



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

*<< Μελέτη της Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος και του pH Αλάτων στην
Απόδοση Μεμβρανών Νανοδιήθησης >>*

ΟΥΑΧΑΜΠ ΝΑΤΑΣΑ

Εξεταστική Επιτροπή:

Βασίλειος Γκέκας (Επιβλέπων)

Γεώργιος Καρατζάς

Αφροδίτη Παπαδοπούλου

Ευάγγελος Παλαιολόγος (Αναπληρωματικό μέλος)

Χανιά
Οκτώβριος 2009

*Αφιερωμένη στον μπαμπά και στη μαμά,
που μου έμαθαν πως ποτέ δε πρέπει κανείς να πάψει να ονειρεύεται...*

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας μου, κ. Βασίλειο Γκέκα, για την ουσιαστική καθοδήγηση και υποστήριξη του καθ' όλη τη διάρκεια διεκπεραίωσης της εργασίας μου, αλλά και για τη πρόσφορα των πολύτιμων γνώσεων και συμβουλών σε όλη τη διάρκεια της φοίτησης μου. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Καρατζά, αρχικά που δέχτηκε να αξιολογήσει τη διπλωματική εργασία μου ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής, αλλά και που με τον τρόπο του κατόρθωνε τα δύσκολα σημεία αυτής της επιστήμης να μοιάζουν ευκολότερα. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, κα. Αφροδίτη Παπαδοπούλο και κ. Ευάγγελο Παλαιολόγο, για την προσεκτική ανάγνωση και αξιολόγηση της διπλωματικής εργασίας και θα ήθελα να τους ευχαριστήσω ιδιαιτέρως για την παρουσία τους σε μια τόσο σημαντική στιγμή της σταδιοδρομίας μου.

Ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να απευθύνω στο Γιώργο Φουντούλη για τον χρόνο και τη βοήθεια που μου αφιέρωσε κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας μου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τα αδέρφια μου και τους φίλους μου, για την υπομονή και την εμπύχωση τους όλη αυτή την περίοδο, αλλά και τους γονείς μου που με στηρίζουν και είναι πάντα δίπλα σε όλα τα βήματα μου.

Ουαχάμπ Νατάσα

Περίληψη

Η διπλωματική εργασία με τίτλο “ Μελέτη της Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος και του pH Αλάτων Στην Απόδοση Μεμβρανών Νανοδιήθησης ” πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κατά τη χρονική περίοδο Μάιος 2009 – Οκτώβριος 2009, υπό την καθοδήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Γκέκα Βασιλείου.

Η αρχή λειτουργίας μιας μεμβράνης νανοδιήθησης (Nanofiltration) βασίζεται κυρίως στο μηχανισμό κοσκινίσματος (sieving effect) με την εφαρμογή διαφοράς πίεσης ως ωθούσας δύναμης. Πέραν της διαφοράς πίεσης, είναι αναγκαία και η διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων στη διεπιφάνεια της μεμβράνης λόγω των οποίων είναι δυνατόν να συγκρατηθούν ουσίες και έτσι να τροποποιηθεί η αποτελεσματικότητα ή ακόμη και να αναιρεθεί ο αναμενόμενος διαχωρισμός. Το φαινόμενο του «στομώματος» (fouling) της μεμβράνης, δηλαδή η πτώση ροής ή και ακόμη η αναστολή ροής μέσω της μεμβράνης, παρατηρείται συχνά με αρνητικές τεχνικοοικονομικές επιπτώσεις. Οι μέθοδοι οι οποίες εφαρμόζονται για την εκτίμηση αυτών των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαλυμένων ουσιών και μεμβράνης λόγω των επιφανειακών ιδιοτήτων της μεμβράνης περιλαμβάνουν μετρήσεις του δυναμικού Z (zeta potential), της γωνίας επαφής (contact angle) και τη χρησιμοποίηση επιφανειακά ενεργών (ή τασιενεργών) ουσιών ουσιών (surfactants). Παρόλ’ αυτά, τόσο οι μετρήσεις του δυναμικού ζήτα όσο και της γωνίας επαφής λόγω της ανομοιογένειας των μεμβρανών και των εγγενών δυσχερειών των μεθόδων δεν είναι επαρκείς για τον απόλυτο χαρακτηρισμό των μεμβρανών και δεν δύνανται να ερμηνεύσουν πάντοτε τις διαφοροποιήσεις που παρουσιάζουν οι μεμβράνες με την ίδια δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά.

Η μέθοδος της χρησιμοποίησης επιφανειακά ενεργών ουσιών είναι μια εναλλακτική μέθοδος για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων. Σύμφωνα με τη μέθοδο χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι επιφανειακά ενεργών ουσιών, τα μόρια των οποίων έχουν μικρό μοριακό βάρος και μέγεθος συγκρινόμενα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης νανοδιήθησης. Συνεπώς, αναμένεται η διέλευσή τους μέσω της μεμβράνης και η συγκράτησή τους να μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά στις αλληλεπιδράσεις μεμβράνης – τασιενεργού. Επιπλέον, στην περίπτωση της χρησιμοποίησης ουδέτερων μορίων αποκλείονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δίνεται έμφαση σε άλλους τύπους αλληλεπιδράσεων όπως υδρόφιλες/υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις.

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με το αντικείμενο του χαρακτηρισμού των μεμβρανών νανοδιήθησης με τη χρησιμοποίηση επιφανειακά ενεργών ουσιών, κατιόντων που προκύπτουν μετά τη διάσταση των αλάτων, αλλά και ουδέτερων μορίων μελετώντας τη συμπεριφορά της γλυκόζης. Εξετάζονται τα φαινόμενα τα οποία πιθανόν να υπεισέρχονται κατά το διαχωρισμό μέσω νανοδιήθησης και δίνεται ερμηνεία μέσω των αλληλεπιδράσεων οι οποίες αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια μεμβράνης – τασιενεργού συστήματος.

Για την πληρέστερη γνώση των διεπιφανειακών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την νανοδιήθηση προκύπτει η ανάγκη εξέτασης διαλυμάτων στα οποία μεταβάλλονται βασικοί παράμετροι. Στη παρούσα έρευνα για τη μελέτη των διεπιφανειακών φαινομένων και τον προσδιορισμό της απόδοσης της διεργασίας, παρασκευάσθηκαν διαλύματα νιτρικών και φωσφορικών και μελετήθηκαν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και περιοχές pH, κοινές όμως και για τα δύο άλατα. Από την ανάλυση των υπεισερχόμενων διεργασιών παράγονται πληροφορίες και συμπεράσματα που όχι μόνο συμβάλλουν στην κατανόηση των μηχανισμών νανοδιήθησης αλλά και στην εμβάθυνση των φαινομένων σε επίπεδο βασικής έρευνας και πρακτικών εφαρμογών.

Η παρούσα διπλωματική συνίσταται από ένα θεωρητικό και ένα πειραματικό μέρος.

Το Θεωρητικό τμήμα αποτελείται από τα δύο πρώτα κεφάλαια:

Στο Κεφ. 1 παρουσιάζεται αναλυτικά ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας που αναφέρεται στη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος και του pH αλάτων στην απόδοση της μεμβράνης νανοδιήθησης. Η έκταση της εργασίας που αναλύεται στο ίδιο κεφάλαιο, μελετά τη συγκράτηση των συστατικών των διαλυμάτων από τη μεμβράνη νανοδιήθησης μέσω της μέτρησης της αγωγιμότητας, και πώς αυτή επηρεάζεται από τη μεταβολή διάφορων παραμέτρων.

Το Κεφ. 2 αποτελεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση και αναφέρεται στις διεργασίες διαχωρισμού μέσω μεμβρανών και ιδιαίτερα στη νανοδιήθηση. Ειδικότερα περιλαμβάνει στοιχεία σχετικά με τις μεμβράνες (είδη, υλικά παρασκευής, τρόποι παρασκευής, ιδιότητες) και με τις διεργασίες διαχωρισμού μέσω αυτών (χαρακτηριστικά των διεργασιών, ταξινόμηση) και φαινόμενα συνδεδεμένα με τις διεργασίες όπως το φαινόμενο του στομώματος (fouling).

Το πειραματικό τμήμα αποτελείται από δύο κεφάλαια επίσης:

Στο Κεφ. 3 παρουσιάζονται ο εξοπλισμός και η λειτουργία της πειραματικής διάταξης της μονάδας DSS LabStack M20, στην οποία εκτελέσθηκαν τα πειράματα. Επίσης γίνεται αναφορά στα υλικά και στις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν καθώς επίσης, και η διεξοδική περιγραφή της παρασκευής διαλυμάτων.

Το Κεφ. 4 αναφέρεται στα πειράματα νανοδιήθησης εφαιπτομενικής ροής (crossflow ultrafiltration) των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν άλατα υπό τη μορφή νιτρικών και φωσφορικών. Εξετάζονται η μείωση ροής (flux reduction), η ανάκτηση ροής (flux recovery, fouling), και η αποτελεσματικότητα της διεργασίας υπολογίζοντας το ποσοστό συγκράτησης ή απόρριψης (rejection).

Το τελικό κεφάλαιο (Κεφ. 5) περιλαμβάνει τα γενικά συμπεράσματα και τις προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Περιεχόμενα.....	7
1. Σκοπός και Έκταση Διπλωματικής Εργασίας.....	9
2. Θεωρητικό Μέρος.....	11
2.1 Μεμβράνες	11
2.1.2 Παρασκευή Μεμβρανών.....	11
2.1.3 Είδη Πολυμερικών Μεμβρανών	13
2.2 Διεργασίες Μεμβρανών	14
2.2.1 Ταξινόμηση Μεμβρανών και Διεργασιών Μεμβρανών.....	15
2.2.2 Τρόποι Λειτουργίας.....	19
2.2.3 Ορολογία Για Τη Περιγραφή Διεργασιών Με Μεμβράνες	20
2.3 Νανοδιήθηση (Nanofiltration).....	21
2.3.1 Το φαινόμενο του Στομώματος.....	22
2.4 Ιοντική Ισχύς (Ionic Strength)	23
2.5 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	24
2.6 Πυκνότητα Ροής (flux)	24
2.7 Συντελεστής Συγκράτησης ή Απόρριψης (R)	25
3. Πειραματικό Μέρος.....	26
3.1 Περιγραφή Μονάδας Νανοδιήθησης.....	26
3.1.1 Συσκευή - DSS LabStack M20.....	26
3.1.2 Λειτουργία Μονάδας DSS LabStack M20	28
3.2 Υλικά και Μέθοδοι.....	30
3.2.1 Μεμβράνες	30
3.2.2 Μέτρηση Αγωγιμότητας.....	31
3.2.3 Μέτρηση pH.....	32
3.2.4 Ολικοί Υδρογονάνθρακες με Φαινολική Αντίδραση	32
3.3 Πειραματική Διαδικασία	33
3.3.1 Παρασκευή Δειγμάτων	33
3.3.2 Προσδιορισμός Παραμέτρων Απόδοσης Μεμβράνης	34
3.3.2.1 Προσδιορισμός Ροής	35
3.3.2.2 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας, pH και Απορρόφηση Γλυκόζης ..	41
4. Πειραματικά Αποτελέσματα	47
4.1 Επεξεργασία.....	47
4.1.1 pH.....	47
4.1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	48
4.1.3 Πυκνότητα Ροή (flux).....	48
4.2 Υπολογισμοί Παραμέτρων Απόδοσης Μεμβράνης.....	49

4.2.1 Ιοντική Ισχύς.....	49
4.2.2 Συγκέντρωση Γλυκόζης.....	50
4.2.3 Συντελεστής Συγκράτησης (R)	52
4.2.4 Τελικές Τιμές Παραμέτρων Απόδοσης Μεμβράνη	52
4.3 Παρουσίαση και Ανάλυση.....	61
4.3.1 Διάγραμμα Πυκνότητας Ροής – Πίεσης	61
4.3.2 Διαγράμματα Συντελεστή Συγκράτησης – pH.....	64
5. Συμπεράσματα	70
Βιβλιογραφία.....	71

1. Σκοπός και Έκταση Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος και του pH αλάτων στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης, καθώς και η καταγραφή και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Η τεχνολογία μεμβρανών αποτελεί μια σχετικά σύγχρονη τεχνική διαχωρισμού φιλική προς το περιβάλλον με κύριες εφαρμογές στα τρόφιμα, στην επεξεργασία υδατικών αποβλήτων και στην ιατρική. Η εξέλιξη της είναι ιδιαίτερα σημαντική τις τελευταίες δεκαετίες, διευρύνοντας την εφαρμοσιμότητα των μεμβρανών ακόμη και σε ειδικές περιπτώσεις. Ωστόσο, πολλά σημεία της τεχνολογίας αυτής μένουν αδιευκρίνιστα λόγω της πληθώρας των προσφερομένων υλικών και τη μυστικότητα των σχεδιαστών και κατασκευαστών μεμβρανών.

Η συμπεριφορά μιας μεμβράνης σε ένα σύστημα προς διαχωρισμό αποτελεί πάντα ένα ειδικό πρόβλημα προς εξέταση, στο οποίο υπεισέρχονται παράγοντες που αφορούν αφενός μεν χαρακτηριστικά της χημικής δομής και των τεχνικών στοιχείων της μεμβράνης (κατανομή πόρων, πορώδες κ.λπ.) και αφετέρου φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προς διαχωρισμό συστήματος. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας είναι ένα σύνθετο πρόβλημα και συνδέεται εκτός από το καθαυτό μηχανικό διαχωρισμό και από τις αναπτυσσόμενες αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται συνεχείς και εκτεταμένες προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων.

Για τη διεξαγωγή της πειραματικής έρευνας επιλέχθηκε να μελετηθεί η συμπεριφορά διαλυμάτων που περιέχουν άλατα νιτρικών (KNO_3) και φωσφορικών (K_3PO_4). Η επιλογή των αλάτων οφείλεται κυρίως στην παρουσία τους σε λιπάσματα, ως θρεπτικά στοιχεία, όπου δια μέσω υδάτινων απορροών καταλήγουν στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους. Επίσης, η διαφορετική ηλεκτροστατική συμπεριφορά που πρόκειται να αναπτύξουν τα άλατα λόγω διάφορα σθένους των ιόντων, επιτρέπει τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της μεμβράνης με την εκάστοτε τασιενεργή ουσία.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε χρήση της μεμβράνης νανοδιήθησης Alfa Laval NF-99, με απώτερο σκοπό την εύρεση της μέγιστης απόδοσης της διεργασίας, μεταβάλλοντας το pH και τη συγκέντρωση των προαναφερθέντων διαλυμάτων. Τα διαλύματα τροφοδοσίας παρασκευάστηκαν σε συγκεντρώσεις 1 mM, 10 mM, 50 mM και 100 mM για κάθε άλας μαζί με 1 M γλυκόζης, και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους σε τιμές

pH ίσες με 5, 7 και 9. Η απόδοση της διεργασίας προσδιορίζεται με τον υπολογισμό του βαθμού συγκράτησης με μετρήσεις της αγωγιμότητας των τελικών προϊόντων μετά το πέρας της νανοδιήθησης.

Επίσης πραγματοποιείται μελέτη της ιοντικής ισχύος για κάθε διάλυμα συναρτήσει το βαθμού συγκράτησης στις διάφορες τιμές pH. Τέλος, για τον προσδιορισμό της φθοράς της μεμβράνης απαιτείται η εκτίμηση του ενδεχομένου fouling μετά τη χρήση της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό, πριν και μετά το τέλος του 1^{ου} κύκλου πειραμάτων, πραγματοποιούνται μετρήσεις της ροής με απιονισμένο νερό δια μέσω της μεμβράνης.

Απώτερος στόχος στην οποία αυτή η εργασία πρόκειται να συμβάλλει είναι η αριστοποίηση της διεργασίας της νανοδιήθησης η οποία είναι πολλά υποσχόμενη όσον αφορά την επεξεργασία υφάλμυρου νερού καθώς και στους διαχωρισμούς ανάμεσα σε άλατα και μη ιοντισμένα μικρομόρια, αλλά και επίσης ανάμεσα σε μονοσθενή και πολυσθενή ιόντα.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Μεμβράνες

Σύμφωνα με την ορολογία της IUPAC (IUPAC, 1996), ως μεμβράνη ορίζεται μία δομή η οποία διαθέτει πολύ μεγαλύτερες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της, μέσω της οποίας δύναται να λάβει χώρα μεταφορά μάζας υπό την επίδραση μιας ωθούσας δύναμης. Ευρύτερα ως μεμβράνη μπορεί να ορισθεί «μια διακριτή, λεπτή διεπιφάνεια η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της. Η διεπιφάνεια αυτή μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη στη σύνθεση και στη δομή, ή μπορεί να είναι χημικώς ή φυσικώς ετερογενής. Ο πρωταρχικός ρόλος μιας μεμβράνης είναι να ενεργεί ως ένα εκλεκτικό φράγμα (selective barrier), επιτρέποντας τη διέλευση ορισμένων συστατικών ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζεται η διέλευση άλλων του ιδίου μείγματος. Κατά συνέπεια το διερχόμενο ρεύμα ή η συγκρατούμενη φάση εμπλουτίζεται σε ένα ή περισσότερα συστατικά.

2.1.2 Παρασκευή Μεμβρανών

Η απόδοση των μεμβρανών εξαρτάται άμεσα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών παρασκευής τους. Ως ιδανικό θεωρείται το υλικό εκείνο που είναι σε θέση να παράγει υψηλούς όγκους διηθήματος χωρίς να φράσσει ή να ρυπαίνεται η μεμβράνη, ενώ ταυτόχρονα διαθέτει μεγάλη φυσική διάρκεια, δεν βιοαποικοδομείται, είναι χημικά σταθερό και ανθεκτικό και τέλος έχει χαμηλό κόστος. Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται βάσειφυσικών ή χημικών μεθόδων (Πίνακας 2.1) και ανάλογα με την περίπτωση λαμβάνονται μη πορώδεις μεμβράνες (μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως, $d < 2 \text{ nm}$) ή πορώδεις μεμβράνες (π.χ. έως και $d = 200 \mu\text{m}$) [Baker 2000b, Cheryan 1998b, Μαρκόπουλος 2002, Zeman 1998b].

Πίνακας 2.1: Μέθοδοι παρασκευής μεμβρανών

Μέθοδοι	
Φυσικές Η μεμβράνη παρασκευάζεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς ή και από μια εύπλαστη πολυμερή μάζα, χωρίς τη συμμετοχή κάποιας χημικής αντίδρασης. Η τελική επιθυμητή μορφή της μεμβράνης επιτυγχάνεται με την βοήθεια κατάλληλου ακροστομίου μέσα στο οποίο συμπίεζεται το αρχικό διαλυμά ή το τήγμα	Υλικά
Διεργασία Αντιστροφής Φάσης (Phase Inversion Process) : Αναφέρεται στην παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών που προκύπτουν από το αρχικό διαλυμά πολυμερούς οι οποίες οφείλουν το πορώδες στην ακινητοποίηση (immobilization) του gel (γέλη ή δικτύωμα) πολυμερούς πριν από την πλήρη εξάτμιση ή απομάκρυνση (depletion) του διαλύτη. Υπάρχουν οι ακόλουθες παραλλαγές : - Εξάτμιση διαλύτη (Solvent evaporation) - Μεταβολή θερμοκρασίας (Temperature change) - Προσθήκη μέσου κατακρήμνισης (Precipitant addition) - Διαμόρφωση σε ειδικό καλούπι και πυροσυσσώματωση ή συσσωμάτωση αν γίνεται σε χαμηλές T - κοκκωδών κονέων (Molding and sintering of fine – grain powders)	Πολυμερή: οξική κυτταρινή, πολυαμίδιο πολυπροπυλένιο, πολυαμίδιο πολυσουλφόνη, νιτροκυτταρινή Κεραμικά οξείδια μετάλλων, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, πολυαιθυλένιο
Χημικές - Επιλεκτική εναπόθεση ενός μονομερούς πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και εν συνεχεία πολυμερισμός μέσω της κατάλληλης χημικής αντίδρασης. - Πολυμερισμός από την αέρια φάση πάνω σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα - Η επίστρωση ορισμένων προτοπολυμερών (prepolymers) πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και εν συνέχεια ακτινοβολήση (irradiation)	Πολυκαρβονικά , πολυεστέρες

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή μεμβρανών είναι η υδροφοβικότητα (hydrophobicity), η οποία συνδέεται άμεσα με την τάση των μεμβρανών για ρύπανση. Τα υδρόφιλα υλικά, εμφανίζουν μικρή τάση για ρύπανση, σε αντίθεση με τα υδρόφοβα υλικά που δύναται να υποστούν εκτεταμένη ρύπανση. Η υδροφοβικότητα ποσοτικοποιείται με μετρήσεις της γωνίας

επαφής (contact angle), κατά τις οποίες ένα σταγονίδιο νερού ή μια φυσαλίδα αέρα τοποθετείται έναντι της επιφάνειας της μεμβράνης και μετράται η γωνία μεταξύ επιφάνειας και νερού ή αέρα. Οι υδρόφιλες επιφάνειες εμφανίζουν μεγάλες γωνίες επαφής (το σταγονίδιο νερού απλώνεται στην επιφάνεια), ενώ οι υδρόφοβες επιφάνειες εμφανίζουν μικρές γωνίες επαφής (το σταγονίδιο νερού διατηρεί τη σφαιρικότητά του). Αν και η ακριβής τιμή της γωνίας επαφής εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τεχνική μέτρησης και διάφορες άλλες παραμέτρους (π.χ. επιφανειακή τραχύτητα), συνήθως κυμαίνεται από περίπου 40° με 50° για την οξική κυτταρίνη και έως περίπου 110° για το πολυπροπυλένιο.

