωτικά προστίθενται στο ρεύμα τροφοδοσίας και αλλάζουν τη χημεία του νερού και μειώνουν τη συγγένεια των *foulants* στην επιφάνεια της μεμβράνης).
- Βιολογικοί μηχανισμοί (απομακρύνονται οι βιοαποικοδομήσιμες ουσίες που σχετίζονται με το φαινόμενο του *fouling*).

Μελλοντική έρευνα απαιτείται για την ανακάλυψη νέων τεχνολογιών προ-επεξεργασίας των υδάτων, που να βελτιώνουν την ποιότητά τους και κυρίως να ελέγχουν το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών, με ένα οικονομικά αποδοτικό και συνάμα περιβαλλοντικά φιλικό (λιγότερη χρήση χημικών και δευτερεύουσα επιμόλυνση) τρόπο. Αυτό είναι απαραίτητο για τη βιωσιμότητα των τεχνικών LPMs στην επεξεργασία υδάτων για την ιδιωτική χρήση, αλλά και για τη χρήση τους σε μικρές κοινωνίες (Huang et al., 2009).

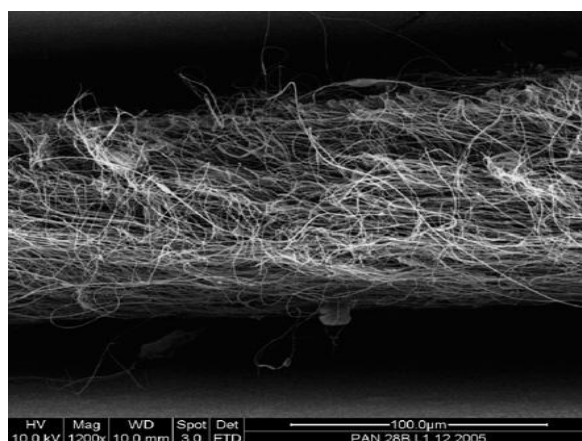
6.3 Εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στην επεξεργασία υδάτων

Η απομάκρυνση σωματιδίων και μικροβιολογικών προσμείξεων αποτελεί το σημαντικότερο βήμα, για τη διεργασία καθαρισμού των υδάτων. Τα σωματίδια εφόσον δεν απομακρυνθούν, τείνουν να δημιουργούν το φαινόμενο του *fouling*, που

εξετάστηκε λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 4, και επομένως η μεμβράνη δεν αποδίδει και δεν παράγεται υψηλούς ποιότητας νερό.

Οι πορώδεις πολυμερικές μεμβράνες υπερδιήθησης, που κατασκευάζονται βάσει κάποιας συμβατικής μεθόδου, όπως η αναστροφή της φάσης (*phase inversion*) έχουν ορισμένους εγγενείς περιορισμούς. Παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα ροής και μεγάλη τάση έμφραξης, εξαιτίας της γεωμετρίας των πόρων τους, του μεγέθους των πόρων τους και του σχηματισμού μικρών κενών, κατά μήκος της μεμβράνης.

Η νανοτεχνολογία έχει εισάγει διαφορετικούς τύπους νανο-υλικών για την επεξεργασία υδάτων, με πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Τελευταία, η βιομηχανία φίλτρανσης τείνει να αντικαταστήσει τις ασύμμετρες, πορώδεις, πολυμερικές μεμβράνες υπερδιήθησης (με πορώδες περίπου 34%), με μεμβράνες, από νανοΐνες (*nanofibers*), που έχουν πορώδες περίπου 70%. Στην υψηλή τιμή του πορώδους των *nanofibers* μεμβρανών οφείλεται η αύξηση της ταχύτητας φίλτρανσης που παρατηρείται (Chu et al., 2009). Οι νανοΐνες έχουν χαμηλό μοριακό βάρος, υψηλή διαπερατότητα και μικρό μέγεθος πόρων, σχετικά χαμηλό κόστος και είναι ενεργειακά αποδοτικές, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλες για χρήση σε μεγάλο πλήθος εφαρμογών φίλτρανσης και ιδιαίτερα στην επεξεργασία υδάτων. Επίσης, οι *nanofibers* μεμβράνες διαθέτουν μοναδικές ιδιότητες, όπως μεγάλη ειδική επιφάνεια (εύρος από 1 έως 35m²/g ανάλογα με τη διάμετρο των ινών), καλή διασυνδεσιμότητα των πόρων και δυνατότητα να ενσωματώνουν την ενεργή χημεία ή λειτουργικότητα σε νανοκλίμακα (Barhate et al., 2007).



Εικόνα 6.1: SEM (scanning electron microscopy) απεικόνιση του μέσου φίλτρανσης με νανοΐνες.

(Barhate et al., 2007)

Προσροφητικά υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes – CNTs*) έχουν εξαιρετικές προσροφητικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται συχνά για την απομάκρυνση των οργανικών και βιολογικών ακαθαρσιών στα ύδατα. Συγκεκριμένα, τα CNTs είναι αποτελεσματικά τόσο στην απομάκρυνση οργανικών ουσιών, όπως είναι οι πολυκυκλικές αρωματικές οργανικές ενώσεις (PAH), όσο και μεγάλου εύρους βιολογικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των *βακτηρίων, ιών, της φυσικής οργανικής ύλης (NOM)* και *κυανοβακτηριακών τοξινών*. Η υψηλή απόδοση των CNTs στην απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών, οφείλεται κυρίως στις εξαιρετικές φυσικές, κυτταροτοξικές (*cytotoxic*) και λειτουργικές τους ιδιότητες (*Upadhyayula et al., 2009*).

Σπουδαίο ενδιαφέρον για την απολύμανση των υδάτων έχει προκύψει με τη χρήση νανοδομημάτων που περιέχουν άργυρο (Ag). Πρόσφατα ο συνδυασμός των νανοδομημάτων αργύρου, με την επιφάνεια του βακτηριακού κυττάρου *Lactobacillus fermentum*, που αναφέρεται και ως βιογενής Ag ή bio-Ag⁰, θεωρείται ότι έχει εξαιρετικές αντιϊκές ιδιότητες, συνεισφέροντας ιδιαίτερα στην αδρανοποίηση των βακτηριοφάγων, όπως είναι ο *MS-2* και *νοροϊών (noroviruses)*, που παρατηρούνται στα λύματα. Επίσης, ο άργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο του φαινομένου του *biofouling*, με την επίστρωση nAg⁰ απευθείας στην επιφάνεια της μεμβράνης ή με την ενσωμάτωσή του στο καλούπι της πολυμερικής μεμβράνης (*Gusseme et al., 2011*).

6.4 Μέθοδος της ευθείας ώσμωσης (forward osmosis)

Η μέθοδος της ευθείας ώσμωσης (*forward osmosis – FO*) είναι μια ωσμωτική διαδικασία, η οποία όπως και η αντίστροφη ώσμωση, χρησιμοποιεί μια ημιπερατή μεμβράνη για την πραγματοποίηση του διαχωρισμού των υδάτων από τις διαλυμένες ουσίες. Η ωθούσα δύναμη για το διαχωρισμό αυτό είναι η διαφορά ωσμωτικής πίεσης, κατά μήκος της μεμβράνης, δηλαδή το νερό τροφοδοσίας οδηγείται διαμέσου της μεμβράνης από ένα διάλυμα μικρότερου χημικού δυναμικού σε μεγαλύτερο.