Βασικό πλεονέκτημα θεωρείται το γεγονός ότι δίνεται η ικανότητα βελτίωσης των ιδιοτήτων μίας μεμβράνης, είτε άμεσα μετά την παρασκευή της είτε μετά από παρατεταμένη χρήση, με κατάλληλη επεξεργασία. Η επεξεργασία μπορεί να στηρίζεται σε φυσικές μεθόδους όπως η θερμική επεξεργασία για τη σταθεροποίηση της μεμβράνης ή με κατάλληλη μηχανική διάνοιξη των πόρων της αλλά και σε χημικές με σκοπό την εισαγωγή π.χ. ενεργών ομάδων στο σώμα του πολυμερούς.

2.1.3 Είδη Πολυμερικών Μεμβρανών

Για την παρασκευή των μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερα από 130 υλικά ως πρώτες ύλες, λίγα όμως είναι αυτά που πληρούν τις προϋποθέσεις για εμπορική χρήση και ακόμα λιγότερα έχουν εγκριθεί από το νόμο για χρήση τους σε τομείς τροφίμων και φαρμάκων. Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία μεμβρανών περιλαμβάνουν το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF), τις πολυσουλφόνες (PSU) και πολυαιθερικές σουλφόνες (PES) και την οξική κυτταρίνη (CA). Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα κυριότερα οργανικά υλικά. Άλλα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή μεμβρανών είναι χλωριούχα πολυβινύλια, πολυαμίδια, πολυακρυλικά, συμπολυμερή του ακρυλονιτριλίου και του βινυλοχλωριδίου, πολυβινυλική αλκοόλη, καθώς και ακετυλιωμένη κυτταρίνη. Στα ανόργανα υλικά περιλαμβάνεται το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) και του ζirkονίου (ZrO₂).

Οι μεμβράνες από ανόργανα πυροσσωματωμένα υλικά χαρακτηρίζονται από εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα, παρόλα αυτά το κόστος κατασκευής τους είναι ιδιαίτερος υψηλό.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά συνηθέστερων χρησιμοποιούμενων οργανικών υλικών στη βιομηχανία μεμβρανών (Crittenden et al., 2005)

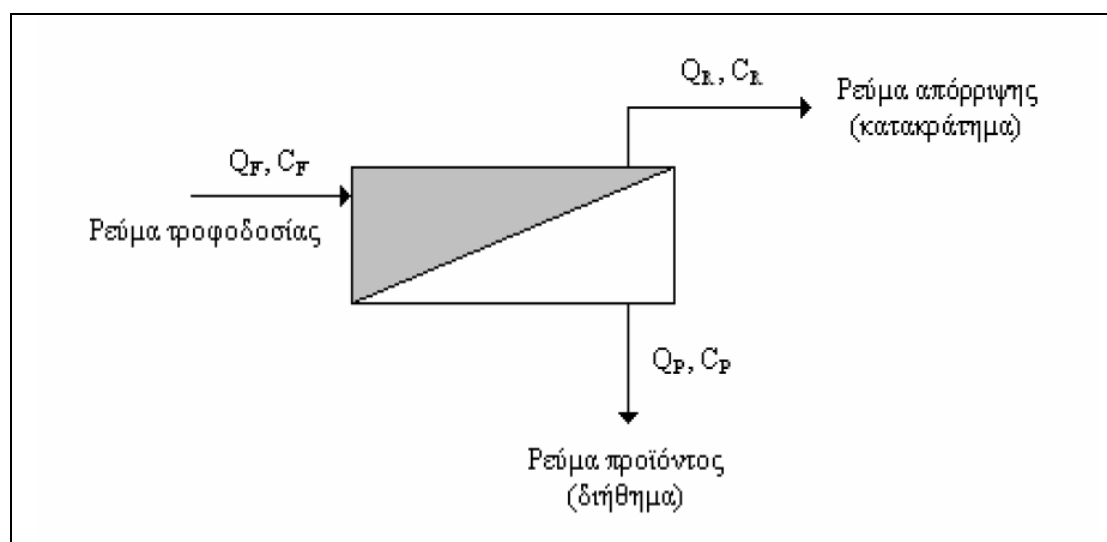
Υλικό μεμβράνης	Χαρακτηριστικά
Οξική κυτταρίνη (CA)	Είναι το πλέον υδρόφιλο από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία μεμβρανών, γεγονός που περιορίζει τη ρύπανση και βοηθάει στη διατήρηση υψηλών τιμών ροής διηθήματος. Επιπλέον, είναι εύχρηστο, έχει χαμηλό κόστος και διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία μεγέθους πόρων. Ως παράγωγο της κυτταρίνης, όμως, είναι περισσότερο επιρρεπές σε βιολογική αποικοδόμηση σε σχέση με άλλα υλικά. Οι μεμβράνες CA είναι ανθεκτικές σε συνεχή έκθεση σε δόσεις ελεύθερου χλωρίου έως 1 mg/L ή χαμηλότερες, προς παρεμπόδιση της βιολογικής αποικοδόμησης. Η οξική κυτταρίνη δεν είναι ανθεκτική σε συνεχή έκθεση σε υψηλότερες δόσεις χλωρίου, διαλείπουσα όμως έκθεση σε δόσεις έως και 50 mg/L θεωρείται αποδεκτή. Το υλικό εμφανίζει τάση συμπίεσης υπό πίεση, προκαλώντας βαθμιαία ελάττωση στη ροή του διηθήματος κατά τη διάρκεια ζωής του. Οι μεμβράνες CA δεν είναι ανθεκτικές σε συνθήκες pH κάτω από 4 ή πάνω από 8.5, σε θερμοκρασίες άνω των 30°C και σε επιθετικά χημικά. Ως εκ τούτου, η οξική κυτταρίνη δε δύναται να καθαριστεί το ίδιο αποτελεσματικά όπως άλλα υλικά.
Πολυσουλφόνες (PSU)/ Πολυαιθερικές σουλφόνες (PES)	Πρόκειται για μετρίως υδρόφοβα υλικά που ενδέχεται όμως να είναι επιρρεπή σε μεγάλο βαθμό ρύπανσης. Είναι πολύ σταθερά και εμφανίζουν εξαιρετική χημική και βιολογική ανθεκτικότητα. Αντέχουν σε συγκεντρώσεις ελεύθερου χλωρίου έως και 200 mg/L για σύντομους χρόνους επαφής, τιμές pH μεταξύ 1 και 13 και θερμοκρασίες έως 75°C. Ως εκ τούτου, οι συνθήκες καθαρισμού και απολύμανσής τους μπορεί να είναι αρκούντως επιθετικές, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αποικοδόμησης.
Πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF)	Είναι μετρίως υδρόφοβο και εμφανίζει εξαιρετική διάρκεια ζωής, χημική σταθερότητα και βιολογική ανθεκτικότητα. Αντέχει σε συνεχή έκθεση σε οποιαδήποτε συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου, τιμές pH μεταξύ 2 και 10 και θερμοκρασίες έως 75°C. Ως εκ τούτου, οι συνθήκες καθαρισμού και απολύμανσής του μπορεί να είναι επιθετικές, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αποικοδόμησης.
Πολυπροπυλένιο (PP)	Είναι το πλέον υδρόφοβο από τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία μεμβρανών. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή μεμβρανών MF και μόνο, μιας και είναι τόσο υδρόφοβο που δεν επιτρέπει τη διέλευση του νερού μέσω των μικρών πόρων στις μεμβράνες UF. Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, είναι χημικά και βιολογικά σταθερό και αντέχει σε μετρίως υψηλές θερμοκρασίες και τιμές pH μεταξύ 1 και 13, γεγονός που επιτρέπει την εφαρμογή επιθετικών συνθηκών καθαρισμού. Δυστυχώς, το πολυπροπυλένιο δεν είναι ανθεκτικό στο χλώριο, γεγονός που περιορίζει τη δυνατότητα ελέγχου της βιολογικής ανάπτυξης στη μεμβράνη.

2.2 Διεργασίες Μεμβρανών

Ο όρος διεργασίες μεμβρανών (membrane processes) αναφέρεται στις σύγχρονες φυσικοχημικές τεχνικές διαχωρισμού που εκμεταλλεύονται τη διαφορετική υδραυλική διαπερατότητα των συστατικών και του αυτού μείγματος (Crittenden et al., 2005). Ως τεχνικές διαχωρισμού, οι διεργασίες μεμβρανών βρίσκουν πολλές και ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στην παραγωγή πόσιμου νερού, στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, στις γεωργικές βιομηχανίες φυτικών προϊόντων, στις

βιομηχανίες γάλακτος, στις βιομηχανίες φαρμάκων, στις βιομηχανίες χάρτου, στην υφαντουργία, στις βιομηχανίες ελαστικών κ.λπ..

Στις διεργασίες μεμβρανών παρατηρούνται τρία ρεύματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1. Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού, το προς επεξεργασία μείγμα ή ρεύμα τροφοδοσίας ωθείται μέσω αντλίας έναντι της επιφάνειας της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ρεύματος προϊόντος και ενός ρεύματος απόρριψης. Ως ημιπερατό φράγμα, η μεμβράνη είναι ιδιαίτερα διαπερατή σε ορισμένα συστατικά του ρεύματος τροφοδοσίας και λιγότερο διαπερατή (ή αδιαπερατή) σε άλλα. Τα διαπερατά συστατικά διέρχονται μέσω της μεμβράνης, ενώ τα μη διαπερατά συγκρατούνται στην πλευρά του ρεύματος τροφοδοσίας. Επομένως, το ρεύμα προϊόντος ή διήθημα (permeate) είναι σχετικά απαλλαγμένο από τα μη διαπερατά συστατικά, σε αντίθεση με το ρεύμα απόρριψης ή κατακράτημα (retentate) ή συμπύκνωμα (concentrate) που χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση μη διαπερατών συστατικών.



Σχήμα 2.1 : Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας διαχωρισμού με χρήση ημιπερατής μεμβράνης (Stephenson et al., 2001).

2.2.1 Ταξινόμηση Μεμβρανών και Διεργασιών Μεμβρανών

Οι μεμβράνες ταξινομούνται βάσει των αντίστοιχων διεργασιών διαχωρισμού για τις οποίες χρησιμοποιούνται, καθώς επίσης το σχήμα, το μέγεθος και τον τρόπο στήριξης. Αποτελούνται από ένα λεπτό στρώμα πάχους 0.20 έως 0.25 μm το οποίο υποστηρίζεται από μια πιο πορώδη δομή πάχους 100 μm . Οι

περισσότερες εμπορικές μεμβράνες παράγονται ως επίπεδα φύλλα, λεπτές κοίλες ίνες, ή σε αυλωτή μορφή, με τα επίπεδα φύλλα να διακρίνονται στα ασύμμετρα και τα σύνθετα.

Τεχνολογίες με χρήση μεμβρανών για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν τη μικροδιήθηση, την υπερδιήθηση, τη νανοδιήθηση, την αντίστροφη όσμωση και την ηλεκτροδιαπίδυση. Η διάκριση μεταξύ των παραπάνω διεργασιών πραγματοποιείται βάσει του υλικού κατασκευής της μεμβράνης, τη φύση της ωθούσας δύναμης, το μηχανισμό διαχωρισμού καθώς και το ονομαστικό μέγεθος του επιτυγχανόμενου διαχωρισμού (Metcalf & Eddy, 2003). Με εξαίρεση την ηλεκτροδιαπίδυση που στηρίζεται στη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού, η ωθούσα δύναμη στις παραπάνω διεργασίες είναι η διαφορά πίεσης (υποπίεση) μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης, δηλαδή της πλευράς τροφοδοσίας και της πλευράς παραλαβής του διηθήματος.

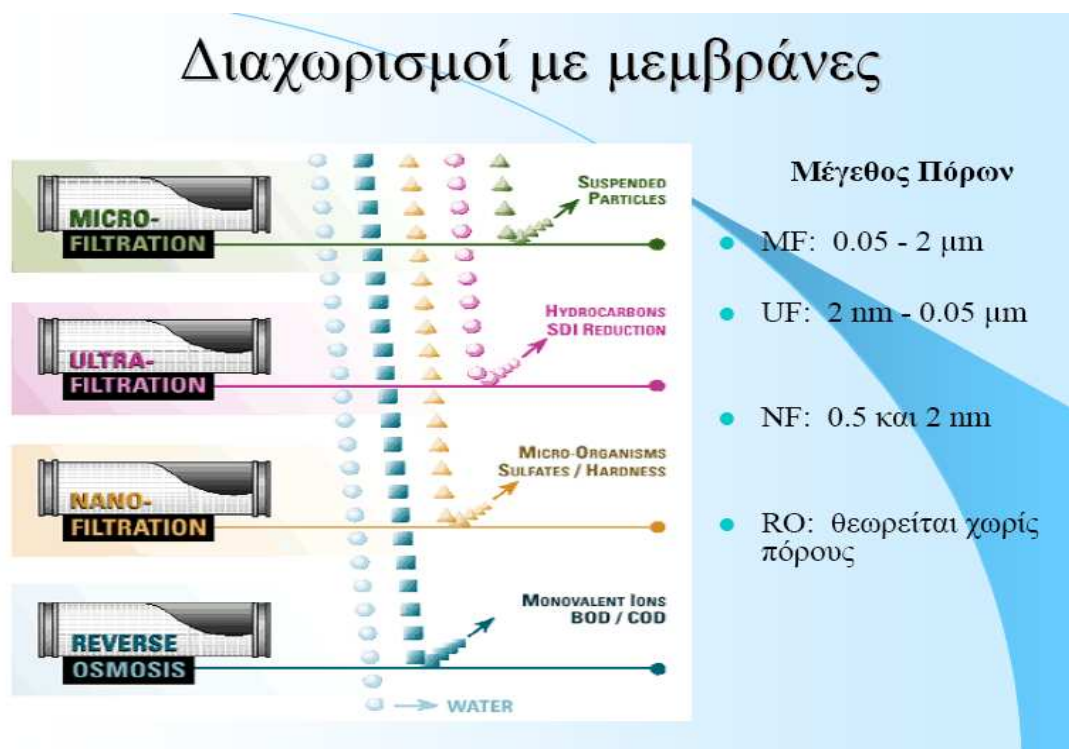
Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά οι βασικές διεργασίες μεμβρανών ως εξής :

- Μικροδιήθηση (microfiltration, MF) είναι η διεργασία μεμβρανών κατά την οποία, θεωρητικά τουλάχιστον, λαμβάνει χώρα απόρριψη των αιωρούμενων στερεών και μόνο, ενώ ακόμη και οι πρωτεΐνες διέρχονται μέσω της μεμβράνης χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία. Πάντως, και όσον αφορά τη μικροδιήθηση, υπάρχει μεγάλη απόσταση μεταξύ του τι ισχύει θεωρητικά και τι συμβαίνει στην πραγματικότητα.
- Υπερδιήθηση (ultrafiltration, UF) είναι η διεργασία μεμβρανών κατά την οποία λαμβάνει χώρα απόρριψη των αιωρούμενων στερεών και των συστατικών υψηλού μοριακού βάρους (high molecular weight components, HMWCs), όπως οι πρωτεΐνες, ενώ όλα τα συστατικά χαμηλού μοριακού βάρους (low molecular weight components, LMWCs) διέρχονται χωρίς δυσκολία μέσω της μεμβράνης. Επομένως, στην υπερδιήθηση, η απόρριψη μονο- και δισακχαριτών, αλάτων, αμινοξέων, ανόργανων οξέων και καυστικού νατρίου είναι, τουλάχιστο θεωρητικά, μηδενική.
- Νανοδιήθηση (nanofiltration, NF) είναι η διεργασία μεμβρανών κατά την οποία λαμβάνει χώρα απόρριψη μόνο των πολλαπλά φορτισμένων ανιόντων, όπως θεικών ή φωσφορικών, ενώ τα μονοφορτισμένα ανιόντα διέρχονται μέσω της μεμβράνης. Επιπλέον, κατά τη νανοδιήθηση λαμβάνει χώρα απόρριψη μη φορτισμένων διαλυμένων συστατικών και θετικά φορτισμένων ιόντων, σε ποσοστό που εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των εκάστοτε μορίων. Τέλος, η απόρριψη

χλωριούχου νατρίου που επιτυγχάνεται με τη νανοδιήθηση κυμαίνεται μεταξύ 0-50%, ανάλογα με τη συγκέντρωση του ρεύματος τροφοδοσίας.

- Αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis, RO) είναι η πλέον «στενή» διεργασία μεμβρανών που εφαρμόζεται σε διαχωρισμούς υγρού/υγρού. Βάσει θεωρητικής αρχής, το μόνο υλικό που διέρχεται μέσω της μεμβράνης κατά την αντίστροφη όσμωση είναι τα μόρια του νερού. Από την άλλη μεριά, η απόρριψη οποιουδήποτε διαλυμένου ή αιωρούμενου συστατικού είναι πλήρης.
- Ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis, ED) είναι η διεργασία μεμβρανών ιονανταλλαγής (απλές ή διπολικές μεμβράνες), η οποία καθιστά δυνατό το διαχωρισμό, τη συμπύκνωση και τον καθαρισμό επιλεγμένων ιόντων ενός υδατινού μείγματος (Αϊβαζίδης, 2000).

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται οι τέσσερις βασικές διεργασίες μεμβρανών.



Σχήμα 2.2 : Διαχωρισμός μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση.

Η διαφορά πίεσης αναφέρεται και ως διαμεμβρανική πίεση (transmembrane pressure, TMP). Το ύψος της εφαρμοζόμενης TMP διαφέρει από διεργασία σε διεργασία. Έτσι, ενώ η μικροδιήθηση και η υπερδιήθηση μπορούν να

χαρακτηριστούν ως διεργασίες χαμηλής TMP, δεν ισχύει το ίδιο για τη νανοδιήθηση και την αντίστροφη όσμωση. Ειδικά στην περίπτωση της αντίστροφης όσμωσης, η TMP λειτουργίας μπορεί να φθάσει έως και τα 150 bar, μιας και πρέπει πάντοτε να ξεπεραστεί η οσμωτική πίεση του προς διαχωρισμό διαλύματος. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά μεμβρανών για κάθε διεργασία.

Πίνακας 2.3 : Συνοπτική σύγκριση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών (Osmonics, 2001).