Η FO μέθοδος παρουσιάζει μεγάλη ποικιλία εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων της επεξεργασίας υδάτων, διεργασιών τροφίμων, σε συσκευές ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων, με κύρια εφαρμογή τα τελευταία χρόνια, την αφαλάτωση θαλασσινού νερού (*Geise et al., 2010*). Στην περίπτωση αυτή, η ημιπερατή μεμβράνη λειτουργεί σαν εμπόδιο, το οποίο επιτρέπει τη διέλευση του νερού, ενώ παράλληλα

“μπλοκάρει” τα άλατα και για το λόγο αυτό η ευθεία ώσμωση έχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης μεγάλου εύρους ανεπιθύμητων προσμείξεων.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν σημαντικά εμπόδια, για τη χρήση της μεθόδου της ευθείας ώσμωσης, ως μια νέα τεχνολογία για την παραγωγή νερού, ορισμένα εκ των οποίων είναι:

- Ο μικρός αριθμός διαθέσιμων εμπορικών μεμβρανών FO με κατάλληλη απόδοση διαχωρισμού.
- Η έλλειψη φιλικών προς το χρήστη και οικονομικών λύσεων.

Μια σημαντική πρόκληση για τη μέθοδο της FO είναι ο σχεδιασμός της ίδιας της μεμβράνης, αρχικά, ώστε να μειωθούν, τόσο η εσωτερική, όσο και η εξωτερική πόλωση συγκέντρωσης. Όταν μια ασύμμετρη μεμβράνη χρησιμοποιείται στην ευθεία ώσμωση, η εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης προκύπτει στο πορώδες στρώμα στήριξης της μεμβράνης, ελαττώνοντας την ωθούσα δύναμη και επομένως τη ροή του διαλύτη. Η ιδανική μεμβράνη ευθείας ώσμωσης θα πρέπει να έχει λεπτό στρώμα στήριξης, με την κατάλληλη μηχανική δύναμη και μικρό πορώδες ή πολύ χαμηλή αντίσταση μεταφοράς, για να ελαττωθεί το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης και να ενισχυθεί η διαπερατότητα της μεμβράνης. Τελευταία, σύμφωνα με τη μελέτη του *Hausman et al.(2010)*, έχει σχεδιαστεί μεμβράνη ευθείας ώσμωσης κοίλων ινών, από το πολυμερές πολυβενζιμιδαζόλιο (*polybenzimidazole – PBI*). Πρόκειται για ένα υαλώδες πολυμερές με εξαιρετική θερμική και χημική αντοχή και έχει χρησιμοποιηθεί, επίσης, σε μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης και μικροπορώδεις μεμβράνες και πρόσφατα σε διαχωριστές μεμβρανών στα στοιχεία καυσίμου (*fuel cells*). Η μεμβράνη PBI παράγει υψηλή πυκνότητα ροής στη διεργασία ευθείας ώσμωσης και για το λόγο αυτό αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την ανάπτυξη της παραπάνω διεργασίας. Επιπρόσθετα, το φαινόμενο της έμφραξης (*fouling*) εμφανίζεται και στην περίπτωση των FO μεμβρανών και η επίλυση τέτοιων θεμάτων στην επιστήμη των πολυμερών και σχεδιασμού μεμβρανών θα μπορούσε να βοηθήσει την ανάπτυξη της τεχνολογίας της ευθείας ώσμωσης.

6.5 Εφαρμογή μεμβρανών για την αφαλάτωση με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πρόσβαση σε επαρκή ποσότητα νερού αποδεκτούς ποιότητας για ανθρώπινη κατανάλωση αποτελεί σύγχρονο παγκόσμιο πρόβλημα, το οποίο μπορεί να επιλυθεί σε κάποιο βαθμό, με την εφαρμογή της μεθόδου της αφαλάτωσης. Παρόλα αυτά η ενέργεια που απαιτείται για τις εγκαταστάσεις αφαλάτωσης, παραμένει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Η λύση μπορεί να προέλθει από το συνδυασμό δύο διαφορετικών τεχνολογιών, των διεργασιών μεμβρανών και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Schäfer *et al.*, 2005). Η διασύνδεση μεταξύ του συστήματος ανανεώσιμης ενέργειας (ΑΕ) και του συστήματος αφαλάτωσης συναντάται στο υποσύστημα εκείνο όπου η ενέργεια που παράγεται από το σύστημα ΑΕ προωθείται στη μονάδα αφαλάτωσης. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι ανεξάντλητες και έχουν σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη σε σύγκριση με τις συμβατικές πηγές ενέργειας. Για παράδειγμα δεν παρατηρείται καμία απελευθέρωση αέριων ή υγρών ρύπων, κατά τη λειτουργία τους. Μεταξύ των πιθανών συνδυασμών αφαλάτωσης νερού και τεχνολογιών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, υπάρχουν κάποιες που έχουν οικονομική και τεχνολογική σκοπιμότητα από άλλες. Η βέλτιστη επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας συνήθως προκύπτει έπειτα από μελέτη των τοπικών παραμέτρων της τοποθεσίας που θα κατασκευαστεί η μονάδα, όπως το μέγεθος της εγκατάστασης, την αλατότητα του νερού τροφοδοσίας, τις τοπικές υποδομές (δίκτυο ηλεκτρισμού, συγκοινωνίες), τις γεωγραφικές συνθήκες και το είδος και τη διαθεσιμότητα της ενέργειας με χαμηλό πάντα κόστος (Charcosset *et al.*, 2008).

Στη μελέτη της Schäfer *et al.*(2005), αναφέρεται η εφαρμογή ενός πλήρως αυτόνομου συστήματος αφαλάτωσης νερού, με το συνδυασμό της τεχνολογίας μεμβρανών (υπερδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση/νανοδιήθηση) και της ηλιακής ενέργειας, το οποίο αναπτύχθηκε στην Αυστραλία για απομακρυσμένες κοινωνίες, που είχαν πρόσβαση μόνο σε μολυσμένα επιφανειακά ή υφάλμυρα ύδατα. Η μεμβράνη υπερδιήθησης λειτουργεί για την προ-επεξεργασία του νερού, ώστε να απομακρύνονται παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια, ιοί) και κολλοειδή σωματίδια. Αυτό προστατεύει τη μεμβράνη αντίστροφης ώσμωσης/νανοδιήθησης από το φαινόμενο του *fouling* και μειώνεται η συχνότητα καθαρισμού αυτών των

μοντέλων. Αυτή η μέθοδος είναι η πιο κατάλληλη για μικρές εφαρμογές και περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια. Αντίθετα, για μεγαλύτερες μονάδες, η αιολική ενέργεια είναι πιο ελκυστική, αφού έχει μικρότερες απαιτήσεις σε έκταση και επιφάνεια.

Στις μέρες μας τα συγκεκριμένα συστήματα είναι ακόμα υπό εξέλιξη και οι όποιες εφαρμογές έχουν κυρίως πιλοτικό χαρακτήρα επίδειξης τεχνολογίας, με παραγωγική ικανότητα που κυμαίνεται από μερικά έως 100m³ την ημέρα. Μόλις πρόσφατα εμφανίστηκαν μονάδες μεσαίου μεγέθους που κάνουν χρήση ηλιακής ενέργειας, αλλά και πάλι λίγα σχέδια εμφάνισαν αξιόπιστα λειτουργικά χαρακτηριστικά (Παλιεράκης, 2007).