Χαρακτηριστικό	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη όσμωση
Μεμβράνη	Συμμετρική Ασσυμετρική	Ασσυμετρική	Ασσυμετρική	Ασσυμετρική
Πάχος Λεπτό υμένιο	10-150 μm	150-250 μm 1 μm	150 μm 1 μm	150 μm 1 μm
Εύρος μεγέθους συγκρατούμενων συστατικών	> 0.1 μm	0.01-0.1 μm	0.001-0.01 μm	< 0.001 μm
Συγκρατούμενα συστατικά	Σωματίδια Αργίλος Βακτήρια	Μακρομόρια Πολυσακχαρίτες Πρωτεΐνες Ιοί	HMWC Μονο-, δι- και ολιγοσακχαρίτες Πολυσθενή αρνητικά ιόντα	HMWC LMWC Χλωριούχο νάτριο Γλυκόζη Αμινοξέα
Υλικά κατασκευής	CA Λεπτό υμένιο	CA Λεπτό υμένιο	Κεραμικά PSU, PVDF, CA Λεπτό υμένιο	Κεραμικά PP, PSU PVDF
Γεωμετρία μεμβράνης	Σωληνοειδής Κοίλων ινών	Σωληνοειδής Κοίλων ινών Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλαστίου	Σωληνοειδής Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλαστίου	Σωληνοειδής Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλαστίου
Εύρος TMP λειτουργίας	< 2 bar	1-10 bar	5-35 bar	15-150 bar

2.2.2 Τρόποι Λειτουργίας

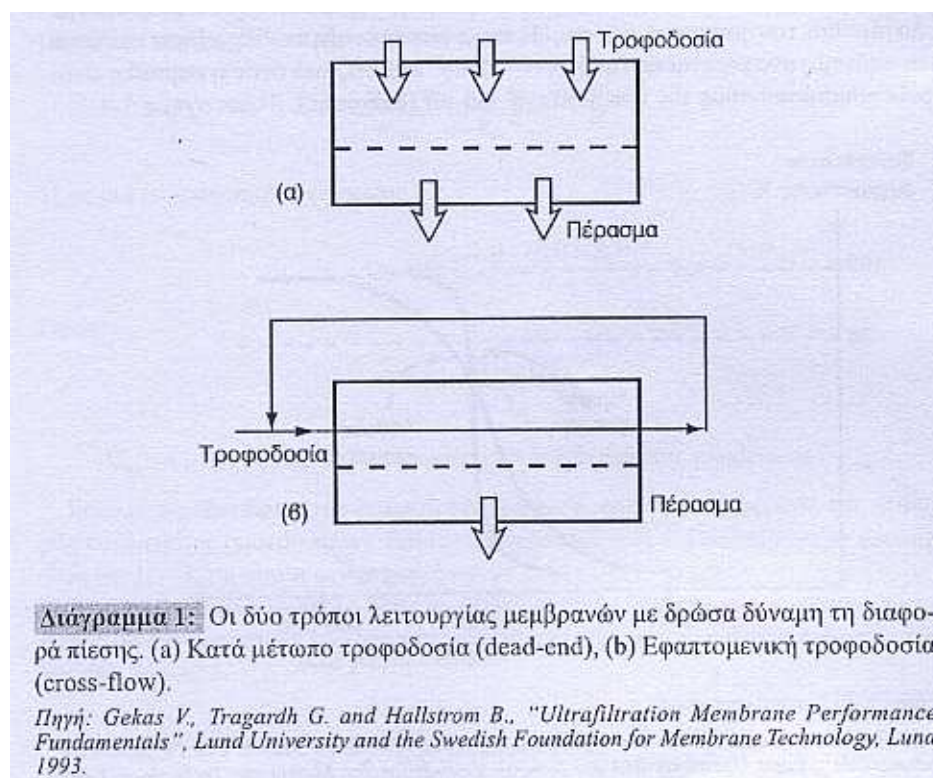
Οι διεργασίες μεμβρανών διαχωρίζονται επίσης σύμφωνα με τον τρόπο ροής της τροφοδοσίας προς τη μεμβράνη διήθησης, και ανάλογα μπορούν να διακριθούν στις εξής κατηγορίες:

► Διήθηση Μετωπικής Τροφοδοσίας (Dead –end filtration)

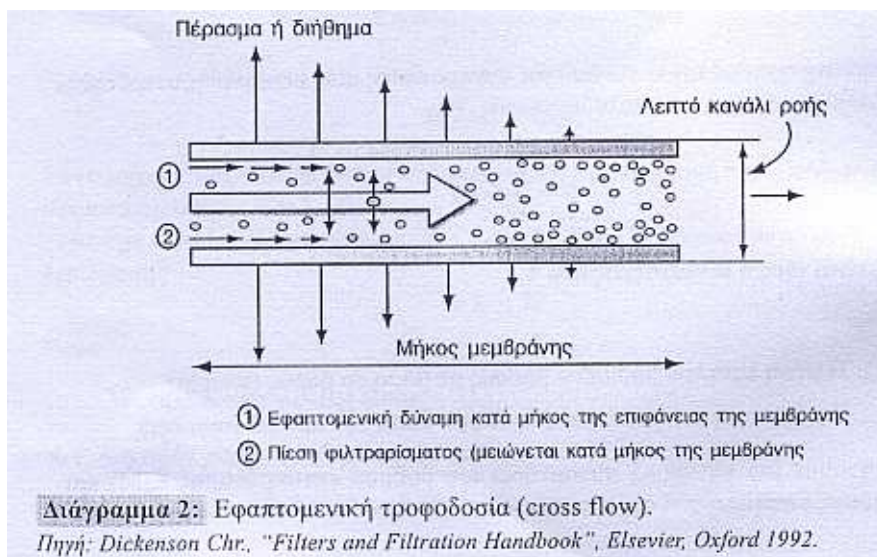
Είναι τρόπος λειτουργίας όπου ολόκληρη η τροφοδοσία εξαναγκάζεται να περάσει διαμέσου της μεμβράνης (Σχ.2.3) [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al 1999].

► Διήθηση Εφαπτομενικής Τροφοδοσίας (Cross-flow filtration)

Είναι τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία (feed) ρέει παράλληλα προς τη μεμβράνη ενώ το πέρασμα (permeate) έχει εγκάρσια διεύθυνση ροής (Σχ. 2.3 και Σχ. 2.4) [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al 1999].



Σχήμα 2.3 : Τρόποι λειτουργίας μεμβρανών



Σχήμα 2.4 : Εφαπτομενική Τροφοδοσία (cross flow)

► 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, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al. 1999].

2.2.3 Ορολογία Για Τη Περιγραφή Διεργασιών Με Μεμβράνες

Σε αυτό το υποκεφάλαιο αναφέρονται περιληπτικά οι όροι που απαντώνται στην εφαρμογή διεργασιών με μεμβράνες.

► Φυσίγγιο μεμβρανοθήκης και μεμβράνης (Membrane Module):

Είναι η μικρότερη πρακτικώς μονάδα, η περιέχουσα μία ή περισσότερες μεμβράνες και τις δομές υποστήριξης [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

► Μονάδα μεμβρανών μεγάλης κλίμακας (Membrane Plant):

Κατά τη πραγματοποίηση κλιμάκωσης μεγέθους προκύπτει μια εγκατάσταση μεμβρανών μεγάλης κλίμακας [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

► **Διαμορφώσεις της Μembrάνης (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) [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

► **Τροφοδοσία (Feed):**

Τροφοδοσία είναι η ποσότητα του υγρού που εισέρχεται σε ένα κελί μεμβράνης ή μονάδα ανά μονάδα χρόνου [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

► **Πέρασμα ή Διήθημα (Permeate):**

Είναι το μέρος της τροφοδοσίας, το οποίο περνάει δια μέσου της μεμβράνης [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

► **Διαπερατότητα (Permeability):**

Η ροή ενός συστατικού μέσα από τη μεμβράνη ανά μονάδα ωθούσας δύναμης. Συμβολίζεται με L [Gekas 1988, Koros et al. 1996].

► **Συγκρατηθείσα Φάση ή Υπόλειμμα (Retentate):**

Είναι η φάση που δεν περνάει δια μέσω της μεμβράνης [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000].

2.3 Νανοδιήθηση (Nanofiltration)

Η νανοδιήθηση είναι μια από τις πιο σύγχρονες διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες, καλύπτει την περιοχή ανάμεσα στην υπεδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση, και εφαρμόζεται συχνά σε νερά με χαμηλά συνολικά στερεά, όπως τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα.

Είναι επίσης γνωστή ως “χαλαρή” RO και μπορεί να απορρίψει σωματίδια μεγέθους ως 0.001 μm . Χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση πολυσθενών ιόντων, ανόργανων και οργανικών συστατικών, ιών και βακτηρίων. Εξαιτίας αυτού επιτυγχάνεται η επιθυμητή μείωση της σκληρότητας και των ιόντων που την προκαλούν, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις απαιτήσεις για απολύμανση.

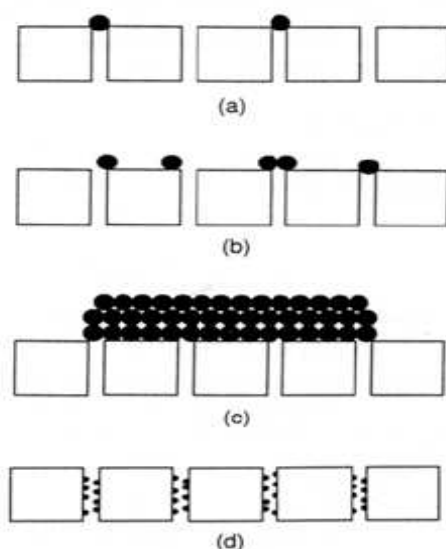
Στη νανοδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορώδων δομών ισχύει ο μηχανισμός της ημιπερατότητας δηλαδή το «φαινόμενο κοσκινίσματος» (sieving effect), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό, σε μια ρευστή φάση που περιέχει μακρομόρια ή/και σωματίδια και αναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, τα μόρια ή τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, δεν μπορούν να διελεύσουν δια-μέσου της μεμβράνης ενάντιόση με τα μικρότερα. Η απόδοση της διεργασίας επηρεάζεται αμέσως από παραμέτρους όπως τη 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 έχει και η θερμοκρασία, στην οποία λαμβάνει χώρα η διεργασία.

2.3.1 Το φαινόμενο του Στομώματος

Ένα πολύ περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο του «στομώματος» (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. Επειδή οι συνέπειες του φαινομένου είναι σημαντικές, την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου και τον μετριάσμό των συνεπειών του [Cheryan 1996c].

Το είδος του διαχωρισμού διήθησης και ο τύπος της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης καθορίζουν την έκταση του στομώματος. Οι ουσίες που προκαλούν στόμωμα (foulants) μπορεί να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες-Οργανικές (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες), Ανόργανες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου) και Τεμαχίδια [Fane et al. 1987, Cheryan 1996c, Zydney 1996e, Field 1996].

Το φαινόμενο του στομώματος είναι πολύ συγκεκριμένο για μια δεδομένη εφαρμογή και εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς ή το υλικό της μεμβράνης. Διακρίνεται σε επιφανειακό (surface fouling) και μπλοκάρισμα των πόρων (Σχ.2.5) [Field 1996]:



Σχήμα 2.5: Μηχανισμοί στομώματος (fouling) των μεμβρανών (α) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, (β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, (γ) σχηματισμός στρώματος «cake», (δ) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων.

2.4 Ιοντική Ισχύς (Ionic Strength)

Η ιοντική ισχύς διαλυμάτων αποτελεί μέτρο επίδρασης μεταξύ των ιόντων των ηλεκτρολυτών, που οφείλεται κυρίως στις ηλεκτρικές έλξεις και απώσεις. Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της σκληρότητας και των συνολικά διαλυμένων στερεών (TDS), χρησιμοποιούνται συχνά για να εκτίμηση της ιοντικής ισχύος διαλυμάτων, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ιόντα. Η σχέση που υπολογίζει την ιοντική ισχύ δίνεται από:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση του ιόντος i και Z_i είναι το φορτίο του ιόντος i .

2.5 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (L) είναι εξ ορισμού η ικανότητα ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι αντιστρόφως ανάλογη της ηλεκτρικής αντίστασης και ορίζεται ως το αντίστροφο της ωμικής αντίστασης:

$$L=1/R$$

Η πιο κοινή μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι το Siemens/cm (S/cm), με υποδιαίρεσεις: το microSiemens/cm ($\mu\text{S/cm}$) ίσο με 10^{-6} S/cm και το milliSiemens/cm (mS/cm) ίσο με 10^{-3} S/cm.

Σε αραιά διαλύματα, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων στο υγρό. Έτσι λοιπόν, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα.

2.6 Πυκνότητα Ροής (flux)

Η συνολική ροή παραγόμενου διηθήματος αποτελεί την πρωταρχική παράμετρο σχεδιασμού κάθε διεργασίας διαχωρισμού με μεμβράνες, καθώς αποτελεί ένδειξη παρουσίας του φαινομένου του <<στρώματος>>. Ο όρος ροή διηθήματος (permeate flux), αναφέρεται στην ποσότητα (όγκο) διηθήματος που διέρχεται από μία μοναδιαία επιφάνεια της μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου. Η ροή του διηθήματος μέσω των μεμβρανών ακολουθεί το θεμελιώδη νόμο του Darcy. Έτσι, στην περίπτωση της διήθησης μέσω μεμβρανών, αντί της επιφανειακής ταχύτητας u χρησιμοποιείται ο ογκομετρικός ρυθμός ροής J , ενώ η ωθούσα δύναμη δεν εκφράζεται πλέον ως απώλεια ύψους Δh , αλλά ως διαμεμβρανική πίεση $\Delta P = \rho g \Delta h$. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά του μέσου εκφράζονται μέσω ενός συντελεστή αντίστασης R_m (το αντίστροφο του συντελεστή διαπερατότητας), ο οποίος εμπεριέχει και το πάχος της μεμβράνης. Τέλος, το ιξώδες του ρευστού περιλαμβάνεται ρητά στη νέα σχέση (στο νόμο του Darcy εμπεριέχεται στο συντελεστή διαπερατότητας), μιας και η επίδρασή του στη ροή είναι σημαντική, ενώ μπορεί εύκολα να προσδιορισθεί μέσω της θερμοκρασίας. Βάσει των παραπάνω, η μαθηματική σχέση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διήθησης μέσω πορώδων μεμβρανών έχει την κάτωθι μορφή:

$$J = \frac{1}{A_m} \frac{dV_p}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu R_m}$$

2.7 Συντελεστής Συγκράτησης ή Απόρριψης (R)

Η % απόρριψη (rejection), εκφράζει το ποσοστό απομάκρυνσης-συγκράτησης ενός συγκεκριμένου συστατικού, από το ρεύμα τροφοδοσίας ένεκα της μεμβράνης. Ο ρυθμός απόρριψης δίνεται από τη σχέση :

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_F}) \times 100$$

Όπου R : η απόρριψη

C_p : η συγκέντρωση συστατικού στο διήθημα

C_F : η συγκέντρωση συστατικού στην τροφοδοσία

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Περιγραφή Μονάδας Νανοδιήθησης

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, με σκοπό τη μελέτη επίδρασης της ιοντικής ισχύος αλάτων και του pH στην απόδοση μεμβρανών νανοδιήθησης.

Τα προς μελέτη άλατα που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή της πειραματικής μελέτης είναι το KNO_3 καθώς και το K_3PO_4 όπου η επιλογή των αλάτων για τις ανάγκες της μελέτης βασίστηκε στη συχνή εμφάνισή τους σε πηγές πόσιμου νερού, όσο και στις διαφορετικές φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Για τις ανάγκες των πειραμάτων παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα ξεχωριστά για κάθε άλας, συγκέντρωσης 1 mM, 10 mM, 50 mM και 100 mM κάθε άλατος καθώς και 1 M γλυκόζης. Η γλυκόζη ως ουδέτερο μόριο με μεγάλο μοριακό βάρος δεν αναμένεται να αναπτύξει ηλεκτροχημική δράση κατά τη διάρκεια της νανοδιήθησης. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε για να παρατηρηθεί η συγκράτησή της στη μεμβράνη νανοδιήθησης σε σύγκριση με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις και pH των αλάτων.

3.1.1 Συσκευή - DSS LabStack M20

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξάχθηκε με τη χρήση της μονάδας DSS Labstack M20 (εικ.3.1), η οποία χρησιμοποιείται για τη συμπύκνωση και το διαχωρισμό διαλυμάτων με διήθηση μέσω ημιπερατών μεμβρανών διαφόρων τύπων. Η μονάδα μπορεί να δεχθεί και να λειτουργήσει με μεμβράνες μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και αντίστροφης όσμωσης.

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

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



Εικόνα 3.1: Συσκευή DSS LabStack M20

Η μονάδα συνδέεται με υδραυλική αντλία, η οποία απαιτείται για τη συμπίεση του συστήματος μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης προς αποφυγή διαρροών. Μέσω του υδραυλικού κυλίνδρου της αντλίας ασκείται περιμετρικά του συστήματος μεμβρανών και των ελασμάτων πίεση ίση με 320 bar. Η εν λόγω αντλία είναι εξοπλισμένη με ενσωματωμένο ρεζερβουάρ λαδιού, χειροκίνητη βαλβίδα εκτόνωσης πίεσης και υδραυλικό σωλήνα υψηλής πίεσης. Ο τελευταίος συνδέεται με τον υδραυλικό κύλινδρο της μονάδας και μεταφέρει εκεί την πίεση από τη χειροκίνητη αντλία. Η υδραυλική αντλία που χρησιμοποιήθηκε αφορά στο μοντέλο P392 της εταιρίας ENERPAC.

Η εξασφάλιση της ροής του διαλύματος διαμέσου του υδραυλικού κυλίνδρου και προς το σύστημα μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης (σάντουιτς) επιτυγχάνεται με τη χρήση βοηθητικής αντλίας εξοπλισμένης με κινητήρα και δίκτυο σωληνώσεων. Ο κινητήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο VARMECA-10 τύπου 013XDSGHEMA της εταιρείας Leroy Somer και η

χρησιμοποιούμενη αντλία αφορά στο μοντέλο Hydra – Cell Industrial Pump, τύπου G13XDSGHEMA, της εταιρείας WANNER ENGINEERING INC.