6.6 Η μέθοδος MBR για την επεξεργασία λυμάτων

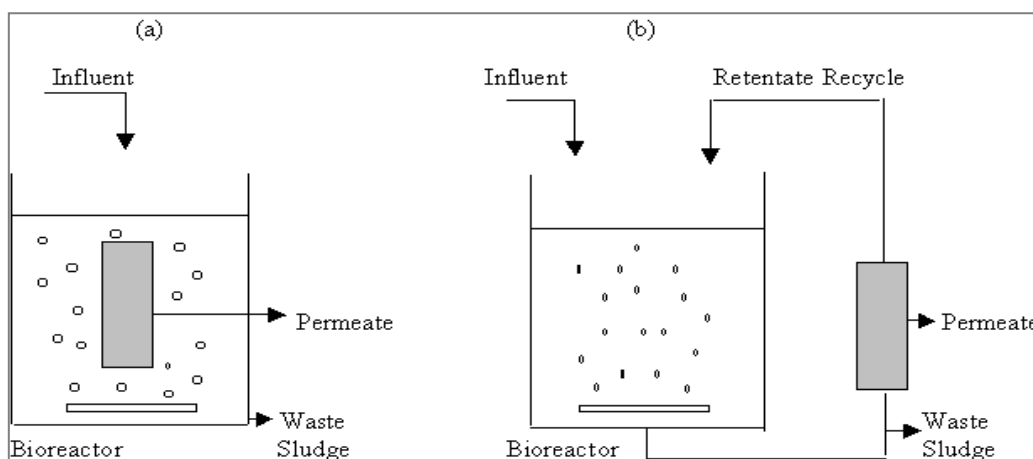
Τα προβλήματα της επεξεργασίας λυμάτων, ιδίως, σε τουριστικές περιοχές είναι ο απαιτούμενος χώρος, η αισθητική επίδραση στο άμεσο περιβάλλον και η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων. Η μέχρι τώρα σχετική τεχνολογία έχει λύσει το πρόβλημα της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων, αλλά με απαίτηση μεγάλης έκτασης και αύξησης του κόστους κατασκευής και κυρίως λειτουργίας/συντήρησης. Όμως το φλέγον πρόβλημα παραμένει η απαίτηση μεγάλων εκτάσεων που χρειάζονται, για τα κλασσικά συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, όπως είναι το σύστημα της ενεργού ιλύος.

Στα πλαίσια αυτά τα τελευταία χρόνια αναπτύχτηκε μια νέα τεχνολογία επεξεργασίας λυμάτων, στηριζόμενη στη βασική μέθοδο της ενεργού ιλύος και στη διύλιση, που είναι η μέθοδος *βιοαντιδραστήρα μεμβρανών* (*membrane bioreactor - MBR*), που αποτελεί μέθοδο ενεργού ιλύος με πολύ έντονο χαρακτήρα βιοδιάσπασης της οργανικής ύλης σε συνδυασμό με διύλιση (Μικροδιύλιση-MF ή Υπερδιύλιση-UF), σε αντικατάσταση των Δεξαμενών Τελικής Καθίζησης, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4. Το χρησιμοποιούμενο μέσο είναι προφανώς οι μεμβράνες νέας τεχνολογίας (Ottoson *et al.*, 2006). Οι μεμβράνες αυτές έχουν σχετικά μεγάλο βαθμό διαπερατότητας, με πόρους από 0.01μm ως 1.0μm και τοποθετούνται, είτε εντός του αεριζόμενου βιοαντιδραστήρα (*sMBR*), είτε εκτός αυτού (*side-stream MBR*). Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται μεγάλοι βαθμοί επεξεργασίας, ενώ η απαιτούμενη έκταση είναι περίπου το 1/10 μιας κλασσικής μονάδος παρατεταμένου αερισμού. Επίσης η πλεονάζουσα ιλύς είναι η ελάχιστη δυνατή και πλήρως σταθεροποιημένη.

Η όλη μονάδα τοποθετείται εντός χώρου προσαρμοσμένου στο περιβάλλον της περιοχής, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο αυτή πολύ ελκυστική για τουριστικές περιοχές με ακριβή κτήση γης. Το κόστος κατασκευής μιας τέτοιας μονάδος είναι περίπου ίδιο ή ελάχιστα μικρότερο μιας αντίστοιχης κλασσικής μονάδος ενεργού ιλύος, ενώ το κόστος λειτουργίας/συντήρησης περίπου 5% ως 10% υψηλότερο, αλλά με σαφείς τάσεις μείωσης. Η μέθοδος αυτή μπορεί να αποτελέσει αυτοτελή επεξεργασία, μετά από κάποια ειδική απλή προ-επεξεργασία ή συμπλήρωμα επεξεργασίας σε υφιστάμενες μονάδες, ως τριτογενής επεξεργασία και είναι πλέον κατάλληλη ως αποκεντρωμένο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων.

Στο παρελθόν δεν υπήρχαν συστήματα MBR και η τεχνολογία ήταν άγνωστη στην αγορά των μονάδων επεξεργασίας. Οι κύριοι λόγοι ήταν:

- Η μέθοδος δεν είχε δοκιμαστική εμπειρία.
- Υψηλά κόστη κατασκευής και κυρίως λειτουργίας (Μεμβράνες-Ενέργεια).
- Απαίτηση για ειδικευμένο προσωπικό λειτουργίας.
- Άγνωστες οι απαιτήσεις λειτουργίας/συντήρησης
- Άγνωστος ο ρυθμός απόρριψης (αντικατάστασης) των μεμβρανών.
- Μη απαίτηση υψηλών βαθμών απόδοσης.



Σχήμα 6.1: Τυπικά συστήματα MBR

α)sMBR, β)side-stream MBR.

(<http://www.diktioaigaiou.gr/contents/media/files/LIMNHPLASTHRA/ZAXARIAS.pdf>)

Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι τα συστήματα MBRs θεωρούνται αποτελεσματικά, ασφαλή εναλλακτικά συστήματα απολύμανσης, με σκοπό τον

έλεγχο των παθογόνων μικροοργανισμών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα (*Shang et al.*, 2005).

Συγκεκριμένα ένα σύστημα MBR παρουσιάζει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης σε κοπρανώδη κολοβακτηρίδια (*fecal coliforms*), καθώς και σε κολιφάγους (*coliphages*), συγκριτικά με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων, που ακολουθούνται συνήθως από κάποια τριτογενή επεξεργασία, όπως η φίλτρανση άμμου και η απολύμανση. Αυτό σημαίνει ότι ένα σύστημα MBR μπορεί όχι μόνο να αντικαταστήσει τις μεθόδους βιολογικής επεξεργασίας, αλλά και να περιορίσει την ανάγκη για επιπλέον απολύμανση με κάποια συμβατική μέθοδο (π.χ. χλωρίωση), με αποτέλεσμα να επιτύχει ικανοποιητική μικροβιακή απομάκρυνση σε λιγότερα στάδια από μια άλλη μέθοδο (*Zhang et al.*, 2007).

Οι μηχανισμοί απόρριψης των ιών από τους MBRs είναι ασαφείς και η έκταση της απομάκρυνσής τους εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, ενώ η παρουσία της βιομάζας και του κολλώδους βιοφίλμ, που αναπτύσσεται στην επιφάνεια της μεμβράνης, είχαν ως αποτέλεσμα τη βελτίωση του βαθμού απομάκρυνσης των ιών (*Shang et al.*, 2005). Η απομάκρυνση των *φάγων* στο σύστημα MBR μπορεί να αποδοθεί σε τρεις συνιστώσες: τη μεμβράνη, τη βιομάζα και το βιοφίλμ. Κατά την εμβάπτιση της μεμβράνης στη σταθεροποιημένη βιομάζα, η συνολική απομάκρυνση αυξάνεται ουσιαστικά μετά από την παρέλευση αρκετού χρονικού διαστήματος, ώστε να αναπτυχθεί το βιοφίλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης. Έτσι, η απομάκρυνση των *φάγων* στο σύστημα MBR βελτιώνεται με την παράταση της λειτουργικής περιόδου μεταξύ των καθαρισμών της μεμβράνης. Παρόλα αυτά, μετά από κάθε καθαρισμό θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον έλεγχο της συγκέντρωσης παθογόνων μικροοργανισμών στο διάλυμα των λυμάτων με την εφαρμογή επιπρόσθετης διαδικασίας απολύμανσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παγκόσμια πρόκληση για συνεχή παροχή ασφαλούς και υψηλούς ποιότητας νερού για ανθρώπινη κατανάλωση, η απαίτηση για μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και η ανάγκη για εξέλιξη της υπάρχουσας τεχνολογίας, με σκοπό την κάλυψη αυστηρών νομοθετικών ρυθμίσεων, σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης και των υγρών αποβλήτων που αποτίθενται στο φυσικό περιβάλλον, έχει οδηγήσει στη σημαντική ανάπτυξη των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες και στην εδραίωσή τους, ως η κύρια τεχνολογία για την αντιμετώπιση της έλλειψης νερού και για τον περιορισμό της μόλυνσης των υδάτων (Geise *et al.*, 2010). Η επιλογή της διεργασίας που θα χρησιμοποιηθεί ως κύρια μέθοδος ή σε συνδυασμό με άλλες τεχνολογίες εξαρτάται από τον τύπο των υλικών ή μικροοργανισμών, που θα πρέπει να απομακρυνθούν από το προς επεξεργασία νερό και από τις απαιτούμενες προδιαγραφές ποιότητας (Peters *et al.*, 2010).

Οι διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση (*pressure driven membrane processes*), είναι πλήρως ενταγμένες στη βιομηχανική παραγωγή (*industrially implemented*) και γενικότερα θεωρούνται ως μια τεχνολογία της οποίας η πρακτική αξία έχει αποδειχθεί. Οι κυριότερες μέθοδοι φίλτρανσης που χρησιμοποιούνται είναι: η αντίστροφη ώσμωση, η υπερδιήθηση, η μικροδιήθηση και η νανοδιήθηση (Brandhuber *et al.*, 1998). Οι μέθοδοι αυτοί κερδίζουν ολοένα και περισσότερο έδαφος σε διάφορες εφαρμογές της επεξεργασίας και καθαρισμού των υδάτων, τόσο εξαιτίας της εξαιρετικής ενεργειακής της απόδοσης, όσο και μιας σειράς χαρακτηριστικών, όπως η σταθερότητα των εγκαταστάσεων, ο μικρός χρόνος κατασκευής, η εύκολη, οικονομική, μακροπρόθεσμη και αξιόπιστη λειτουργία της εκάστοτε μεθόδου, με δυνατότητα επίτευξης υψηλών ρυθμών απόρριψης, για χημικές και βιολογικές ουσίες (Peters *et al.*, 2010).

Η διεργασία μεμβράνης θεωρείται ως μια φυσική διεργασία (*unit operation*), κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα περισσότερο ή λιγότερο εκλεκτική μεταφορά μάζας δια μέσου της μεμβράνης, η οποία επιτρέπει επιλεκτικά σε κάποια είδη (μόρια, σωματίδια, μικροοργανισμούς) με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν. Από οικονομικής άποψης, οι διεργασίες της μικρο- και υπερ-διήθησης

έχουν χαμηλότερο κόστος, από την αντίστροφη ώσμωση και τη νανοδιήθηση, παρόλο που τα τελευταία χρόνια, το κόστος μιας εγκατάστασης αντίστροφης ώσμωσης έχει ελαττωθεί, εξαιτίας της διάδοσης αυτής της τεχνολογίας για την αφαλάτωση του νερού (*Bottino et al., 2008*).

Η πιο σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό είναι η διάμετρος (μέγεθος) του πόρου και για αυτό η διάμετρος του πόρου της μεμβράνης θα πρέπει να είναι μικρότερη από τη διάμετρο του διαχωριζόμενου σωματιδίου. Δύο σημαντικές παράμετροι καθορίζουν την απόδοση μιας μεμβράνης και μπορούν να μελετηθούν μόνο όταν είναι γνωστός ο μηχανισμός μεταφοράς δια μέσου της μεμβράνης: η εκλεκτικότητα και η πυκνότητα ροής ή απλώς ροή (*flux*), για μια δοσμένη μεμβράνη (*Rivas et al., 2009*). Στις πορώδεις μεμβράνες, ο διαχωρισμός στηρίζεται στη διαφορά μεγέθους, σχήματος και διάκρισης φορτίου, δηλαδή ο κύριος μηχανισμός διήθησης είναι ο μηχανισμός της ημι-περατότητας, ενώ οι μη πορώδεις μεμβράνες στηρίζονται στο μηχανισμό της διάλυσης - διάχυσης.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των μεμβρανών ποικίλουν όσον αναφορά τη χημική τους σύσταση και τη διεργασία παραγωγής τους. Ωστόσο ένα ιδανικό υλικό θα μπορούσε να θεωρηθεί αυτό που προσδίδει μεγάλη μηχανική αντοχή, διατηρεί υψηλή ενεργότητα και πραγματοποιεί τον επιθυμητό διαχωρισμό (*Judd et al., 2006*). Οι πολυμερικές μεμβράνες πλεονεκτούν εκεί όπου μειονεκτούν οι ανόργανες, και το αντίστροφο, δηλαδή έχουν χαμηλότερο κόστος και ποικίλες λειτουργίες. Είναι κατάλληλες για διαχωρισμούς που λαμβάνουν χώρα σε ήπιες συνθήκες, ιδίως όσον αφορά τη θερμοκρασία, που δε μπορεί να ανέβει σε πολύ υψηλά επίπεδα, χωρίς να αποσυντεθεί το πολυμερικό υλικό (*Chu et al., 2009*). Κάποια από τα υλικά που χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή μεμβρανών, είναι τα πολυμερή οξική κυτταρίνη (*cellulose acetate*), πολυσουλφόνες (*polysulfone*) και πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (*PVDF*) (*Pearce et al, 2009*). Συχνά είναι απαραίτητο να καταστεί η πολυμερής μεμβράνη υδρόφιλη, επειδή τα περισσότερα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μεμβρανών είναι υδρόφοβα και επειδή μια υδρόφιλη μεμβράνη δρα αποτελεσματικά στην ελαχιστοποίηση του φαινομένου της «έμφραξης (*fouling*)», το οποίο μαζί με το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης (*CP-concentration Polarization*), αποτελούν τα κύρια περιοριστικά φαινόμενα που συμβαίνουν στην τεχνολογία μεμβρανών (*Γκέκας, 2000*).

Το φαινόμενο του *fouling* ή αλλιώς της εναπόθεσης συστατικών σε στερεή φάση πάνω στην επιφάνεια ή και μέσα στους πόρους μιας μεμβράνης, οδηγεί σε ελάττωση της πυκνότητας ροής (*flux*), μειώνει τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης και ταυτόχρονα αυξάνει την πίεση λειτουργίας και την ανάγκη για μεγαλύτερη συχνότητα καθαρισμού της μεμβράνης (Madaeni et al., 1998). Σχεδόν όλα τα συστατικά τροφοδοσίας έχουν την τάση να προκαλούν έμφραξη σε κάποιο βαθμό στη μεμβράνη. Οι ουσίες που προκαλούν έμφραξη, αναφερόμενες ως *foulants* μπορεί να διακριθούν σε οξείδια μετάλλων, ανόργανα ή οργανικά κολλοειδή και βακτήρια ή μικροοργανισμοί (Bottino et al., 2008). Ιδιαίτερα, στην περίπτωση συστημάτων βιο-αντιδραστήρων μεμβρανών (*MBR-membrane bioreactor*), κύρια αιτία για το φαινόμενο της έμφραξης, θεωρείται η ύπαρξη των λεγόμενων EPS (*extracellular polymeric substances*) ουσιών ή εξωκυτταρικών πολυμερικών ουσιών, σε δεσμευμένη ή διαλυτή/κολλοειδή μορφή (Drews et al., 2006). Οι ουσίες EPS μπορεί να επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση των μεμβρανών, αλλά για μια περισσότερο αξιόπιστη περιγραφή του φαινομένου της έμφραξής τους, θα πρέπει μελλοντικά να ληφθούν υπόψη κάποιοι παράγοντες, όπως η επίδραση μετάλλων, μέσων καθίζησης, φυσικοχημικών παραμέτρων του συστήματος, χαρακτηριστικά των μεμβρανών και εφαρμοζόμενα χημικά μέσα καθαρισμού, σε πραγματική εφαρμογή (Al-Halbouni et al., 2007).