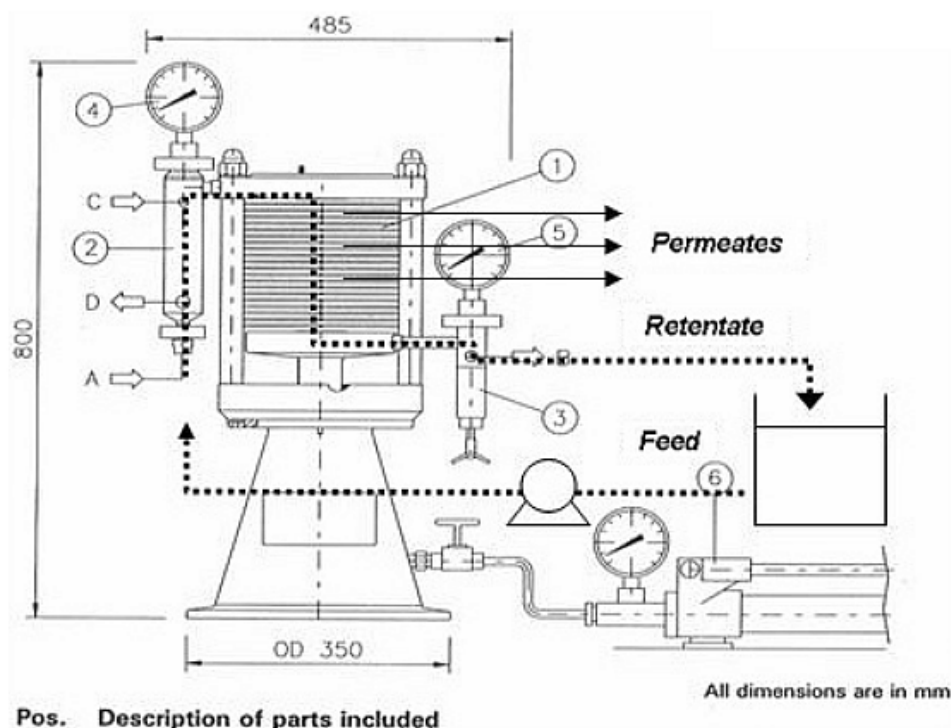


Fig. 2. DSS Labstack pilot. 1 spacer and support plates with permeate outlets and hoses, 2 heat exchanger, 3 retentate adjusting valve, 4 feed pressure gauge, 5 retentate pressure gauge, 6 hydraulic tool. A, feed inlet; B, retentate outlet; C, cooling/heating medium inlet/outlet; D, cooling/heating medium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

Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση πιλοτικής μονάδας

3.1.2 Λειτουργία Μονάδας DSS LabStack M20

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

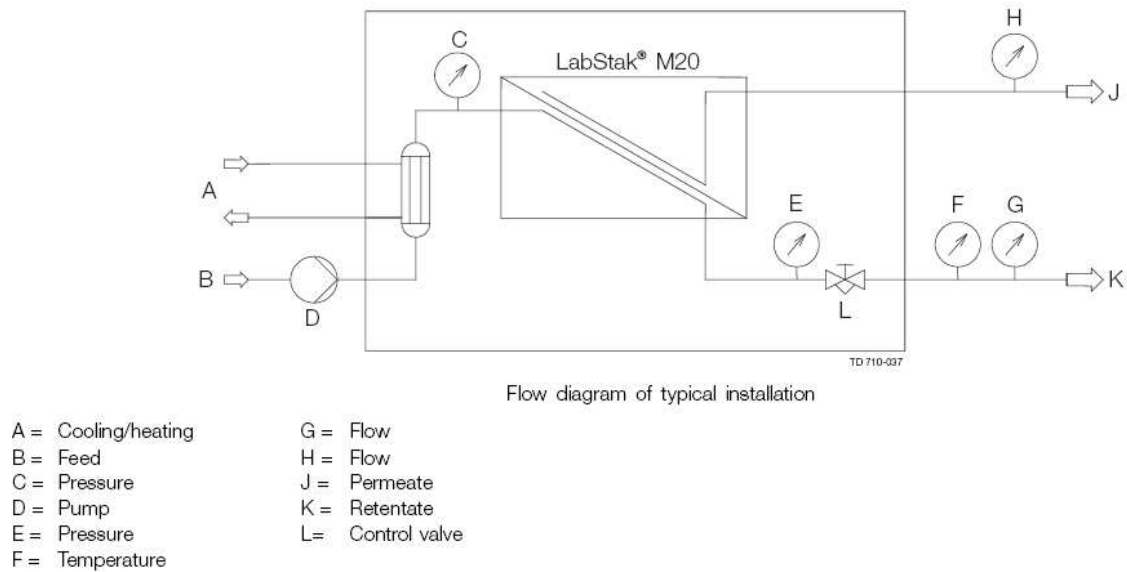
Το διάλυμα τροφοδοσίας μεταφέρεται από τη δεξαμενή τροφοδοσίας στο σύστημα μεμβρανών και ελασμάτων υποστήριξης με την εφαρμογή κατάλληλης πίεσης. Η πίεση του διαλύματος τροφοδοσίας στη μεμβράνη προσαρμόζεται στα επιθυμητά επίπεδα με βαλβίδα ρύθμισης συμπυκνώματος.

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

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

Πίνακας 3.1 : Όρια Λειτουργίας DSS Labstack M20

<i>Επιφάνεια της μεμβράνης (m²)</i>	0,036-0,72
<i>Μέγιστη πίεση εισόδου (bar)</i>	64
<i>Μέγιστη λειτουργική θερμοκρασία (°C)</i>	90
<i>pH</i>	1-14
<i>Βάρος μονάδας (kg)</i>	71
<i>Εφαπτομενική διαδικασία (l/min)</i>	3,5- 15
<i>Χωρητικότητα υγρού (l/m²)</i>	(2,75 l+2,14)l/m ² επιφάνειας μεμβράνης

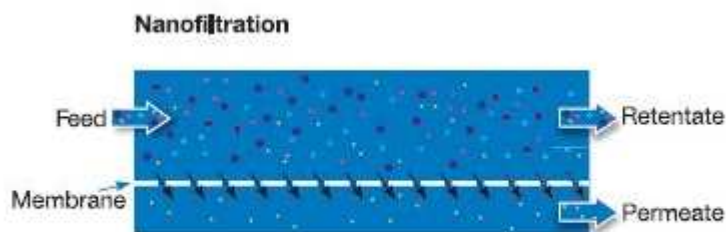


Σχήμα 3.2 : Σχηματική περιγραφή λειτουργίας πιλοτικής μονάδας

3.2 Υλικά και Μέθοδοι

3.2.1 Μεμβράνες

Για τη διεργασία της νανοδιήθησης χρησιμοποιήθηκαν επίπεδες, λεπτές, κυκλικές, ημιπερατές μεμβράνες από σύνθετο υλικό παρασκευής σε πολυεστέρα (composite on polyester), τύπου NF 99 της AlfaLAVAL. Η μία πλευρά της μεμβράνης είναι πυκνής υφής, αποκαλείται “skin” και αποτελεί το ενεργό τμήμα της μεμβράνης ενώ η άλλη πλευρά είναι σπογγώδους υφής και ενεργεί ως βάση για το ενεργό στρώμα, “skin”, και δίνει αντοχή στη μεμβράνη. Η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης έχει εμβαδόν $0,018 \text{ m}^2$ και επειδή οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται ανά ζεύγη: $0,036 \text{ m}^2$. Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα όρια λειτουργίας της μεμβράνης.



Σχήμα 3.3 : Μηχανισμός λειτουργίας μεμβράνης

Πίνακας 3.2: Όρια λειτουργίας NF 99

pH	2-10
Πίεση (bar)	1-55
Θερμοκρασία (° C)	0-50

3.2.2 Μέτρηση Αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας των διαλυμάτων κατά την εκπόνηση της πειραματικής έρευνας, επιλέχθηκε ως μέθοδος εκτίμησης της συγκέντρωσης με τη χρήση αγωγιμόμετρου. Ως ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διαλύματος ορίζεται η ικανότητα ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ή μη ιόντων, το σθένος τους, τη συγκέντρωσή τους, την κινητικότητα τους, το ιξώδες και τη θερμοκρασία και του διαλύματος καθώς και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού με την οποία πραγματοποιείται η μέτρηση. Κρατώντας αμετάβλητους τους παραπάνω όρους πλην της συγκέντρωσης, τότε η αγωγιμότητα μπορεί να αποτελέσει δείκτη αυτής. Το αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της CRISON με μονάδα μέτρησης το Siemens/cm.



Εικόνα 3.2 : Συσκευή αγωγιμόμετρου

3.2.3 Μέτρηση pH

Το pH των διαλυμάτων τροφοδοσίας ρυθμίζεται στις τιμές 5, 7 και 9, ώστε να μελετηθεί αν η μεταβολή αυτής της παραμέτρου επηρεάζεται την απόδοση της μεμβράνης. Για τη ρύθμιση των διαλυμάτων στις παραπάνω τιμές, απαιτείται προσθήκη ικανών ποσοτήτων HCl και NaOH ανάλογα με τις αρχικές τιμές pH του εκάστοτε διαλύματος. Η μέτρηση του pH έγινε με συσκευή CRISON pH 25.



Εικόνα 3.3: Συσκευή πεχαμέτρου

3.2.4 Ολικοί Υδρογονάνθρακες με Φαινολική Αντίδραση

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της γλυκόζης των διηθημάτων επιλέχθηκε η μέθοδος μέτρησης της απορρόφησης των ολικών υδρογονανθράκων με φαινολική αντίδραση.

Μέθοδος

Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθεται 1ml από το διήθημα της γλυκόζης καθώς και 1ml φαινολικού διαλύματος 5% (w/v) και ακολουθεί ανάμειξη. Στη συνέχεια προστίθενται 5 ml H₃SO₄ και ακολουθεί ανάμειξη. Μετά από αναμονή 10min ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης στα 490nm.

Το εύρος των μετρήσεων είναι 10-80μg/ml και το όργανο της μέτρησης είναι το UV-VIS φασματοφωτόμετρο SHIMADZU mini 1240 (εικ.4.3). Η αναγωγή των μετρήσεων της απορρόφησης σε συγκέντρωση γίνεται με τη χρήση πρότυπης καμπύλης.



Εικόνα 3.4: Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης UV Mini του οίκου Shimadzu

3.3 Πειραματική Διαδικασία

3.3.1 Παρασκευή Δειγμάτων

Αρχικά κατασκευάζεται το πρότυπο διάλυμα το οποίο αποτελείται από απιονισμένο/ υπερκάθαρο νερό αγωγιμότητας $0 \mu\text{S}/\text{cm}$ σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 4 lt. Για τη κατασκευή των standard διαλυμάτων χρησιμοποιούνται δύο ογκομετρικές φιάλες των 2 lt. Στη πρώτη φιάλη ζυγίζεται και προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα άλατος καθώς και 2 gr γλυκόζης, ενώ στη δεύτερη προστίθενται μόνο 2 gr γλυκόζης. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται αναλυτικά η σύσταση των διαλυμάτων. Στη συνέχεια οι φιάλες πληρώνονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται σε συσκευή γρήγορης ανάδευσης για τουλάχιστον 20 min, ώστε να επιτευχθεί πλήρως η διάλυση της γλυκόζης. Έπειτα τα δύο διαλύματα τοποθετούνται σε γυάλινο κυλινδρικό δοχείο 4 lt και παραμένουν σε κατάσταση ηρεμίας έως ότου τα διαλύματα επανέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου.

Σε όλη τη διάρκεια της παρασκευής διαλυμάτων ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται πλένεται σχολαστικά και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, ώστε να αποφευχθεί η παρουσία ξένων σωματιδίων αρνητικά τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 3.3 : Σύσταση Διαλυμάτων

Διάλυμα	Άλας (gr)	Γλυκόζη (gr)	H ₂ O (l)
Απιονισμένο Νερό	-	-	4
1 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,004	4	4
10 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,04	4	4
50 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,2	4	4
100 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,4	4	4
1 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	0,004	4	4
10 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	0,04	4	4
50 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	0,2	4	4
100 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	0,4	4	4

3.3.2 Προσδιορισμός Παραμέτρων Απόδοσης Μεμβράνης

Πριν τη διεργασία νανοδιήθησης με τὰ υπό μελέτη διαλύματα πρέπει να διασφαλιστεί η σωστή λειτουργία της πειραματικής διάταξης, δηλαδή ότι υπάρχει ροή προς και από τη μεμβράνη και ότι δεν υπάρχουν ανεπιθύμητες διαρροές. Για το λόγο αυτό αρχικά προηγείται το πέρασμα απιονισμένου νερού από τη μεμβράνη, έχοντας μια πρώτη εικόνα της συμπεριφοράς της μεμβράνης αλλά και προκαταρκτικό καθαρισμό της από τυχόν ξένα σωματίδια. Η καταγραφή ροής σε τιμές πίεσης 4, 6, 8 και 9 bar πραγματοποιείται σε ογκομετρικό σωλήνα των 10 ml, ώστε να είναι δυνατή η εκτίμηση ενδεχόμενης έμφραξης (fouling) της μεμβράνης. Η ρύθμιση και η διατήρηση της θερμοκρασίας στους $25 \pm 1^\circ\text{C}$ των διαλυμάτων ελέγχεται με τη βοήθεια θερμοστατικού λουτρού και με τη βοήθεια θερμομέτρου.

Πριν την εισαγωγή των πρότυπων διαλυμάτων στην πειραματική διάταξη, γίνεται μέτρηση της αρχικής αγωγιμότητας και του pH των με συσκευή αγωγιμόμετρου και πεχάμετρου, αντίστοιχα. Για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην απόδοση της μεμβράνης νανοδιήθησης πραγματοποιείται η ρύθμισή του σε όξινη, ουδέτερη και βασική περιοχή με την προσθήκη ποσοτήτων HCl και KOH. Η διεξαγωγή του πειράματος επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί σε pH 5, 7 και 9.

Μετά τη κατασκευή της πρότυπης καμπύλης ροής, αρχικά τοποθετείται το ήδη ρυθμισμένο διάλυμα σε $\text{pH} = 5$. Για τη σταθεροποίηση και τον έλεγχο καλής λειτουργίας της μεμβράνης πριν την έναρξη κάθε πειράματος, το σύστημα τροφοδοτείται με το αντίστοιχο υδατικό διάλυμα για 30 τουλάχιστον λεπτά σε μηδενική πίεση. Σταδιακά αυξάνεται η πίεση μέσω της μανομετρικής βαλβίδας έως το σημείο πίεσης 4 bar. Στην περιοχή αυτή λαμβάνεται το διήθημα και υπολογίζεται η ροή εξόδου. Στη συνέχεια ακολουθεί η σταδιακή μείωση της πίεσης. Οι αυξομειώσεις της πίεσης πραγματοποιούνται κατά μία μονάδα bar ανά 5 min, λόγω της ευαισθησίας της μεμβράνης στις απότομες μεταβολές πίεσεως.

Μετά το πέρας της διεργασίας νανοδιήθησης μετράται η αγωγιμότητα και το pH του διηθήματος αλλά και του διαλύματος τροφοδοσίας που απέμεινε, δηλαδή του συμπυκνώματος. Το διάλυμα τροφοδοσίας ρυθμίζεται σε $\text{pH} = 7$ επαναλαμβάνοντας την παραπάνω διαδικασία και έπειτα σε $\text{pH} = 9$. Μέσω των διηθημάτων που συλλέχθηκαν μετρήθηκε η συγκράτηση της γλυκόζης με τη μέθοδο των ολικών υδρογονανθράκων.



Εικόνα 3.5: Μεμβράνες νανοδιήθησης NF99

3.3.2.1 Προσδιορισμός Ροής

Στους παρακάτω πίνακες αποτελεσμάτων, «Χρόνος (sec)» είναι η διάρκεια διέλευσης 10 ml διηθήματος από τη μεμβράνη. Η τιμή αυτή μετατρέπεται σε «Ροή» σε μονάδες δηλαδή όγκου στη μονάδα του χρόνου και τη μονάδα επιφάνειας. Αγλυκόζη είναι η τιμή της absorbance, δηλαδή της απορροφητικότητας στο φασματοφωτόμετρο μέσω της οποίας μετράται η συγκέντρωση της γλυκόζης στα διάφορα δείγματα.

❖ 1^{ος} Κύκλος Πειραμάτων

Διάλυμα Με Απιονισμένο Νερό

Πίεση (bar)	4	6	8	9
Χρόνος(sec)	45,58	26,50	19,43	16,90
	44,18	26,43	19,22	16,95
	45,11	26,42	19,90	17,47
M.O. (sec)	44,96	26,45	19,52	17,11
M.O. (hr)	0,0125	0,0073	0,0054	0,0048
Ροή (ml /sec*cm ²)	6,18	10,50	14,23	16,24
Ροή (lt /hr*m ²)	222,44	378,07	512,38	584,57
Θερμοκρασία (°C)	25,1	24,9	25,0	25,1

1mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
Χρόνος (sec)	55,89	60,01	58,52
	55,74	60,03	57,84
	55,68	60,02	58,76
M.O. (sec)	55,77	60,02	58,37
M.O. (hr)	0,0155	0,0167	0,0162
Ροή (ml / sec*cm ²)	4,98	4,63	4,76
Ροή (lt / hr*m ²)	179,31	166,61	171,31
Θερμοκρασία (° C)	25,1	25,1	24,5
10mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
Χρόνος (sec)	42,49	45,30	44,87
	42,41	45,19	43,69
	42,63	44,60	44,25
M.O. (sec)	42,51	45,03	44,27
M.O. (hr)	0,0118	0,0125	0,0123
Ροή (ml / sec*cm ²)	6,53	6,17	6,27
Ροή (l / hr*m ²)	235,24	222,07	225,89
Θερμοκρασία (° C)	25,3	24,9	25,1

50mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	43,69	45,31	41,66
Χρόνος (sec)	42,84	44,83	41,68
	44,20	45,47	42,10
M.O. (sec)	43,58	45,20	41,81
M.O. (hr)	0,0121	0,0126	0,0116
Ροή (ml / sec*cm ²)	6,37	6,15	6,64
Ροή (l / hr*m ²)	229,48	221,22	239,16
Θερμοκρασία (°C)	25,2	24,8	25,4
100mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	38,35	45,76	43,42
Χρόνος (sec)	38,59	45,48	43,33
	38,67	45,32	43,77
M.O. (sec)	38,54	45,52	43,51
M.O. (hr)	0,0107	0,0126	0,0121
Ροή (ml / sec*cm ²)	7,21	6,10	6,38
Ροή (l / hr*m ²)	259,49	219,68	229,85
Θερμοκρασία (°C)	25,0	25,0	25,6
1mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	42,14	42,70	44,33
Χρόνος (sec)	42,26	42,16	44,38
	42,86	42,36	44,11
M.O. (sec)	42,42	42,41	44,27
M.O. (hr)	0,0118	0,0118	0,0123
Ροή (ml / sec*cm ²)	6,55	6,55	6,27
Ροή (l / hr*m ²)	235,74	235,81	225,87
Θερμοκρασία (°C)	25,2	25,6	24,2
10mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	49,13	42,74	52,05
Χρόνος (sec)	48,75	42,36	52,02
	48,74	42,75	51,35
M.O. (sec)	48,87	42,62	51,81
M.O. (hr)	0,0136	0,0118	0,0144
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,68	6,52	5,36
Ροή (l / hr*m ²)	204,61	234,65	193,03
Θερμοκρασία (°C)	24,8	25,1	25,1
50mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	49,00	43,17	43,35

Χρόνος (sec)	48,89	43,14	43,74
	48,70	43,35	43,77
M.O. (sec)	48,86	43,22	43,62
M.O. (hr)	0,0136	0,0120	0,0121
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,68	6,43	6,37
Ροή (l / hr*m ²)	204,65	231,37	229,25
Θερμοκρασία (°C)	25,8	26,0	26,0
100mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	40,88	47,55	42,37
Χρόνος (sec)	40,17	48,50	41,96
	40,01	48,54	42,85
M.O. (sec)	40,35	48,20	42,39
M.O. (hr)	0,0112	0,0134	0,0118
Ροή (ml / sec*cm ²)	6,88	5,76	6,55
Ροή (l / hr*m ²)	247,81	207,48	235,89
Θερμοκρασία (°C)	25,4	25,3	25,1

❖ 2^{ος} Κύκλος Πειραμάτων

Διάλυμα Με Απιονισμένο Νερό

Πίεση (bar)	4	6	8	9
	54,53	36,97	24,56	19,22
Χρόνος(sec)	54,07	37,17	24,71	19,77
	54,50	36,58	24,98	19,93
M.O. (sec)	54,37	36,91	24,75	19,64
M.O. (hr)	0,0151	0,0103	0,0069	0,0055
Ροή (ml /sec*cm ²)	5,11	7,53	11,22	14,14
Ροή (lt /hr*m ²)	183,94	270,95	404,04	509,16
Θερμοκρασία (° C)	25,2	25,2	25,2	25,2

1mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
Χρόνος (sec)	55,89	60,01	58,52
	55,74	60,03	57,84
	55,68	60,02	58,76
M.O. (sec)	55,77	60,02	58,37
M.O. (hr)	0,0155	0,0167	0,0162
Ροή (ml / sec*cm ²)	4,98	4,63	4,76
Ροή (l / hr*m ²)	179,31	166,61	171,31
Θερμοκρασία (°C)	25,8	24,3	25,4
10mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
Χρόνος (sec)	52,12	59,56	60,03
	52,07	60,00	60,01
	52,14	59,51	60,03
M.O. (sec)	52,11	59,69	60,02
M.O. (hr)	0,0145	0,0166	0,0167
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,33	4,65	4,63
Ροή (l / hr*m ²)	191,90	167,53	166,60
Θερμοκρασία (°C)	25,0	25,0	25,2
50mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
Χρόνος (sec)	52,43	61,63	55,79
	52,76	60,50	55,56
	52,89	61,22	55,92
M.O. (sec)	52,69	61,12	55,76
M.O. (hr)	0,0146	0,0170	0,0155
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,27	4,55	4,98
Ροή (l / hr*m ²)	189,78	163,62	179,35
Θερμοκρασία (°C)	24,9	23,2	24,9
100mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
Χρόνος (sec)	50,67	58,71	60,97
	49,38	57,85	61,85
	50,38	58,22	61,79
M.O. (sec)	50,14	58,26	61,54
M.O. (hr)	0,0139	0,0162	0,0171
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,54	4,77	4,51
Ροή (l / hr*m ²)	199,43	171,64	162,50
Θερμοκρασία (°C)	25,9	24,0	25,3

1mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	53,58	55,37	58,68
Χρόνος (sec)	54,58	55,23	57,89
	54,43	55,47	58,56
M.O. (sec)	54,20	55,36	58,38
M.O. (hr)	0,0151	0,0154	0,0162
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,13	5,02	4,76
Ροή (l / hr*m ²)	184,51	180,65	171,30
Θερμοκρασία (°C)	24,9	25,0	24,9
10mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	51,56	60,87	56,41
Χρόνος (sec)	52,77	60,48	55,68
	52,22	61,16	55,57
M.O. (sec)	52,18	60,84	55,89
M.O. (hr)	0,0145	0,0169	0,0155
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,32	4,57	4,97
Ροή (l / hr*m ²)	191,63	164,37	178,93
Θερμοκρασία (°C)	25,2	24,1	25,0
50mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	57,48	53,77	59,24
Χρόνος (sec)	59,44	53,64	60,04
	58,24	53,52	60,21
M.O. (sec)	58,39	53,64	59,83
M.O. (hr)	0,0162	0,0149	0,0166
Ροή (ml / sec*cm ²)	4,76	5,18	4,64
Ροή (l / hr*m ²)	171,27	186,42	167,14
Θερμοκρασία (°C)	24,0	25,8	24,9
100mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	pH=5	pH=7	pH=9
	50,82	56,77	57,53
Χρόνος (sec)	51,17	56,81	57,24
	51,16	56,49	57,03
M.O. (sec)	51,05	56,69	57,27
M.O. (hr)	0,0142	0,0157	0,0159
Ροή (ml / sec*cm ²)	5,44	4,90	4,85
Ροή (l / hr*m ²)	195,89	176,40	174,62
Θερμοκρασία (°C)	24,3	25,1	25,1

3.3.2.2 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας, pH και Απορρόφηση Γλυκόζης

1 ^{ος} Κύκλος Πειραμάτων						
1mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (° C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (° C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	1		6,12	23,1	3,2	23,6
Ρύθμιση του pH = 5			5,00	23,1	4,7	23,6
Διήθημα		0,261	6,10	23,1	2,4	23,6
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			5,13	24,2	6,0	24,7
Ρύθμιση του pH = 7			7,00	24,2	23,2	24,7
Διήθημα		0,212	5,41	24,2	4,7	24,7
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,50	25,0	18,3	25,5
Ρύθμιση του pH = 9			9,00	24,8	53,6	25,4
Διήθημα		0,243	5,70	25,1	5,8	25,6
Τελικό Διάλυμα			6,30	24,9	49,9	25,0
10mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	C KNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (° C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (° C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	10		5,00	23,9	14,5	24,4
Ρύθμιση του pH = 5			4,98	23,8	20,2	24,3
Διήθημα		0,314	5,09	24,5	12,6	24,9
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,85	25,0	22,1	25,5
Ρύθμιση του pH = 7			7,00	24,9	41,4	25,4
Διήθημα		0,297	5,32	24,2	5,8	24,7
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			5,36	24,1	38,5	24,3
Ρύθμιση του pH = 9			9,05	23,8	71,6	24,3
Διήθημα		0,297	5,55	24,4	4,3	24,9
Τελικό Διάλυμα			6,53	24,5	68,5	25,0
50mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	C KNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (° C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (° C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	50		5,80	26,2	65,0	26,4
Ρύθμιση του pH = 5			4,98	25,7	68,4	26,0
Διήθημα		0,327	4,98	24,1	41,2	23,9
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			5,05	26,2	68,4	27,0
Ρύθμιση του pH = 7			7,02	26,3	91,4	26,5
Διήθημα		0,299	5,26	25,2	14,8	25,5
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,12	24,4	88,7	24,6
Ρύθμιση του pH = 9			9,02	24,3	125,2	24,6
Διήθημα		0,296	5,64	25,1	11,9	25,3
Τελικό Διάλυμα			6,52	24,0	119,2	24,2

100mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	C KNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	100		5,34	24,4	128,7	24,8
Ρύθμιση του pH = 5			4,99	25,4	129,8	24,8
Διήθημα		0,352	4,82	24,4	87,4	24,7
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,94	23,3	130,7	25,7
Ρύθμιση του pH = 7			7,02	25,2	151,8	25,5
Διήθημα		0,327	5,46	24,6	29,0	25,0
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,17	24,4	150,5	24,7
Ρύθμιση του pH = 9			9,00	24,3	194,1	24,6
Διήθημα		0,301	5,56	25,1	23,9	25,3
Τελικό Διάλυμα			6,57	24,8	189,3	25,1
1mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	1		5,70	24,8	2,6	25,0
Ρύθμιση του pH = 5			5,01	24,7	7,4	25,0
Διήθημα		0,217	5,38	25,1	5,1	25,4
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,62	24,4	9,9	24,8
Ρύθμιση του pH = 7			6,99	24,4	22,3	24,7
Διήθημα		0,205	5,30	25,1	5,2	25,2
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			5,79	25,0	19,7	25,3
Ρύθμιση του pH = 9			9,02	24,9	51,8	25,2
Διήθημα		0,217	5,55	25,0	4,9	25,2
Τελικό Διάλυμα			6,33	24,4	47,6	24,5
10mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	10		6,89	24,5	13,3	24,8
Ρύθμιση του pH = 5			5,00	24,5	19,3	24,8
Διήθημα		0,272	4,86	23,7	13,0	23,9
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,55	24,4	23,4	24,9
Ρύθμιση του pH = 7			6,99	24,6	49,7	24,8
Διήθημα		0,217	5,29	24,1	5,6	24,4
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,20	24,3	44,6	24,5
Ρύθμιση του pH = 9			8,98	24,1	77,1	24,3
Διήθημα		0,252	5,64	23,9	6,1	24,1
Τελικό Διάλυμα			6,63	24,6	74,6	24,8
50mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	50		7,91	22,6	64,4	22,6

Ρύθμιση του pH = 5 Διήθημα		4,99	22,3	64,7	22,6	
	0,272	5,13	23,8	22,9	23,9	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7		4,83	25,4	66,5	25,8	
Ρύθμιση του pH = 7		7,00	25,3	104,7	25,5	
Διήθημα	0,189	5,48	23,8	6,9	23,9	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9		6,25	25,5	96,8	25,8	
Ρύθμιση του pH = 9		9,02	25,4	152,5	25,8	
Διήθημα	0,219	5,63	24,5	7,6	24,7	
Τελικό Διάλυμα		6,64	24,4	149,7	24,9	
100mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	100		8,35	24,1	127,4	24,4
Ρύθμιση του pH = 5			5,00	24,0	169,1	24,4
Διήθημα		0,256	5,03	23,1	53,3	23,3
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,83	25,0	171,4	25,4
Ρύθμιση του pH = 7			7,00	24,9	225,0	25,2
Διήθημα		0248	5,37	23,3	11,2	23,5
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,50	24,7	217,0	25,3
Ρύθμιση του pH = 9			9,01	24,9	283,0	25,1
Διήθημα		0,270	5,84	23,9	9,1	24,1
Τελικό Διάλυμα			7,19	24,6	276,0	24,9

2 ^{ος} Κύκλος Πειραμάτων						
1mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	1		6,21	26,1	2,3	26,6
Ρύθμιση του pH = 5			5,03	26,2	4,7	26,4
Διήθημα		0,269	5,49	25,2	2,4	25,4
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,80	25,3	6,9	25,7
Ρύθμιση του pH = 7			7,00	25,2	13,4	25,5
Διήθημα		0,269	5,53	24,4	3,5	24,7
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			5,79	23,8	11,3	24,4
Ρύθμιση του pH = 9			9,03	24,9	36,5	24,2
Διήθημα		0,350	5,48	24,5	3,5	24,7
Τελικό Διάλυμα			6,25	24,6	32,3	25,2

10mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	10	0,333	7,40	26,7	13,2	27,3
Ρύθμιση του pH = 5			5,00	26,7	29,1	27,1
Διήθημα			4,59	25,9	22,9	26,4
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7		0,282	4,22	24,8	42,4	25,0
Ρύθμιση του pH = 7			7,00	24,9	84,7	25,3
Διήθημα			5,32	26,2	8,9	27,0
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9		0,334	6,38	24,3	79,4	24,5
Ρύθμιση του pH = 9			9,03	24,2	115,4	24,5
Διήθημα			5,84	25,1	6,2	25,5
Τελικό Διάλυμα			6,72	24,9	111,0	25,3
50mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	C KNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	50	0,411	5,93	27,4	65,7	27,8
Ρύθμιση του pH = 5			5,00	27,3	69,1	27,6
Διήθημα			4,30	24,7	48,1	25,5
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7		0,351	4,21	24,3	81,5	24,9
Ρύθμιση του pH = 7			6,99	24,5	114,2	24,8
Διήθημα			5,20	23,8	19,4	24,2
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9		0,355	6,25	23,3	108,6	23,6
Ρύθμιση του pH = 9			9,00	23,2	145,6	23,5
Διήθημα			5,67	24,5	13,1	25,0
Τελικό Διάλυμα			6,62	24,5	138,4	25,0
100mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	C KNO ₃ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	100	0,342	5,50	27,2	127,3	27,6
Ρύθμιση του pH = 5			4,98	27,2	128,9	27,5
Διήθημα			4,73	26,1	96,1	26,8
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7		0,401	4,49	25,3	132,6	25,6
Ρύθμιση του pH = 7			7,03	25,2	169,9	25,5
Διήθημα			5,38	25,9	28,5	26,5
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9		0,444	6,30	24,4	167,1	24,7
Ρύθμιση του pH = 9			9,02	24,4	208,0	24,8
Διήθημα			5,75	26,4	25,3	26,9
Τελικό Διάλυμα			6,66	25,9	201,0	26,3
1mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	1		5,49	26,1	1,7	26,7

Ρύθμιση του pH = 5			5,00	25,6	7,2	26,0
Διήθημα	0,271		4,81	23,8	4,8	24,2
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,71	24,5	18,9	24,9
Ρύθμιση του pH = 7			7,02	24,4	53,7	24,7
Διήθημα	0,279		5,27	24,5	6,9	24,9
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,30	25,6	49,1	25,9
Ρύθμιση του pH = 9			9,03	25,9	89,3	25,8
Διήθημα	0,323		5,64	24,8	6,9	25,1
Τελικό Διάλυμα			6,67	24,7	82,0	25,1
10mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	10		6,88	27,6	14,5	28,0
Ρύθμιση του pH = 5			4,99	27,6	19,1	27,8
Διήθημα		0,289	4,54	24,6	13,1	25,2
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,18	24,8	30,0	25,1
Ρύθμιση του pH = 7			6,98	24,8	72,3	25,2
Διήθημα		0,256	5,34	25,0	7,2	25,4
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,28	24,1	66,1	24,4
Ρύθμιση του pH = 9			9,01	24,1	105,0	24,5
Διήθημα		0,369	5,61	25,1	5,2	25,5
Τελικό Διάλυμα			6,78	25,2	94,8	25,5
50mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	50		8,15	25,7	63,3	25,9
Ρύθμιση του pH = 5			5,02	25,5	78,5	25,8
Διήθημα		0,380	5,06	23,7	28,5	24,0
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			4,62	24,2	82,9	24,5
Ρύθμιση του pH = 7			7,02	24,0	125,9	24,3
Διήθημα		0,414	5,49	25,0	7,5	25,3
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			6,40	25,2	177,0	25,5
Ρύθμιση του pH = 9			9,02	25,0	174,7	25,2
Διήθημα		0,438	5,76	24,9	8,6	25,2
Τελικό Διάλυμα			6,82	23,9	165,5	24,3
100mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	C K ₃ PO ₄ (mM)	Αγλυκόζη (nm)	pH	T (°C)	Αγωγιμότητα (μs)	T (°C)
Πριν τη ρύθμιση του pH	100		8,29	26,7	122,5	27,1
Ρύθμιση του pH = 5			5,01	26,6	123,5	26,9
Διήθημα		0,324	4,51	23,7	55,6	24,2

Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7		5,01	24,1	134,4	24,5
Ρύθμιση του pH = 7		6,99	24,1	217,0	24,5
Διήθημα	0,330	5,19	23,8	11,5	24,3
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9		6,60	25,0	212,0	25,4
Ρύθμιση του pH = 9		9,00	25,0	275,0	25,3
Διήθημα	0,362	6,18	23,9	8,7	24,4
Τελικό Διάλυμα		7,39	24,9	265,0	24,1

4. Πειραματικά Αποτελέσματα

4.1 Επεξεργασία

Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της παρούσας πειραματικής έρευνας, βασικό στόχο αποτέλεσε η διατήρηση της θερμοκρασίας στους 25 °C. Λόγω έλειψης αυτοματοποιημένου συστήματος ελέγχου της παραμέτρου αυτής παρουσιάστηκαν κάποιες αποκλίσεις. Για την ελαχιστοποίηση σφάλματος κατά τη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων, οι παράμετροι που υπολογίστηκαν για τον προσδιορισμό απόδοσης της διεργασίας νανοδιήθησης, ανάγονται σε κοινή θερμοκρασία των 25 °C.

4.1.1 pH

Η ακριβής μέτρηση και καταγραφή του pH αποτέλεσε ένα μακροχρόνιο πρόβλημα λόγω της εξάρτησής του με τη θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας κάθε υδατικού διαλύματος, θα προκαλέσει μείωση του ιξώδους και αύξηση της κίνησης των ιόντων, προκαλώντας αύξηση του αριθμού των ιόντων λόγω της διάστασης των μορίων (αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα ασθενή οξέα και βάσεις).

Η μέτρηση του pH γίνεται με ειδικά ηλεκτρόδια που βρίσκονται σε κάθε πεχάμετρο. Τα πεχάμετρα χρησιμοποιούν την αρχή της ποτενσιομετρικής μέτρησης του pH, που προσδιορίζει την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου σε ένα διάλυμα. Η μέτρηση γίνεται με τη χρήση ενός ενδεικτικού ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς. Το δυναμικό του ενδεικτικού ηλεκτροδίου εξαρτάται εκλεκτικά από την ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα. Η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια, έπειτα από βαθμονόμηση, δίνει το pH που ορίζεται από την εξίσωση Nernst ως εξής:

$$E_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

Όπου

E_{H_2} : δυναμικό του ηλεκτροδίου για μερική πίεση H_2 ίση με 760 mm Hg

a_{H^+} : ενεργότητα των ιόντων υδρογόνου του διαλύματος

R : παγκόσμια σταθερά αερίων

T : απόλυτος θερμοκρασία

F : σταθερά Faraday

Ο παράγοντας RT/F μετά τη μετατροπή του συντελεστή λογαρίθμων, έχει τιμή 0.0058 V στους 20 °C και αυξάνεται κατά 0.001 V περίπου ανά 5 °C. Οπότε κατά την αναγωγή του το pH στους 25 °C παραμένει σταθερό.

4.1.2 Ηλεκτρική Αγωγιμότητα

Ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία οπότε για την ορθή σύγκριση της παραμέτρου αυτής τα δείγματα πρέπει να ανάγονται σε κοινή θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή εκφράζεται συχνά ως κλίση αγωγιμότητας - θερμοκρασίας, η οποία γραφτεί δίνεται ως εξής :

$$\sigma T' = \frac{\sigma T}{1 + \alpha(T - T')}$$

Όπου

$\sigma T'$: ηλεκτρική αγωγιμότητα σε μια θερμοκρασία αναφοράς

σT : ηλεκτρική αγωγιμότητα σε μέτρηση θερμοκρασίας

α : συντελεστής θερμοκρασίας υλικού

T : απόλυτος θερμοκρασία

T' : αναφοράς θερμοκρασία

Η αναγωγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων στους 25 °C γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$EC(25^{\circ}C) = EC(T) / [1 + 0,019(T(^{\circ}C) - 25)]$$

4.1.3 Πυκνότητα Ροή (flux)

Η πυκνότητα ροής λειτουργεί ως μέγεθος έκφρασης της ικανότητας της μεμβράνης. Από παλαιότερες πειραματικές μελέτες που διεξάχθηκαν στο Εργαστήριο Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης υπολογίστηκε ότι, για κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 1°C παρατηρείται αντίστοιχη μεταβολή της ροής κατά 3%.

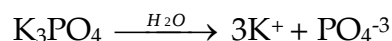
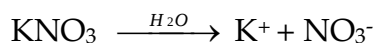
4.2 Υπολογισμοί Παραμέτρων Απόδοσης Μεμβράνης

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι παράμετροι απόδοσης μεμβράνης, των οποίων ο προσδιορισμός δεν γίνεται απευθείας κατά τη διάρκεια της πειραματικής έρευνας, αλλά απαιτείται περαιτέρω υπολογιστική επεξεργασία.

4.2.1 Ιοντική Ισχύς

Ως διαλυμένες ουσίες θεωρούμε τους ηλεκτρολύτες, ουσίες που στην καθαρή τους κατάσταση αποτελούνται από ιόντα ή παράγουν ιόντα, κατά τη διάλυση τους στο νερό. Η ιοντική ισχύς διαλυμάτων αποτελεί μέτρο επίδρασης μεταξύ των ιόντων των ηλεκτρολυτών (άλατα, οξέα, βάσεις), που οφείλεται κυρίως στις ηλεκτρικές έλξεις και απώσεις.

Ο μηχανισμός διάστασης των αλάτων, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων, γίνεται ως εξής:



Η ιοντική ισχύς δίνεται από τη σχέση:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

Όπου

C_i : η συγκέντρωση του ιόντος i

Z_i : το φορτίο του ιόντος i

Αντικαθιστώντας στην παραπάνω σχέση προκύπτουν οι τιμές της ιοντικής ισχύος που υπολογίστηκε για κάθε διάλυμα.

Διάλυμα	I (M)
1 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,01
10 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,1
50 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	0,5
100 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	1
1 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	0,06
10 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	0,6
50 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	3
100 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	6

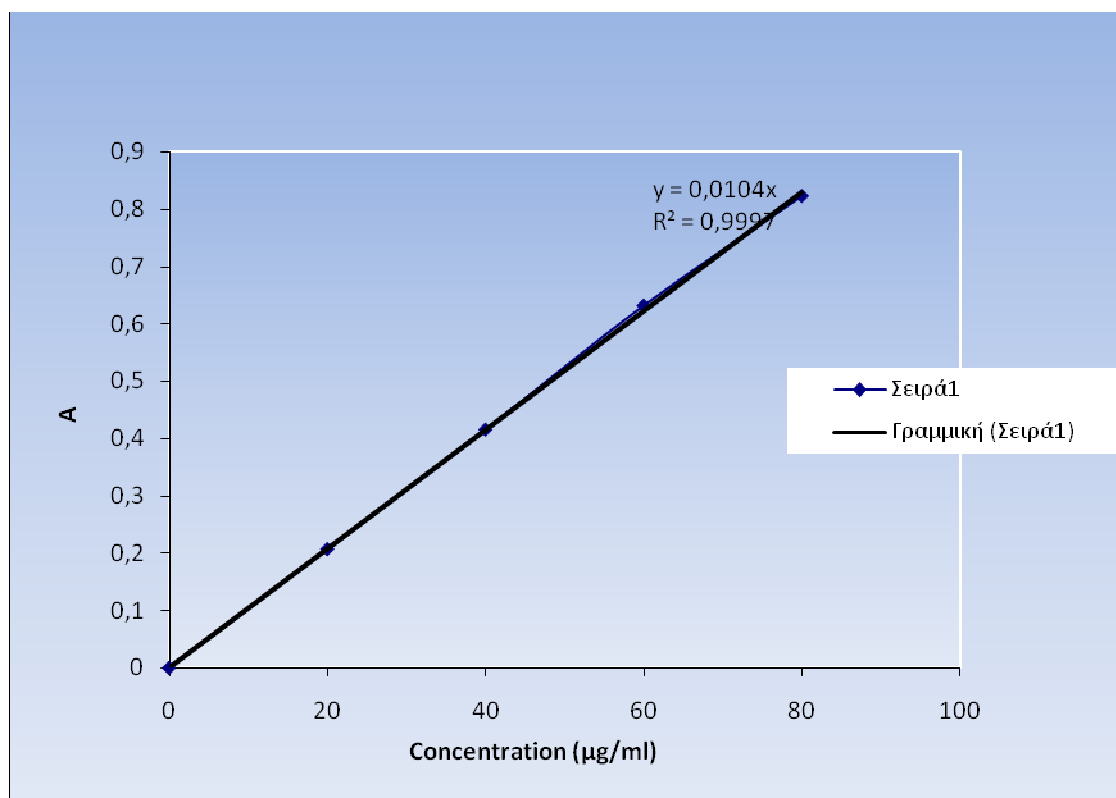
Από τη σχέση της ιοντικής ισχύος παρατηρείται ότι υπεισέρχονται μόνο τα φορτισμένα χημικά είδη του διαλύματος. Τα χημικά είδη υψηλού φορτίου συνεισφέρουν περισσότερο από τα αντίστοιχα χαμηλού φορτίου, ενώ θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη συνεισφέρουν το ίδιο αφού το φορτίο υψώνεται στο τετράγωνο.