Η φύση και η έκταση του φαινομένου του *fouling* επηρεάζεται ισχυρά από τη φυσικοχημική φύση της μεμβράνης και της/των διαλυμένης/ων ουσίας/ών. Η χημεία της επιφάνειας της μεμβράνης, οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας – διαλυμένης ουσίας και διαλυμένης ουσίας – μεμβράνης αποτελούν βασικά στοιχεία για την κατανόηση του φαινομένου του *fouling* (Rivas et al., 2009). Ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών μπορεί να αποτρέψει ικανοποιητικά το φαινόμενο αυτό. Ωστόσο θα πρέπει να περιορίζεται στην ελάχιστη συχνότητα, επειδή ο επαναλαμβανόμενος καθαρισμός μπορεί να βραχύνει τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης και η απόρριψη των χημικών αντιδραστηρίων, που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό, ενέχει επιπρόσθετο πρόβλημα (Yamamura et al., 2007). Για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης και παράλληλα τη μείωση της ανάγκης για καθαρισμό των μεμβρανών, προτείνεται τροποποίηση των μεμβρανών, μέσω της αλλαγής των ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους, ώστε να είναι λιγότερο πιθανή η εμφάνιση του φαινομένου του *fouling* (Geise et al., 2010).

Η χρήση της τεχνολογίας μεμβρανών για την απολύμανση των υδάτων και επομένως την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών από αυτά, είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική και εξαρτάται σε ένα μεγάλο ποσοστό από το μέγεθος των πόρων τους. Συγκεκριμένα, βάσει διαφόρων μελετών που έχουν γίνει, φαίνεται ότι η μέθοδος της μικροδιήθησης απομακρύνει αποτελεσματικά άλγη, πρωτόζωα (*Giardia*, *Cryptosporidium*) (Bottino et al., 2008) και αρκετά είδη βακτηρίων, ενώ οι ιοί απομακρύνονται μερικώς ή και καθόλου, με τη μικροδιήθηση, ενώ οι μέθοδοι της υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνουν απομάκρυνση και των τεσσάρων ομάδων μικροοργανισμών, δηλαδή των βακτηρίων, ιών, κύστεων πρωτόζωων και φυτικών βακτηρίων, πλήρως ή σε ένα αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Η απομάκρυνση των ιών είναι περισσότερο αποτελεσματική με τη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης, που χαρακτηρίζονται από το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης ουσίας (*cut-off membranes*) (Bennett et al., 2008).

Η υπερδιήθηση, ως μέθοδος απολύμανσης του νερού, έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων, αφού παράγεται νερό αμετάβλητης ποιότητας και δεν υπάρχει κίνδυνος επανεμφάνισης των βακτηρίων και τοξικότητας στο νερό. Επιπλέον, είναι οικονομικά βιώσιμη μέθοδος, εξαιτίας του συνεχώς αυξανόμενου αριθμού κατασκευαστών μεμβρανών (Barbot et al., 2009). Έτσι, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρύτατα για την επεξεργασία διαφόρων τύπων υδάτων, με το 50% των εφαρμογών να αναφέρεται σε επιφανειακά ύδατα (Arnal et al., 2004). Ωστόσο, η εφαρμογή της υπερδιήθησης σε επιφανειακά ύδατα, με υψηλό οργανικό φορτίο, δε δρα αποτελεσματικά και απαιτείται η χρήση της σε συνδυασμό με συμβατικές μεθόδους, όπως η προσρόφηση, η κροκίδωση και η οξειδωση. Επίσης, οι μέθοδοι της υπερ- και μικρο-διήθησης μπορούν να συνδυαστούν με άλλες διεργασίες μεμβρανών, όπως η νανοδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση, με σκοπό την παραγωγή υψηλούς ποιότητας νερού, σύμφωνα με τη νομοθεσία (J.-M. Lainé et al., 2000). Παρόλα αυτά, η αποδοτικότητα της απομάκρυνσης παθογόνων μικροοργανισμών από το νερό επηρεάζεται άμεσα από το φαινόμενο του *fouling* και την ακεραιότητα (*integrity*) της μεμβράνης, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να μην αποτελούν απαραίτητα το τελικό εμπόδιο για την απομάκρυνση διαφόρων τύπων μικροοργανισμών.

Παρά το γεγονός ότι οι διεργασίες της φίλτρανσης μέσω μεμβρανών είναι τεχνολογικά ικανές να διασφαλίζουν την παραγωγή πόσιμου νερού, με τα υψηλότερα

πρότυπα ποιότητας, είναι αμφισβητήσιμο αν το επεξεργασμένο νερό διατηρεί τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά, μέχρι και την κατανάλωσή του. Συνθήκες, όπως ο σχηματισμός βιοφίλμ σε εσωτερικές σωληνώσεις και το φαινόμενο της διάβρωσης, επηρεάζουν τη βιο-σταθερότητα του πόσιμου νερού (*Upadhyayula et al., 2009*).

Η σύγχρονη έρευνα για την παρασκευή μεμβρανών επικεντρώνεται στην επίλυση τέτοιων προβλημάτων και οι νέες προκλήσεις αναφέρονται στη σύνθεση μεμβρανών με υψηλή χημική σταθερότητα, για την ανάκτηση του νερού υγρών αποβλήτων, την ανάπτυξη μεμβρανών και διατάξεων (*modules*) αυτών, με ιδιότητες ενάντια στο φαινόμενο του *fouling*, καθώς και την προετοιμασία μεγάλων επιφανειών μεμβρανών, με ομογενή χαρακτηριστικά και την ελαχιστοποίηση της ενεργειακής κατανάλωσης, κατά τη διάρκεια των εφαρμογών. Η απόδοση μιας διεργασίας μεμβράνης, στην παραγωγή πόσιμου νερού, είναι δυνατόν να βελτιωθεί με την κατάλληλη επιλογή του υλικού και της δομής της μεμβράνης, τη διαμόρφωση της διάταξης (*module*) και την ενδεχόμενη προ-επεξεργασία του διαλύματος, ώστε να ανακτηθεί η αρχική επίδοση της μεμβράνης (*Bottino et al., 2008*). Έτσι, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις, οι διεργασίες επεξεργασίας των υδάτων ωφελούνται από μεμβράνες, με υψηλή παραγωγικότητα και εκλεκτικότητα, χαρακτηριστικά που καθορίζονται από τη δομή τους. Η φυσική μορφολογία των μεμβρανών είναι πολύπλοκη και χρειάζονται νέοι μέθοδοι για τον έλεγχο και την ανάλυση της δομής τους και την εκτίμηση της επίδρασης αυτών στη μεταφορά του νερού και των διαλυτών ουσιών (*Geise et al., 2010*).