4.2.2 Συγκέντρωση Γλυκόζης

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της γλυκόζης των διηθημάτων επιλέχθηκε η μέτρηση της απορρόφησης σε φασματοφωτόμετρο, με τη μέθοδο των υδρογονανθράκων με φαινολική αντίδραση.

Ο προσδιορισμός των φαινολών βασίζεται στην διαφορετική απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης φαινολών (ως καφεϊκό οξύ) κατά την ανάμιξη τους με το αντιδραστήριο Folin Ciocalteu. Η διαφορετική συγκέντρωση των φαινολών έχει ως αποτέλεσμα τα διαλύματα να διακρίνονται κάθε φορά από διαφορετική απορρόφηση ανάλογα με τη συγκέντρωση φαινολών σε αυτά. Έτσι με τη χάραξη πρότυπης καμπύλης απορρόφησης συναρτήσει συγκέντρωσης, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός ενός αγνώστου δείγματος μέσω της μέτρησης απορρόφησης.

Η πρότυπη καμπύλη παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας διαλύματα 0, 20, 40, 50, 60 και 80 mg/L διαλύματος καφεϊκού οξέος σε μεθανόλη-νερό και μετράται η αντίστοιχη απορρόφηση στα 490 nm.



Σχήμα 4.1 : Πρότυπη καμπύλη απορρόφησης

Μέσω της πρότυπη καμπυλης που προκύπτει, γίνεται η αναγωγή της απορρόφησης της γλυκόζης σε μονάδες συγκεντρώσεις.

1ος Κύκλος Πειραμάτων	Cγλυκόζη (μg/l)			2ος Κύκλος Πειραμάτων	Cγλυκόζη (μg/l)		
Διήθημα	pH=5	pH=7	pH=9	Διήθημα	pH=5	pH=7	pH=9
1 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	25	20	23	1 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	26	26	34
10 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	30	29	29	10 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	32	27	32
50 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	31	29	28	50 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	40	34	34
100 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	34	31	29	100 mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	33	39	43
1 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	21	20	21	1 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	26	27	31
10 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	26	21	24	10 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	28	25	35
50 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	26	18	21	50 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	37	40	42
100 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	25	24	26	100 mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	31	32	35

4.2.3 Συντελεστής Συγκράτησης (R)

Ο προσδιορισμός της αποτελεσματικότητας της διεργασίας νανοδιήθησης γίνεται βάσει του υπολογισμού του βαθμού συγκράτησης. Για την παρατήρηση της συγκράτησης, ως μέτρο της μείωσης της συγκέντρωσης των κατιόντων επιλέχθηκε η αγωγιμότητα μέσω σύγκρισης της αρχικής και τελικής τιμής της στα διαλυμάτα, σε αντιπαράθεση με τη γλυκόζη η οποία δεν αναμένεται να αναπτύξει ηλεκτροχημική δράση λόγω ουδετερότητας του μορίου.

4.2.4 Τελικές Τιμές Παραμέτρων Απόδοσης Μεμβράνη

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρωτικοί πίνακες των πειραματικών αποτελεσμάτων, έπειτα από την επεξεργασία των δεδομένων και τον υπολογισμό του ποσοστού συγκράτησης των ιόντων και της γλυκόζης, και για τους δυο κύκλους πειραμάτων που εκτελέστηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας έρευνας. Από αυτά υπολογίσθηκαν οι τελικές τιμές συγκέντρωσης των αλάτων και της γλυκόζης στα διηθήματα.

1 ^{ος} Κύκλος Πειραμάτων 1mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη									
Πριν τη ρύθμιση του pH Ρύθμιση του pH = 5 Διήθημα	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (L/hr ² m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7 Ρύθμιση του pH = 7 Διήθημα	1	1	25,0	6,12	3,3				
			25,0	5,00	4,8				
	0,51	0,025	25,0	6,10	2,5	233,13	48,94	97,49	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9 Ρύθμιση του pH = 9 Διήθημα			25,0	5,13	6,0				
			25,0	7,00	23,3				
	0,20	0,020	25,0	5,41	4,7	186,31	79,74	97,96	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9 Ρύθμιση του pH = 9 Διήθημα			25,0	6,50	18,1				
			25,0	9,00	53,2				
	0,11	0,023	25,0	5,70	5,7	230,30	89,22	97,66	
Τελικό Διάλυμα									
			25,0	6,30	49,9				
10mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη									
Πριν τη ρύθμιση του pH Ρύθμιση του pH = 5 Διήθημα	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (L/hr ² m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7 Ρύθμιση του pH = 7 Διήθημα	10	1	25,0	5,00	14,7				
			25,0	4,98	20,5				
	6,17	0,030	25,0	5,09	12,6	233,12	38,34	96,98	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9 Ρύθμιση του pH = 9 Διήθημα			25,0	4,85	21,9				
			25,0	7,00	41,1				
	1,42	0,029	25,0	5,32	5,8	222,74	85,80	97,14	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9 Ρύθμιση του pH = 9 Διήθημα			25,0	5,36	39,0				
			25,0	9,05	72,6				
	0,59	0,029	25,0	5,55	4,3	225,21	94,06	97,14	
Τελικό Διάλυμα									
			25,0	6,53	68,5				

50mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (l/hr·m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH								
Ρύθμιση του pH = 5	50	1	25,0	5,80	63,3			
Διήθημα	31,34	0,031	25,0	4,98	67,1	228,10	37,31	96,86
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7								
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	5,05	65,9			
Διήθημα	8,25	0,029	25,0	7,02	88,9			
			25,0	5,26	14,7	222,55	83,50	97,13
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9								
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	6,12	89,4			
Διήθημα	4,69	0,028	25,0	9,02	126,2			
			25,0	5,64	11,8	236,29	90,62	97,15
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,52	121,0			
100mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (l/hr·m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH								
Ρύθμιση του pH = 5	100	1	25,0	5,34	129,2			
Διήθημα	67,46	0,034	25,0	4,99	130,3	259,49	32,54	96,62
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7								
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	4,94	129,0			
Διήθημα	19,29	0,031	25,0	7,02	150,4			
			25,0	5,46	29,0	219,68	80,71	96,86
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9								
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	6,17	151,4			
Διήθημα	12,15	0,029	25,0	9,00	195,6			
			25,0	5,56	23,8	225,71	87,85	97,11
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,57	188,9			

1mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	Σ/γλυκόζη (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (L/hr ² m ²)	R (%) K ₂ PO ₄	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	1	1	25,0	5,70	2,6			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	5,01	7,4			
Διήθημα	0,68	0,021	25,0	5,38	5,1	234,32	31,60	97,91
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,62	9,9			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	6,99	22,4			
Διήθημα	0,23	0,020	25,0	5,30	5,2	231,57	76,90	98,03
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	5,79	19,6			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,02	51,6			
Διήθημα	0,09	0,021	25,0	5,55	4,9	231,29	90,54	97,91
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,33	48,1			
10mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	Σ/γλυκόζη (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (L/hr ² m ²)	R (%) K ₂ PO ₄	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	10	1	25,0	6,89	13,4			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	5,00	19,4			
Διήθημα	6,85	0,026	25,0	4,86	13,3	205,84	31,47	97,38
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,55	23,4			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	6,99	49,9			
Διήθημα	1,14	0,021	25,0	5,29	5,7	233,95	88,65	97,91
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,20	45,0			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	8,98	78,1			
Διήθημα	0,79	0,024	25,0	5,64	6,2	192,45	92,06	97,58
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,63	74,9			

50mMK ₃ PO ₄ & 1MΓλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	Γλυκόζη (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μs)	Ροή (l/hr ² m ²)	R (%) ΚΡΟ4	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH Ρύθμιση του pH = 5 Διήθημα	50	1	25,0	7,91	67,5			
			25,0	4,99	67,8			
	17,25	0,026	25,0	5,13	23,4	199,74	65,50	97,38
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7 Ρύθμιση του pH = 7 Διήθημα			25,0	4,83	65,5			
			25,0	7,00	103,7			
	3,40	0,018	25,0	5,48	7,0	224,43	93,21	98,18
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9 Ρύθμιση του pH = 9 Διήθημα			25,0	6,25	95,4			
			25,0	9,02	150,2			
	2,54	0,021	25,0	5,63	7,6	222,38	94,91	97,89
Τελικό Διάλυμα								
100mMK ₃ PO ₄ &1MΓλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	Γλυκόζη (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μs)	Ροή (l/hr ² m ²)	R (%) ΚΡΟ4	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH Ρύθμιση του pH = 5 Διήθημα	100	1	25,0	8,35	128,9			
			25,0	5,00	171,0			
	32,20	0,025	25,0	5,03	55,1	244,84	67,80	97,54
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7 Ρύθμιση του pH = 7 Διήθημα			25,0	4,83	170,1			
			25,0	7,00	224,1			
	5,14	0,024	25,0	5,37	11,5	205,62	94,86	97,62
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9 Ρύθμιση του pH = 9 Διήθημα			25,0	6,50	215,8			
			25,0	9,01	282,5			
	3,28	0,026	25,0	5,84	9,3	235,18	96,72	97,40
Τελικό Διάλυμα								

2^{ος} Κύκλος Πειραμάτων									
1mM KNO₃ & 1M γλυκόζη									
Πριν τη ρύθμιση του pH	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (l/hr·m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη	
Ρύθμιση του pH = 5	1	1	25,0	6,21	2,2				
Διήθημα	0,52	0,026	25,0	5,03	4,6	175,00	47,97	97,41	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,80	6,8				
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	7,00	13,3				
Διήθημα	0,27	0,026	25,0	5,53	3,5	170,11	73,48	97,41	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	5,79	11,4				
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,03	37,1				
Διήθημα	0,09	0,034	25,0	5,48	3,5	169,26	90,50	96,63	
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,25	32,2				
10mM KNO₃ & 1M γλυκόζη									
Πριν τη ρύθμιση του pH	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (l/hr·m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη	
Ρύθμιση του pH = 5	10	1	25,0	7,40	12,6				
Διήθημα	7,97	0,032	25,0	5,00	28,0	191,90	20,29	96,80	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,22	42,4				
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	7,00	84,2				
Διήθημα	1,02	0,027	25,0	5,32	8,6	167,53	89,82	97,29	
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,38	80,2				
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,03	116,5				
Διήθημα	0,53	0,032	25,0	5,84	6,1	165,60	94,73	96,79	
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,72	110,4				

50mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (l/hr·m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	50	1	25,0	5,93	62,4			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	5,00	65,8			
Διήθημα	43,70	0,040	25,0	4,30	47,6	190,35	27,64	96,05
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,21	81,7			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	6,99	114,6			
Διήθημα	8,59	0,034	25,0	5,20	19,7	172,46	82,82	96,63
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,25	111,6			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,00	149,9			
Διήθημα	4,37	0,034	25,0	5,67	13,1	179,89	91,26	96,59
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,62	138,4			
100mM KNO ₃ & 1M γλυκόζη	CKNO ₃ (mM)	Γλυκόζη (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ροή (l/hr·m ²)	R (%) KNO ₃	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	100	1	25,0	5,50	121,3			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	4,98	123,1			
Διήθημα	75,51	0,033	25,0	4,73	92,9	194,04	24,49	96,71
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,49	131,1			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	7,03	168,3			
Διήθημα	16,46	0,039	25,0	5,38	27,7	176,79	83,54	96,14
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,30	168,1			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,02	208,8			
Διήθημα	11,70	0,043	25,0	5,75	24,4	161,04	88,30	95,73

1mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	C _{γλυκόζη} (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Pοή (L/hr ² m ²)	R (%) ΚΡΟ4	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	1	1	25,0	5,49	1,6			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	5,00	7,1			
Διήθημα	0,69	0,026	25,0	4,81	4,9	185,07	31,02	97,39
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,71	18,9			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	7,02	54,0			
Διήθημα	0,13	0,027	25,0	5,27	6,9	180,65	87,20	97,32
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,30	48,3			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,03	88,0			
Διήθημα	0,08	0,031	25,0	5,64	6,9	171,82	92,17	96,89
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,67	81,8			
10mM K ₃ PO ₄ & 1M γλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	C _{γλυκόζη} (M)	T (°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Pοή (L/hr ² m ²)	R (%) ΚΡΟ4	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	10	1	25,0	6,88	13,7			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	4,99	18,1			
Διήθημα	8,29	0,028	25,0	4,54	13,1	190,48	28,04	97,22
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,18	29,9			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	6,98	72,0			
Διήθημα	0,99	0,025	25,0	5,34	7,1	168,81	90,08	97,54
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,28	66,9			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,01	106,0			
Διήθημα	0,49	0,035	25,0	5,61	5,2	178,93	95,14	96,45
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,78	93,9			

50mMK ₃ PO ₄ & 1Mγλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	C _{γλυκόζη} (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Pοή (l/hr·m ²)	R (%) K ₂ PO ₄	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	50	1	25,0	8,15	62,2			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	5,02	77,3			
Διήθημα	18,79	0,037	25,0	5,06	29,1	176,41	62,43	96,35
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	4,62	83,7			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	7,02	127,6			
Διήθημα	2,92	0,040	25,0	5,49	7,5	181,94	94,16	96,02
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,40	175,3			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,02	174,0			
Διήθημα	2,46	0,042	25,0	5,76	8,6	167,64	95,08	95,79
Τελικό Διάλυμα			25,0	6,82	167,7			
100mMK ₃ PO ₄ & 1Mγλυκόζη	CK ₃ PO ₄ (mM)	C _{γλυκόζη} (M)	T(°C)	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Pοή (l/hr·m ²)	R (%) K ₂ PO ₄	R (%) Γλυκόζη
Πριν τη ρύθμιση του pH	100	1	25,0	8,29	117,8			
Ρύθμιση του pH = 5			25,0	5,01	119,2			
Διήθημα	47,37	0,031	25,0	4,51	56,5	200,00	52,63	96,88
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 7			25,0	5,01	135,7			
Ρύθμιση του pH = 7			25,0	6,99	219,1			
Διήθημα	5,32	0,032	25,0	5,19	11,7	175,87	94,68	96,83
Πριν τη ρύθμιση του pH σε 9			25,0	6,60	210,4			
Ρύθμιση του pH = 9			25,0	9,00	273,4			
Διήθημα	3,22	0,035	25,0	6,18	8,8	174,10	96,78	96,52
Τελικό Διάλυμα			25,0	7,39	269,6			

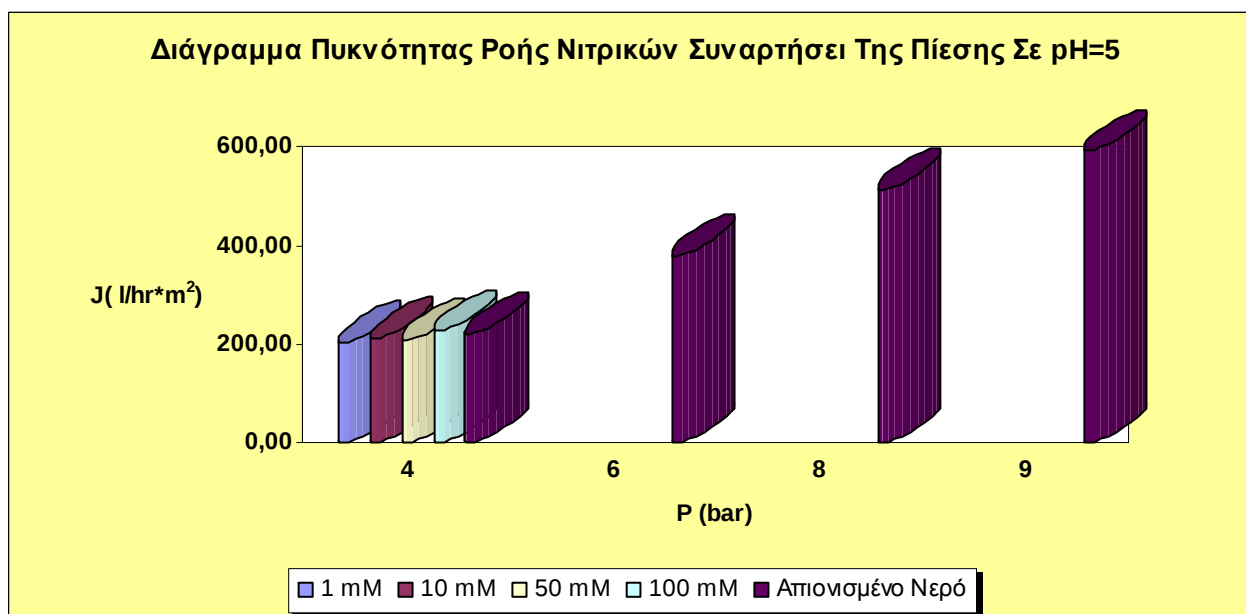
4.3 Παρουσίαση και Ανάλυση

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν, με σκοπό τη γραφική αναπαράσταση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στη παρούσα διπλωματική εργασία εκτελέστηκαν δύο κύκλοι πειραμάτων, ώστε να μελετηθεί καλύτερα η συμπεριφορά της μεμβράνης. Τα διαγράμματα είναι συγκεντρωτικά και για τους δύο κύκλους πειραμάτων, λαμβάνοντας το μέσο όρο των τιμών των παραμέτρων.

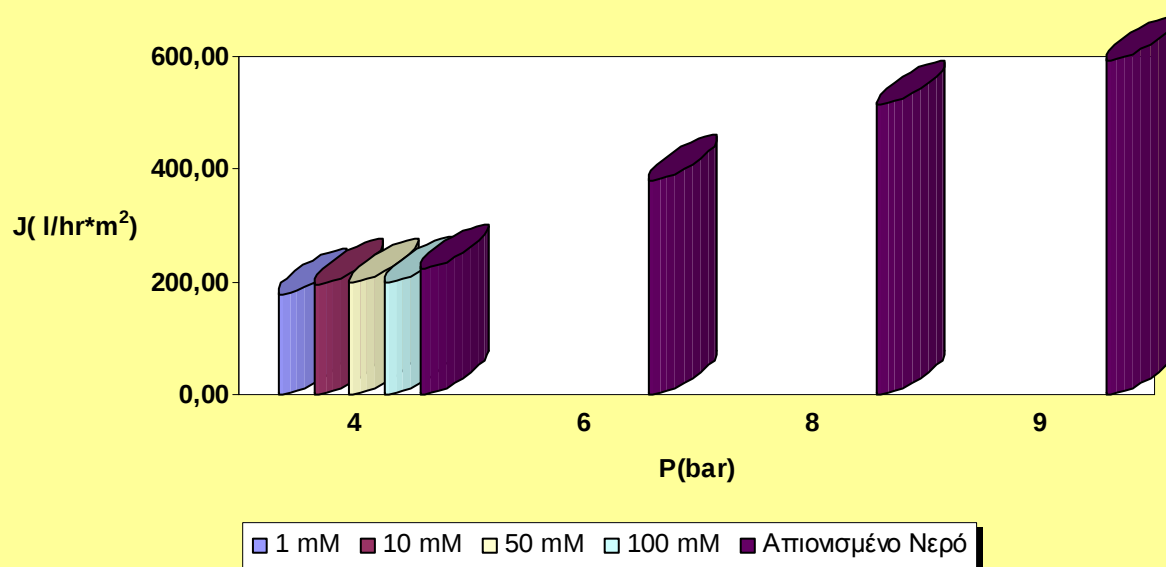
4.3.1 Διάγραμμα Πυκνότητας Ροής – Πίεσης

Από τα δεδομένα του πειράματος σχεδιάστηκαν τα διάγραμμα ροής των διαλυμάτων συναρτήσει της πίεσης, και για τις τρεις περιοχές pH που μελετήθηκαν. Το διάγραμμα της πυκνότητας ροής συναρτήσει της πίεσης λειτουργεί ως ένδειξη fouling της μεμβράνης. Αυτό γίνεται αντιληπτό αν παρατηρήσουμε την καμπύλη της πυκνότητας ροής, η οποία μάλλον έχει την τάση να πάρει φθίνουσα πορεία. Αν δεν υπήρχε fouling, το φυσιολογικό για την καμπύλη θα ήταν να έχει πορεία συνεχώς αύξουσα μέχρι το σημείο σταθεροποίησης, όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία. Η δημιουργία fouling επιβεβαιώνεται με την επανάληψη της διεργασίας νανοδιήθησης με απιονισμένο νερό. Από τη σύγκριση της πυκνότητας ροής απιονισμένου νερού σε καινούργια μεμβράνη (1^{ος} κύκλος πειραμάτων) με την πυκνότητα ροής στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη (2^{ος} κύκλος πειραμάτων), παρατηρείται μείωση της πυκνότητας ροής κατά 10-15 %.

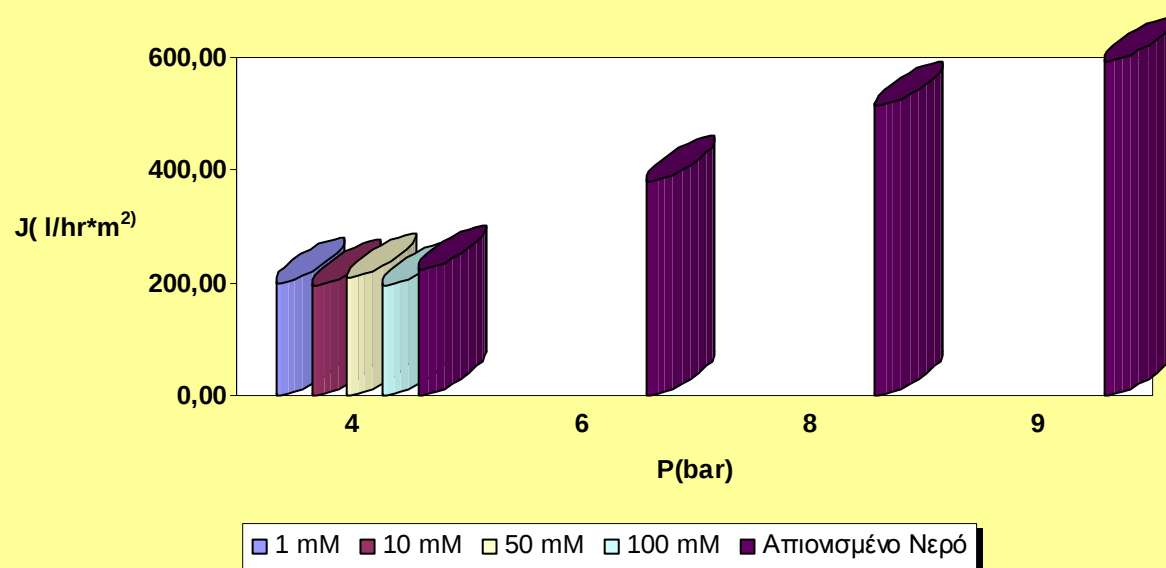
 Πυκνότητα Ροής Νιτρικών



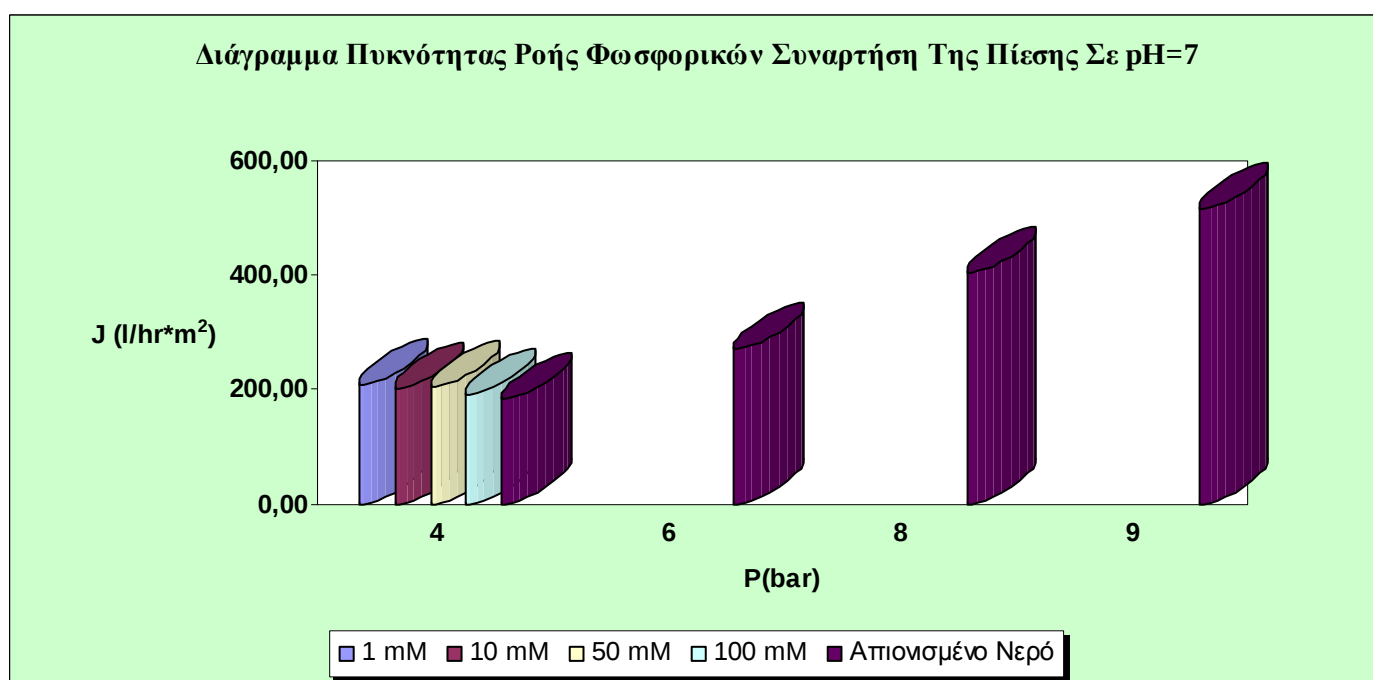
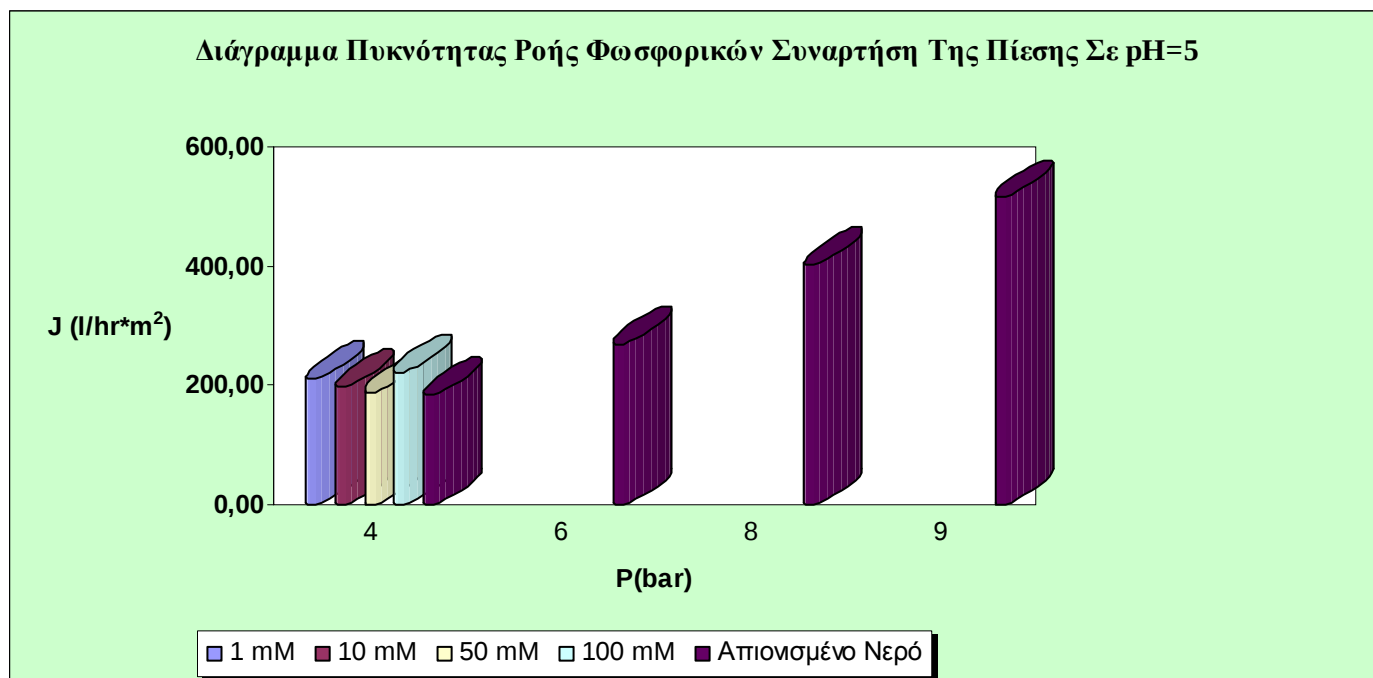
Διάγραμμα Πυκνότητα Ροής Νιτρικών Συναρτήσει Της Πίεσης Σε pH=7

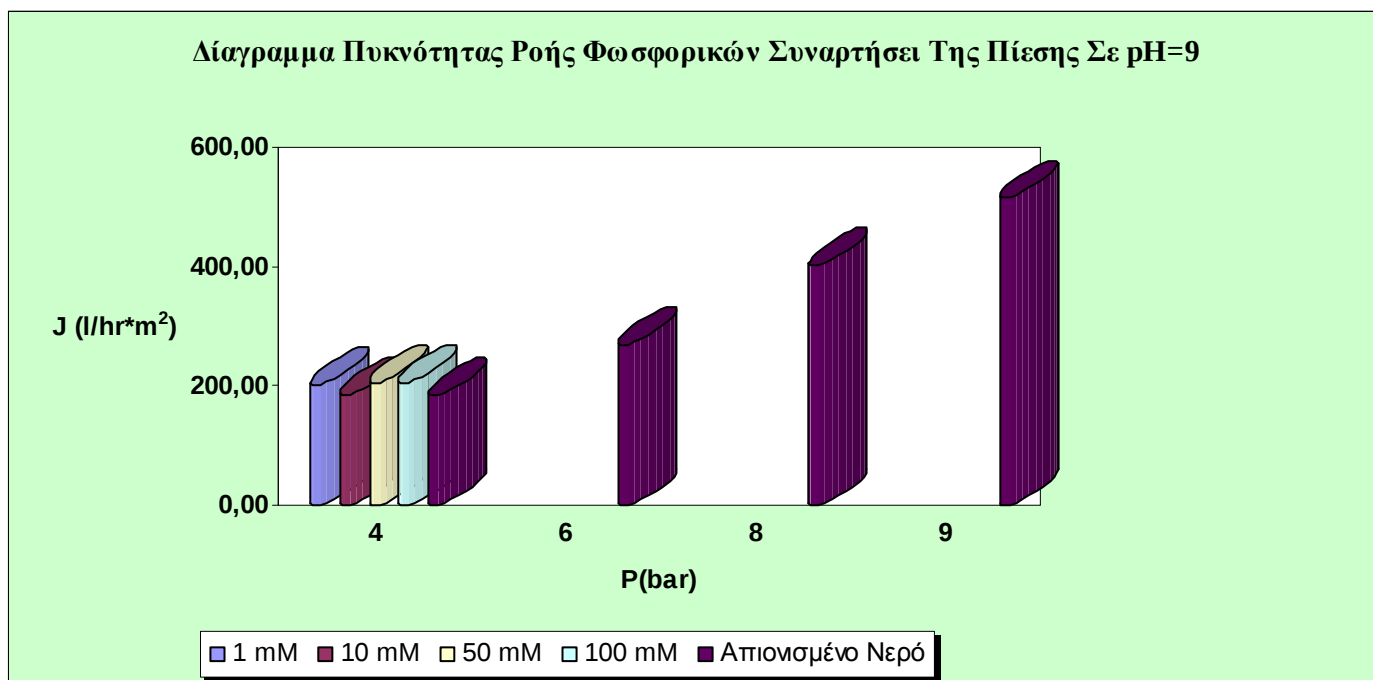


Διάγραμμα Πυκνότητας Ροής Νιτρικών Συναρτήσει Της Πίεσης Σε pH=9



 Ποικιλότητα Ροής Φωσφορικών



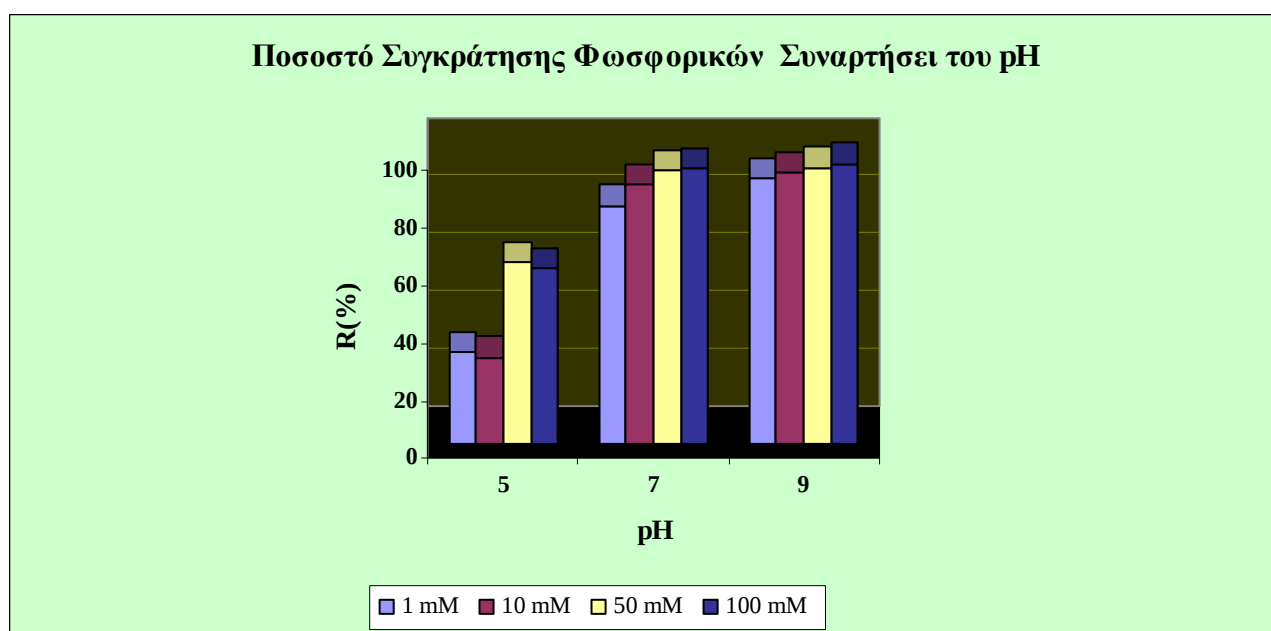
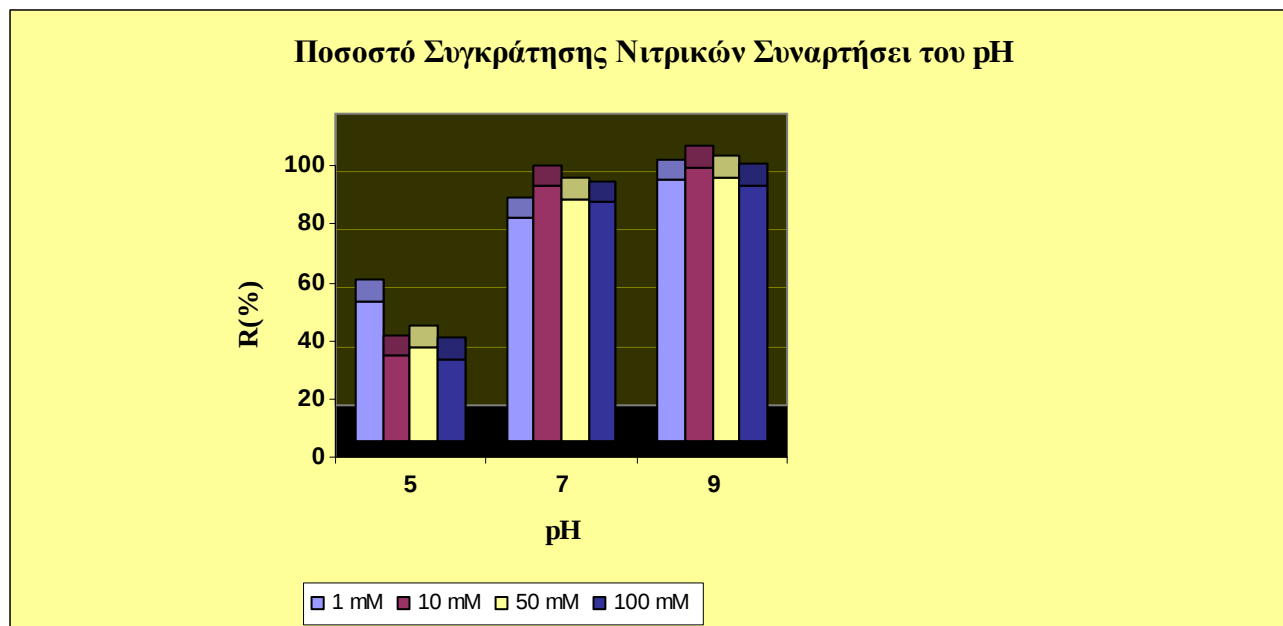


Όπως ήδη προαναφέρθηκε τα διαγράμματα της πυκνότητας ροής συναρτήσαι της πίεσης λειτουργούν ως ένδειξη fouling της μεμβράνης. Η γραμμική αύξηση της ροής που παρατηρείται για το διάλυμα του απιονισμένου νερού, αποτελεί μια πρώτη ένδειξη μη σημαντικού fouling, η οποία επαληθεύεται επίσης και στη περιοχή πίεσης των 4 bar, όπου η πυκνότητα ροής των φωσφορικών είναι μεγαλύτερη από αυτή του απιονισμένου νερού.

4.3.2 Διαγράμματα Συντελεστή Συγκράτησης – pH

Συγκρίνοντας τα ποσοστά συγκράτησης του 1^{ου} και του 2^{ου} κύκλου πειραμάτων, δεν παρατηρείται μείωση στην απόδοσης της μεμβράνης, παρόλο την μεταβολή της ροή των διηθημάτων.