Η μελλοντική ανάπτυξη της τεχνολογίας μεμβρανών καθορίζεται από παράγοντες, όπως είναι (*Peters et al., 2010*):

- Ο βαθμός καθαρισμού των υδάτων εντάσσεται στις αυστηρές νομοθετικές ρυθμίσεις σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης και των υγρών αποβλήτων που αποτίθενται στο φυσικό περιβάλλον.
- Η μείωση του κόστους επεξεργασίας, εξαιτίας της αυξανόμενης εμπειρίας λειτουργίας και της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής των μεμβρανών.
- Η παραγωγή των μεμβρανών για συγκεκριμένες εφαρμογές.
- Η αυξημένη προσπάθεια, για μείωση του φαινομένου της έμφραξης στην επιφάνεια μιας μεμβράνης, από βιολογικές ουσίες (*biofouling*).
- Η αξιόπιστη παρακολούθηση της διεργασίας.

- Οι πρότυπες έννοιες εγκατάστασης με εύκολη προσαρμογή για κάθε μεμονωμένη περίπτωση.
- Η ενσωμάτωση της τεχνολογίας των μεμβρανών σε ένα συνολικό σύστημα επεξεργασίας νερού βασισμένο σε υψηλές απαιτήσεις.

Επιπρόσθετα, απαιτείται η ανάπτυξη τεχνολογιών, που υποστηρίζουν εναλλακτικά συστήματα, όπως είναι τα συστήματα επεξεργασίας στο σημείο της χρήσης (*point of use*). Η φιλοσοφία επεξεργασίας στο σημείο της χρήσης είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους επεξεργασίας που μπορεί να αντικαταστήσει την ανάγκη για μια συγκεντρωτική μονάδα εγκατάστασης. Τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν φίλτρα προσρόφησης ή ένα σύστημα ιονανταλλαγής, που εγκαθίστανται σε έναν ή σε περισσότερους κρουνοί (*taps*). Εναλλακτικά, ορισμένα συστήματα περιέχουν μια μονάδα αντίστροφης ώσμωσης σε επαφή με μια δεξαμενή αποθήκευσης πόσιμου νερού, που συνδέεται με στρόφιγγα διανομής (*Upadhyayula et al., 2009*).

Συμπερασματικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η τεχνολογία μεμβρανών είναι σημαντικό εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της ποιότητας των υδάτων και επομένως τον περιορισμό προβλημάτων που σχετίζονται με την ανθρώπινη υγεία, αφού είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απολύμανση του νερού και την απομάκρυνση της οποιασδήποτε επιμόλυνσης. Παρόλα αυτά κρίνεται σκόπιμη η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, διότι τα υπάρχοντα συστήματα, πολλές φορές δεν είναι δυνατόν να εφαρμοστούν σε απομακρυσμένες περιοχές και να λειτουργήσουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα, εξαιτίας του μεγάλου τους κόστους και της μειωμένης απόδοσής τους. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται συνεχής και περαιτέρω έρευνα για την εξέλιξη τέτοιων συστημάτων επεξεργασίας υδάτων, με ένα κοινωνικό, οικονομικό και περιβαλλοντικά βιώσιμο τρόπο.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΗ BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Al-Halbouni D., Traber J., Lyko S., Wintgens T., Melin T., Tacke D., Janot A., Dott W. and Hollender J., (2007).** “Correlation of EPS content in activated sludge at different sludge retention times with membrane fouling phenomena”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 42: 1475-1488.
2. **Arkhangelsky E. and Gitis V., (2008).** “Effect of transmembrane pressure on rejection of viruses by ultrafiltration membranes”. *Separation and purification technology*. Unit of Environmental Engineering, University of the Negev, Israel. 62:619-628.
3. **Arnal J.M., Sancho M., Fayos B.G., Verdú G. and Lora J., (2009).** “Ultrafiltration as an alternative membrane technology to obtain safe drinking water from surface water: 10 years of experience on the scope of the Aquapot project”. *Desalination*. Chemical and nuclear engineering department, Polytechnic University of Valencia, Spain. 248:34-41.
4. **Arnal J.M., Sancho M., Fayos B.G., Lora J. and Verdú G., (2007).** “Aquapot: UF real applications for water potabilization in developing countries. Problems, location and solutions adopted”. *Desalination*. Chemical and nuclear engineering department, Polytechnic University of Valencia, Spain. 204:316-321.
5. **Arnal J.M., Sancho M., Fayos B.G., Lora J. and Verdú G., (2006).** “UF-designed facility location protocol for a potable water treatment in developing countries”. *Desalination*. Chemical and nuclear engineering department, Polytechnic University of Valencia, Spain. 200:322-324.
6. **Arnal J.M., Sancho M., Verdú G., Lora J., Marín J.F. and Cháfer J. (2004).** “Selection of the most suitable ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries”. *Desalination*. Chemical and nuclear engineering department, Polytechnic University of Valencia, Spain. 168:265-270.

7. **Barbot E., Carretier E., Wyart Y., Marrot B. and Moulin P., (2009).** “Transportable membrane process to produce drinking water”. *Desalination*. 248:58-63.
8. **Barhate S.R. and Ramakrishna S., (2007).** “Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials”. *Journal of membrane science*. Elsevier B.V. 296:1-8.
9. **Bennett A., (2008).** “Drinking water: Pathogen removal from water-technologies and techniques”. *Filtration and separation*. Elsevier Ltd. 45(10):14-16.
10. **Bennett A., (2005).** “Maintaining the integrity of filtration systems”. *Filtration and separation*. Elsevier Ltd. 30-33.
11. **Betancourt Q.W. and Rose B.J., (2004).** “Drinking water treatment processes for removal of *Cryptosporidium* and *Giardia*”. *Veterinary Parasitology*. Department of Fisheries and Wildlife, Michigan State University, USA. 126:219-234.
12. **Bodzek M. and Konieczny K., (1998).** “Comparison of various membrane types and module configurations in the treatment of natural water by means of low-pressure membrane methods”. *Separation and purification technology*. Technical University of Silesia, Institute of water and wastewater engineering, Poland. 14:69-78.
13. **Bottino A., Capannelli G., Comite A., Ferrari F., Firpo R. and Venzano S., (2008).** “Membrane technologies for water treatment and agroindustrial sectors”. *C.R.Chimie*. Dipartimento di Chimica, Università di Genova, Italy. 12:882-888.
14. **Brandhuber G. and Amy G., (1998).** “Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water”. *Desalination*. Department of Civil and Environmental Engineering, University of Colorado, Boulder. 117:1-10.
15. **Charcosset C., (2008).** “A review of membrane processes and renewable energies for desalination”. *Desalination*. Elsevier B.V. 245:214-231.
16. **Chu B. and Hsiao S.B., (2009).** “The role of polymers in breakthrough technologies for water purification”. *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics*. Department of Chemistry, Stony Brook University, New York. 47:2431-2435.

17. **Coquery M., Morin A., Bécue A. and Lepot B., (2005).** “Priority substances of the European Water Framework Directive: analytical challenges in monitoring water quality”. *Trends in analytical chemistry*. Elsevier Ltd. 24(2):117-127.
18. **Crozes F.G., Jacangelo G.J., Anselme C. and Lainé M.J., (1997).** “Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling”. *Journal of membrane science*. Elsevier Science B.V. 124:63-76.
19. **Di Zio A., Prisciandaro M. and Barba D., (2005).** “Disinfection of surface waters with UF membranes”. *Desalination*. Dipartimento di Chimica, Università dell’Aquila, Italy.179:297-305.
20. **Domnick Hunter Technologies (2001).** *Introduction to filtration*. PTI Technologies Ltd, UK.
21. **Drews A., Lee C-H. and Kraume M., (2006).** “Membrane fouling-a review on the role of EPS”. *Desalination*. Elsevier B.V.200:186-188.
22. **Drews A., Vocks M., Iversen V., Lesjean B. and Kraume M., (2005).** “Influence of unsteady membrane bioreactor operation on EPS formation and filtration resistance”. *Desalination*. Elsevier B.V. 192:1-9.
23. **Eykamp W., (1999).** “Microfiltration and ultrafiltration”. *Membrane separation technology-principles and applications*. Elsevier science B.V., Amsterdam, The Netherlands.21-22.
24. **Field R.W., (1996).** “Mass transport and the design of membrane systems”. *Industrial membrane separation technology*. Blackie Academic & Professional, Glasgow.67 – 113.
25. **Fiksdal L. and Leiknes T., (2006).** “The effect of coagulation with MF/UF membrane filtration for the removal of virus in drinking water”. *Journal of Membrane Science*. University of Science and Technology, Norway. 279:364-371.
26. **Finley J., (2005).** “Ceramic membranes: a robust filtration alternative”. *Filtration and separation*. Elsevier Ltd. 34-37.
27. **Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T. and Melin T., (2007).** “State-of-the-art of reverse osmosis desalination”. *Desalination*. Institut für Verfahrenstechnik, Aachen, Germany. 216:1-76.

28. **Geise M.G, Lee H.-S., Miller J.D., Freeman D.B., Mcgrath E.J. and Paul R.D., (2010).** “Water purification by membranes: The role of polymer science”. *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics*. Department of Chemical Engineering, The University of Texas, Austin, Texas and Department of Chemistry, Macromolecules and Interfaces Institute, Virginia. 48:1685-1718.
29. **Goret C., Escobar C.I., Gruden L.C. and Cai G., (2009).** “Development of microbial sensing membranes”. *Desalination*. Elsevier B.V. 248: 99-105.
30. **Greenlee F.L., Lawler F.D., Freeman D.B., Marrot B. and Moulin P., (2009).** “Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 43:2317-2348.
31. **Guo H., Wyart Y., Perot J., Nauleau F. and Moulin P., (2009).** “Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: A review”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 44:41-57.
32. **Gusseme De B., Hennebel T., Christiaens E., Saveyn H., Verbeken K., Fitts P.J., Boon N. and Verstraete W., (2011).** “Virus disinfection in water by biogenic silver immobilized in polyvinylidene fluoride membranes”. *Water Research, a Journal of the International Water Association*. Elsevier Ltd 45:1856-1864.
33. **Guy B.S. and Bernard M.S., (2005).** “What is behind the growth in filtration?”. *Filtration Industry Analyst*. Elsevier Ltd. 6-8.
34. **Hagen K., (1998).** “Removal of particle, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment”. *Desalination*. WABAG Wassertechnischen Anlagen GmbH, Germany. 119:85-91.
35. **Hausman R., Digman B., Escobar C.I., Coleman M. and Chung T-S., (2010).** “Functionalization of polybenzimidazole membranes to impart negative charge and hydrophilicity”. *Journal of membrane science*. Elsevier B.V. 363: 195-203.
36. **Hsu B-M. and Yeh H-H., (2002).** “Removal of *Giardia* and *Cryptosporidium* in drinking water treatment: a pilot-scale study”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 37: 1111-1117.
37. **Huang H., Schwab K. and Jacangelo G.J., (2009).** “Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review”. *Environmental Science &*

- Technology*. Johns Hopkins University, Center for water and health, Virginia. 43(9):3011-3017.
38. **Jacangelo J.G., Aleta E.M., Carns K.E., Cumming E.W. and Mallevialle J. (1989).** “Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal”. *American Water Works Association Journal*. Elsevier Ltd. 81(11):68-75.
39. **Judd S., (2006).** “Principles and applications of membrane bioreactors in water and wastewater treatment”. *The MBR book*, Elsevier.
40. **Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G. and Ohkuma N., (2004).** “Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 38:3431-3441.
41. **Lainé J.-M., Vial D. and Moulart P., (2000).** “Status after 10 years of operation-overview of UF technology today”. *Desalination*. Elsevier Ltd. 131:17-25.
42. **Langlet J., Ogorzaly L., Schrotter J-C., Machinal C., Gaboriaud F., Duval F.L.J. and Gantzer C., (2009).** “Efficiency of MS2 phage and Qβ phage removal by membrane filtration in water treatment: Applicability of real-time RT-PCR method”. *Journal of membrane science*. Elsevier Ltd. 326:111-116.
43. **Lebleu N., Roques C., Aimar P. and Causserand C., (2010).** “Effects of membrane alterations on bacterial retention”. *Journal of membrane science*. Elsevier Ltd. 348:56-65.
44. **Lénès D., Deboosere N., Ménard-Szczebara F., Jossent J., Alexandre V., Machinal C. and Vialette M., (2010).** “Assessment of the removal and inactivation of influenza viruses H5N1 and H1N1 by drinking water treatment”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 44: 2473-2486.
45. **Litter I.M., Morgada E.M. and Bundschuh J., (2010).** “Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption”. *Journal of Environmental pollution*. Elsevier Ltd. 158:1105-1118.
46. **Madaeni S. S., (1998).** “The application of Membrane Technology for Water Disinfection”. *Water Research*. Chemical Engineering Department, Razi University, Iran. 33(2):301-308.

47. **Madaeni S.S., (1997).** “Mechanism of virus removal using membranes”. *Filtration and Separation*. Chemical Engineering Department, Razi University, Iran. 61-65.
48. **Madaeni S.S., Mohamamdi T. and Moghadam K.M., (2001).** “Chemical cleaning of reverse osmosis membranes”. *Desalination*. Elsevier Science B.V. 134:77-82.
49. **Metcalf & Eddy, (2003).** *Wastewater Engineering: Treatment and reuse (4th ed.)*. McGraw-Hill, New York.
50. **Mi B., Eaton L.C., Kim J-H., Colvin K.C., Lozier C.J. and Marinas J.B., (2004).** “Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral – wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 38:3821-3832.
51. **Muhammad N., Sinha R., Krishnan E.R. and Patterson L.C., (2009).** “Ceramic filter for small system drinking water treatment: Evaluation of membrane pore size and importance of integrity monitoring”. *Journal of Environmental Engineering*. ASCE. 135(10):1181-1191.
52. **Mulder M.H.V., (1995).** “Polarization phenomena and membrane fouling”. *Membrane Science and Technology*. Elsevier Science B.V. 2:49– 65.
53. **Ottoson J., Hansen A., Björleinius B., Norder H. and Stenström A.T., (2006).** “Removal of viruses, parasitic protozoa and microbial indicators in conventional and membrane processes in a wastewater pilot plant”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 40:1449-1457.
54. **Pearce G., (2007).** “Introduction to membranes: Membrane selection”. *Filtration and Separation*. Elsevier Ltd. 35-37.
55. **Perlman H., Μακρόπουλος X., Κουτσογιάννης Δ., (2010).** *Ο Υδρολογικός Κύκλος*. Γεωλογική Υπηρεσία, ΗΠΑ.
URL: <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclesummary.html>
56. **Peters T., (2010).** “Membrane technology for water treatment”. *Chemical Engineering Technology, Membrane Processes*. Membrane Technology & Environmental Engineering, Neuss, Germany. 33(8):1233-1240.
57. **Phillip A.W., Brandon O., Rodwogin M., Hillmyer A.M. and Cussler L.E., (2010).** “Self-assembled block copolymer thin films as water filtration membranes”. *Applied Materials & Interfaces*. Department of Chemical

- Engineering and Materials Science and Department of Chemistry, University of Minnesota, Minnesota. 2(3):847-853.
58. **Porcelli N. and Judd S., (2010).** “Chemical cleaning of potable water membranes: A review”. *Separation and purification technology*. Cranfield University, United Kingdom. 71:137-143.
59. **Prudich E.M., Chen H., Gu T., Gupta B.R., Johnston P.K., Lutz H., Ma G. and Su Z., (2008).** “Alternative separation processes”. *Perry’s Chemical Engineer’s Handbook*. 20(8).
60. **Purchas B.D. and Sutherland K., (2002).** *Membranes*. Handbook of filter media (2nd edition). Elsevier science and technology books. 307-365.
61. **Rachwal T. and Judd S., (2006).** “A synopsis of membrane technologies in UK municipal potable water treatment: history, status and prospects”. *Water & Environmental Journal*. Thames Water Utilities Limited, Reading, Berkshire , UK and Cranfield University, Bedford, UK. 20:110-113.
62. **Rivas L.B., Pereira E. and Maureira A., (2009).** “Functional water-soluble polymers: polymer-metal ion removal and biocide properties”. *Society of chemical industry*. University of Concepción, Chile. 58:1093-1114.
63. **Schäfer A., Broeckmann A. and Richards B., (2005).** “Membranes and renewable energy – a new era of sustainable development for developing countries”. *Membrane technology*. Elsevier Ltd. 6-10.
64. **Shang C., Wong M.H. and Chen G., (2005).** “Bacteriophage MS-2 removal by submerged membrane bioreactor”. *Water Research*. Department of Civil Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong. 39:4211-4219.
65. **Sincero P.A. and Sincero A.G., (2003).** *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. IWA publishing, London.
66. **Upadhyayula K.K.V., Deng S., Mitchell C.M. and Smith B.G., (2009).** “Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review”. *Science of the total environment*. Elsevier B.V. 408:1-13.
67. **Wang Z., Wu Z. and Tang S., (2009).** “Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged

- membrane bioreactor”. *Water Research*. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, China. 43:2504-2512.
68. **Weng Y-H., Li K-C., Chaung-Hsieh H.L. and Huang P.C., (2006).** “Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration”. *Water Research*. Elsevier Ltd. 40:1783-1794.
69. **Yamamura H., Kimura K. and Watanabe Y., (2007).** “Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment”. *Environmental Science and Technology*. Division of Built Environment, Graduate School of Engineering, Japan. 41(19):6789-6794.
70. **Ye Y., Clech L.P., Chen V. and Fane G.A., (2005).** “Evolution of fouling during cross flow filtration of model EPS solutions”. *Journal of membrane science*. UNESCO Center for membrane science and technology, University of New South Wales, Australia. 264: 190-199.
71. **Zhang K. and Farahbakhsh K., (2007).** “Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse”. *Water Research*. School of engineering, University of Guelph, Canada. 41:2816-2824.
72. **Zhu B., Clifford A.D. and Chellam S., (2005).** “Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for enhanced virus removal using microfiltration membranes”. *Water Research*. Department of Civil and Environmental Engineering and Department of Chemical Engineering, University of Houston, USA.39:3098-3108.
73. **Zydney A.L., (1996d).** *Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications*. Marcel Dekker Inc., New York. p. 350-370.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **Βενιέρη Δ., (2009).** *Περιβάλλον και Δημόσια Υγεία*. Σημειώσεις ομότιτλου μαθήματος Β' Εξαμήνου του Νέου Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. **Γεωργίου Μ.** *Οι μονάδες αφαλάτωσης στην Κύπρο-Η σημασία τους στη διαχείριση των υδατικών πόρων και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις*. Πτυχιακή

- εργασία, Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα.
3. **Γιαννακόπουλος Β., (2008).** *Μοντελοποίηση οργανικών ρύπων στον ποταμό Ευρώτα*. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
URL:
http://www.envifriendly.tuc.gr/en/docs/tuc_pdfs/Giannakopoulos_Vassilis_Thesis.pdf.
 4. **Γκέκας Β., Πρωιμάκη Σ., (2000).** *Προσέγγιση της αναντίστρεπτης θερμοδυναμικής*. Φαινόμενα Μεταφοράς για Μηχανικούς Περιβάλλοντος. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη. 94-96.
 5. **Κλωνιζάκη Μ.,(2009).** *Επίδραση της συγκέντρωσης και του pH υδατικών διαλυμάτων αλάτων στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης*. Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
 6. **Κοψαχείλης Α., (2009).** *Αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων ελαιοτριβείου σε ένα περιοδικό αναερόβιο αντιδραστήρα με ανακλαστήρες (PABR) και κλασματοποίηση των εκροών*. Μεταπτυχιακή διατριβή ειδίκευσης, Διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα στις Περιβαλλοντικές Επιστήμες, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
 7. **Λαζάρου Α., (2002).** *Η Οδηγία Πλαίσιο 2000/60 για τα νερά*. «Λευκή Βίβλος» Τεχνολογίας, Προϊόντων & Υπηρεσιών Περιβάλλοντος. Environment & Engineering. Ετήσια Έκδοση για την τεχνολογία προστασίας του περιβάλλοντος, υπό την αιγίδα του υπουργείου ΠΕ.ΧΩ.ΔΕ. Εκδόσεις Μεδεών, Αθήνα.
 8. **Μαρκόπουλος Ν.Ι.,(2002).** *Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (Αναθεωρημένη έκδοση)*. Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
 9. **Μήτρακας Μ., (2001).** *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού (2^η έκδοση)*. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
 10. **Νικολαΐδης Ν., (2009).** *Ολοκληρωμένη Διαχείριση Υδατικών Πόρων Λεκάνης Απορροής Ποταμού Ευρώτα*. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά. URL: www.envifriendly.tuc.gr.
 11. **Ξιάρχος Ι., (2006).** *Συμβολή στο χαρακτηρισμό των μεμβρανών: Εκτίμηση της υδροφοβικότητας με χρησιμοποίηση διαλυμάτων επιφανειακά ενεργών ουσιών*.

- Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
12. **Παλιεράκης Γ., (2007).** *Αφαλάτωση με χρήση ηλιακών συλλεκτών.* Διπλωματική εργασία, Τομέας Θερμότητας, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
13. **Παπακώστα Α., (2008).** *Συγκριτική μελέτη των απόψεων κατοίκων τριών πόλεων της Θεσσαλίας (Λάρισας, Βόλου, Καρδίτσας) για το πόσιμο νερό.* Πτυχιακή μελέτη, Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, Αθήνα.
14. **Παυλόπουλος Κ.,(2001).** *Διαχείριση Περιβάλλοντος.* Αθήνα.
15. **Πρακτικά ημερίδας με θέμα: «Υπόγεια Νερά & Περιβάλλον», (2008).** Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Αθηνών-Πειραιώς, Νομαρχία Αθηνών.
16. **Ράπτης Β., (2009).** *Φυσικοί διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών.* Συμπληρωματικές σημειώσεις για το μάθημα των Φυσικών Διεργασιών, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
17. **Τσώνης Π.Σ. (2004).** *Επεξεργασία λυμάτων.* Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟΥ

1. <http://www.bccresearch.com>
2. http://www.bep.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=871&Itemid=192
3. http://www.deyap.gr/environment/apolimansi_nerou.pdf
4. <http://www.diktioaigaiou.gr/contents/media/files/LIMNHPLASTHRA/ZAXARIAS.pdf>
5. http://eprints.teikoz.gr/191/1/A1_2010.pdf
6. http://library.tee.gr/digital/kdth/kdth_m3070/kdth_m3070_fitili.pdf
7. <http://www.shielco.com/xmsAssets/File/EFARMOGES-ERGA/APOBLITA/NARO/Genikomembranes.pdf>