Συγκράτηση Ιόντων Από τη Μembrάνη

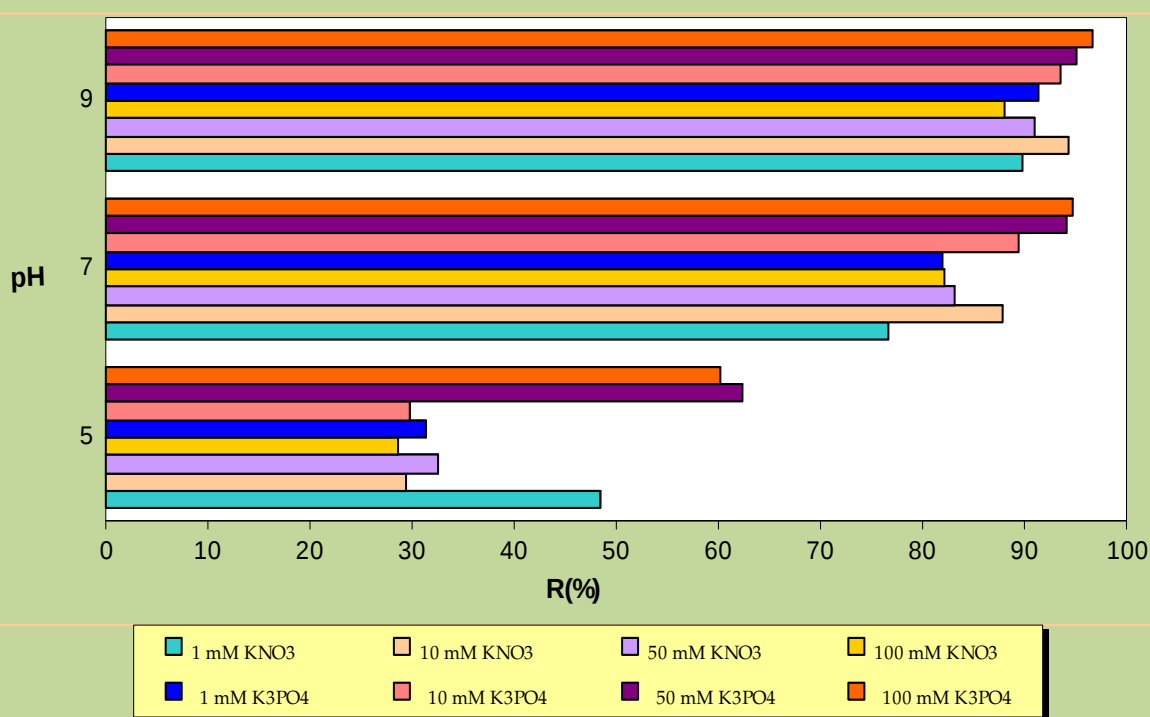


Μελετώντας τη μεταβολή του ποσοστού συγκράτησης συναρτήσει του pH, παρατηρείται ότι στην όξινη περιοχή η απόδοση της διεργασίας είναι πολύ χαμηλή χαρακτηρίζοντας την περιοχή αυτή μη αποδοτική. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ουδέτερης και της βασικής περιοχής, η απόδοση της μεμβράνης είναι ιδιαίτερα υψηλή και τείνει να αυξάνεται προς την αλκαλική

περιοχή. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στο ότι σε περιοχές χαμηλού pH επιτρέπεται μεγαλύτερη διεισδυτικότητα των αλάτων στις μεμβράνες, λόγω σημαντικών αλληλεπιδράσεων του pH με το υλικό της μεμβράνης.

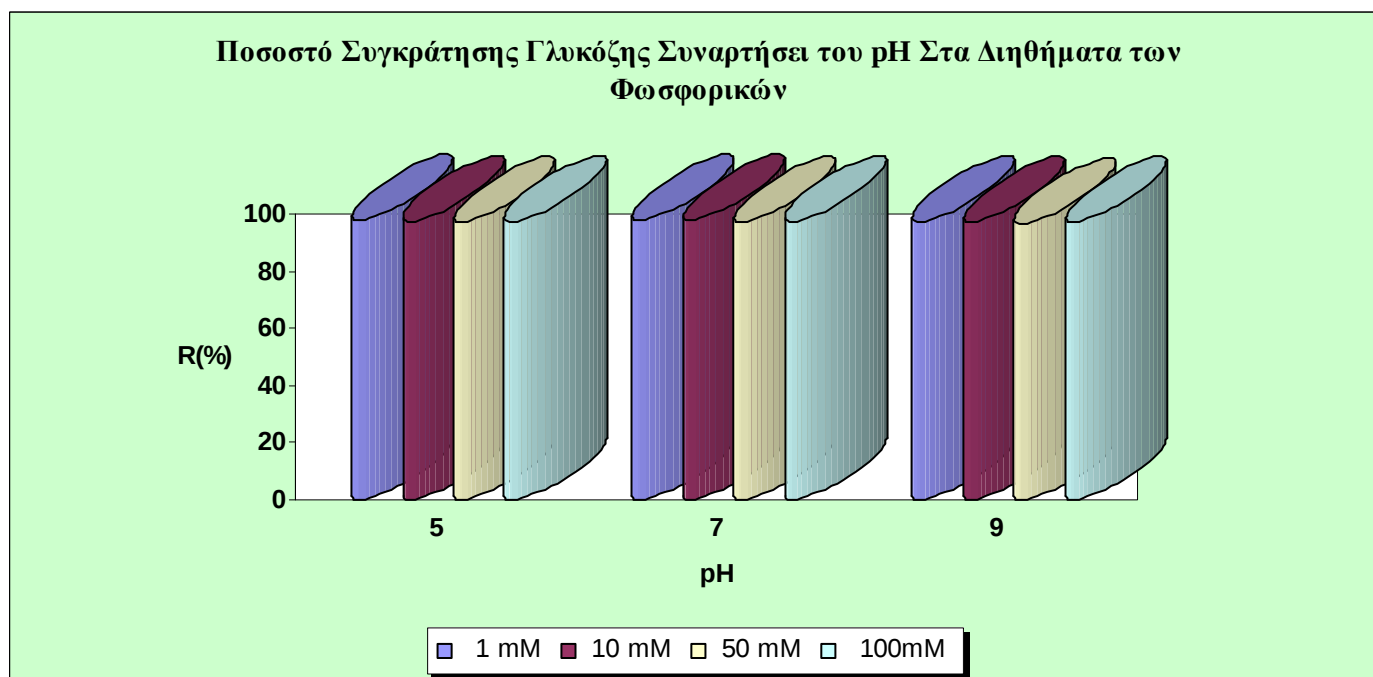
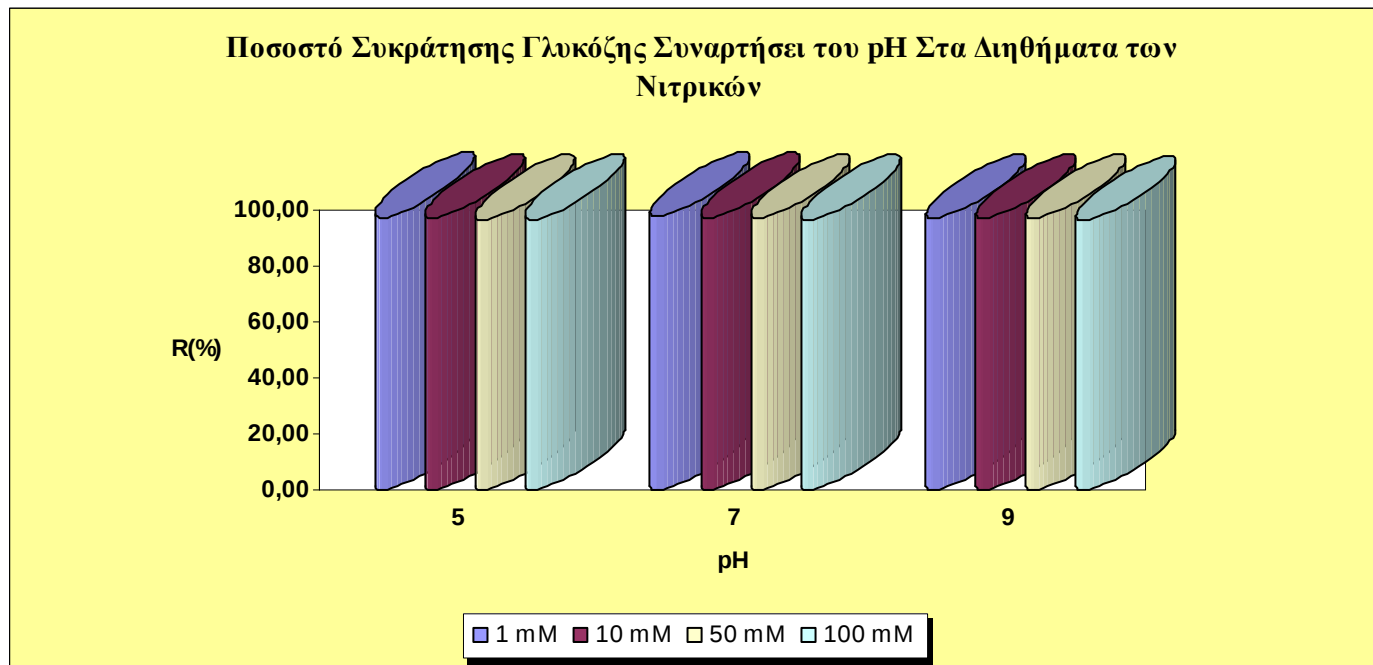
Όσον αφορά την απόδοση της διεργασίας συναρτήσει της συγκέντρωσης των αλάτων, παρατηρείται υψηλότερο ποσοστό συγκράτησης στα διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Η συμπεριφορά της μεμβράνης οφείλεται στο ότι ο αποκλεισμός του μεγέθους των ιόντων αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης. Η επίδραση του μεγέθους δεν είναι τόσο εμφανής σε υψηλό pH, διότι στην περιοχή αυτή ήδη υπάρχει μεγάλη συγκράτηση.

Συνολική Παρουσίαση Ποσοστού Συγκράτησης Των Ιόντων Συναρτήσει του pH



Τέλος, συγκρίνοντας την απόδοση σύμφωνα με το χρησιμοποιούμενο άλας, τα φωσφορικά ως τριοθενή έχουν μεγαλύτερη συγκράτηση από τη μεμβράνη. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στην περιοχή pH=5, όπου το ποσοστό απόρριψης των φωσφορικών πλησιάζει το 80 % σε αντίθεση με των νιτρικών όπου η μέση συγκράτησή τους είναι της τάξης του 50%.

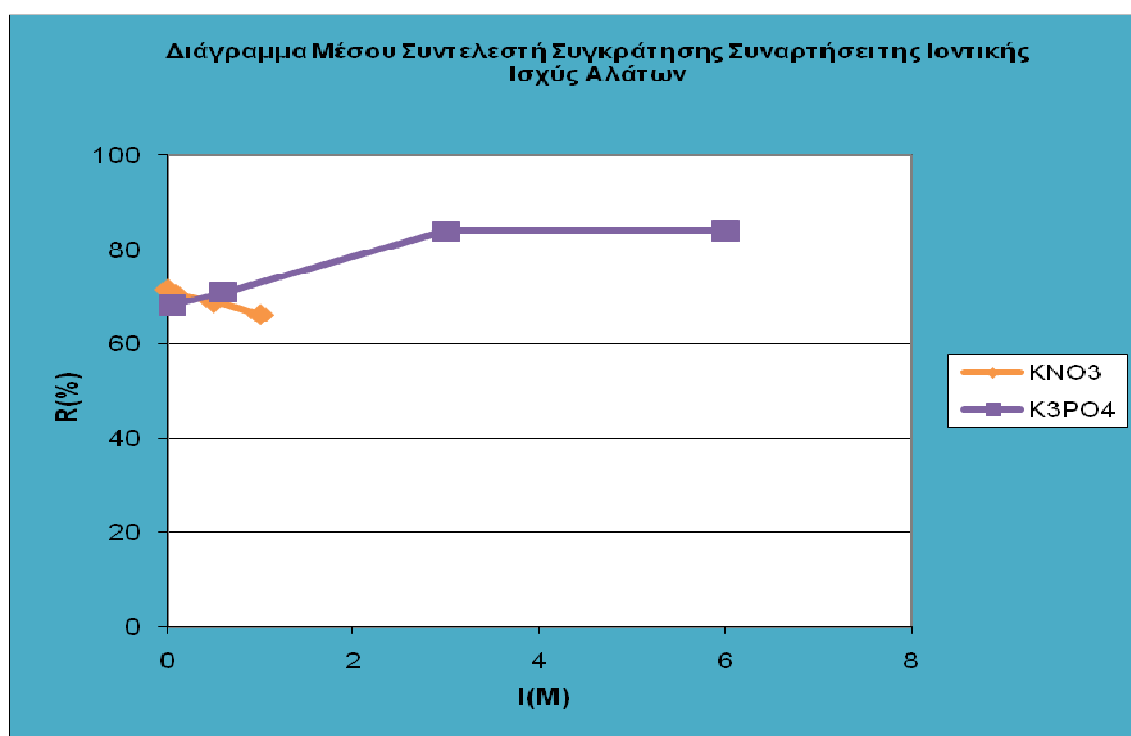
Συγκράτηση Γλυκόζης Από τη Μembrάνη



Η γλυκόζη ως οργανικό μόριο, μη ιοντικό αναμένεται να μην αναπτύξει ηλεκροστατικές αλληλεπιδράσεις με τη μεμβράνη. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από το ποσοστό συγκράτησης της γλυκόζης που αγγίζει σχεδόν το 100% και δεν αλλάζει ούτε συναρτήσει του pH, ούτε της ιοντικής ισχύος των διαλυμάτων, πράγμα αναμενόμενο, αφού η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της διεργασίας νανοδιήθησης, έχει την ιδιότητα να διαχωρίζει τα ιόντα από μικρές οργανικές ενώσεις όπως η γλυκόζη.

■ Ιοντική Ισχύς Διαλυμάτων

Το παρακάτω γράφημα κατασκευάστηκε από το μέσο όρο του ποσοστού συγκράτησης του κάθε άλατος, ώστε να μπορεί να μελετηθεί γενικά η συμπεριφορά της ιοντικής ισχύος.



Αναλύοντας το γράφημα, είναι εμφανές ότι για χαμηλές τιμές ιοντικής ισχύος προκύπτουν και χαμηλές τιμές συγκράτησης και για τα δυο άλατα. Ειδικότερα όμως παρατηρείται ότι, ο συντελεστής απόρριψης μειώνεται συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για τα νιτρικά, σε αντίθεση με των φωσφορικών ο οποίος αυξάνεται με την αύξηση της. Αυτή η συμπεριφορά

οφείλεται στη διαφορά σθένους των ιόντων και στις αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται με την διεπιφάνεια της μεμβράνης. Τα μονοσθένη ιόντα (NO_3^-) υποβοηθούνται να περάσουν από τους πόρους της μεμβράνης, εν αντιθέση των τρισθενών (PO_4^{3-}) των οποίων η διέλευση παρεμπορίζεται.

Το περιορισμένου εύρους τιμών της ιοντικής ισχύος των νιτρικών, καθώς και η εξάρτηση της από το pH και τη συγκέντρωση του εκάστοτε διαλυμάτος, δεν επιτρέπουν την απορροή οριστιστικών συμπερασμάτων. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμη η πραγματοποίηση μελλοντικής εργασίας, στην οποία η ιοντική ισχύς θα προσδιορίζεται με μια αντικειμενική μέθοδο, όπως τη μέτρηση ηλεκροστατικών αλληλεπιδράσεων ως προς το Z δυναμικό.

5. Συμπεράσματα

Η παρούσα διπλώματική εργασία διεξάχθηκε με τη χρήση της μονάδας DSS Labstack M20, για το διαχωρισμό ιόντων μέσω της διεργασίας νανοδιήθησης, με απώτερο στόχο τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος αλάτων και του pH στην απόδοση της μεμβράνης.

Η μεμβράνη νανοδιήθησης αποδείχτηκε ότι συγκρατεί το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων των υδατικών διαλυμάτων που μελετήθηκαν, με βασικό πλεονέκτημα το μικρό χρόνο παραμονής.

Η απόδοση της διεργασίας νανοδιήθησης μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με το pH του διαλύματος τροφοδοσίας. Στην όξινη περιοχή παρατηρείται χαμηλό ποσοστό συγκράτησης, το οποίο όμως αυξάνεται δραματικά προς την αλκαλική περιοχή.

Όσον αφορά την απόδοση της διεργασίας συναρτήσει της συγκέντρωσης των αλάτων, παρατηρείται υψηλότερο ποσοστό συγκράτησης στα διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης.

Τέλος, συγκρίνοντας την απόδοση της διεργασίας σύμφωνα με το χρησιμοποιούμενο άλας, στα φωσφορικά παρατηρείται μεγαλύτερη συγκράτηση από τη μεμβράνη έναντι των νιτρικών.

Η γλυκόζη ως ουδέτερο μορίο με μεγάλο μοριακό βάρος δεν ανέπτυξε ηλεκτροχημική δράση με τη μεμβράνη νανοδιήθησης και το ποσοστό συγκράτησης της άγγιξε σχεδόν το 100%.

Κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής έρευνας δεν παρατηρήθηκε σημαντικό fouling της μεμβράνης, καθιστώντας τη διαδικασία ακόμη πιο αποδοτική.

Γενικά, σημειώθηκε ότι χαμηλές τιμές ιοντικής ισχύος επιφέρουν και χαμηλά ποσοστά συγκράτησης, με την απόδοση να μειώνεται συναρτήσει της ιοντικής ισχύς για τα νιτρικά και να αυξάνει με την αύξηση της ιοντικής ισχύος για τα διαλύματα των φωσφορικών.

Συνοψίζοντας, ο απώτερος σκοπός της παρούσας εργασίας για τη συμβολή της στην αριστοποίηση των διεργασιών νανοδιήθησης μπορεί να επιτευχθεί, παρόλα αυτά όμως κρίνεται σκόπιμος ο μετέπειτα προσδιορισμός της μεμβράνης και με μια αντικειμενική μέθοδο, όπως τη μέτρηση ηλεκροστατικών αλληλεπιδράσεων μέσω Z δυναμικού.

Βιβλιογραφία

1. Γκέκας, Β., Πρωιμάκη, Σπ., Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζόλια.
2. Γκέκας, Β., Πρωιμάκη, Σπ., Φαινόμενα Μεταφοράς για Μηχανικούς Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Τζόλια.
3. Γκέκας, Β., Πρωιμάκη, Σπ., Θερμοδυναμική και Περιβάλλον, Προσέγγιση Καραθεοδώρη, Φιλοσοφικές Προεκτάσεις, Εκδόσεις Τζόλια.
4. Smith, J., M., Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Εκδόσεις Τζόλια.
5. Diamantopoulos E., Samaras P., Dabou X. and Sakellaropoulos G. P., Combined treatment of landfill leachate and domestic sewage in a sequencing batch reactor. Water Science and Technology (1997).
6. Αϊβαζίδης Α., Τεχνολογία και διαχείριση υγρών αποβλήτων ΙΙ. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ξάνθη (2000).
7. Πρακιαστής Κ., Τεχνολογίες Μεμβρανών στην Επεξεργασία Αργοβιομηχανικών Αποβλήτων, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης (2008)
8. DSS LabUnit Manual, Danish Separation Systems AS.
9. The DSS Laboratory Modules, Danish Separation Systems AS.
10. APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th edition, USA (1989).
11. Debye, P.; Hückel, E. (1923). "The theory of electrolytes. I". Zeitschrift für Physik.
12. Skoog, D.A.; West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. (2004). Fundamentals of analytical chemistry. Brooks/Cole Pub Co.

13. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.
14. Baker A., Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewageimpacted rivers. Environmental Science & Technology (2001).
15. Bengraine K. and Marhaba T. F., Predicting organic loading in natural water using spectral fluorescent signatures. Journal of Hazardous Materials (2004).
16. Croue J.-P., Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural
17. characterization. Environmental Monitoring and Assessment (2004).
18. Delflandre B. and Gagne J.-P., Estimation of dissolved organic carbon (DOC) concentrations in nanoliter samples using UV spectroscopy. Water Research (2001).
19. Ding A., Zhang Z., Fu J. and Cheng L., Biological control of leachate from municipal landfills. Chemosphere (2001).
20. Grzybowski W., Effect of short-term sunlight irradiation on absorbance spectra of chromophoric organic matter dissolved in coastal and riverine water. Chemosphere (2000).
21. Hautala K. et al., Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. Water Research (2000).
22. Horan N. J., Gohar H. and Hill B., Application of a granular activated carbon-biological fluidised bed for the treatment of landfill leachates containing high concentrations of ammonia. Water Science and Technology (1997).
23. Imai A. et al., Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. Water Research (2002).
24. IUPAC, Terminology for membranes and membrane processes. Pure & Applied Chemistry (1996).
25. Kalbitz K. et al., A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. Chemosphere (2000).

26. Kang I.-J., Lee C.-H. and Kim K.-J., Characteristics of microfiltration membranes in a membrane coupled sequencing batch reactor system. Water Research (2003).
27. Λέκας Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι: Διαχείριση Υδατικών Πόρων. Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη (1996).
28. Ma H., Allen H. E. and Yin Y., Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. Water Research (2001).
29. Marhaba T. F. et al., Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water. Journal of Hazardous Materials B101 (2003).
30. Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. McGraw-Hill, New York (2003).
31. Nanny M. A. and Ratasuk N., Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. Water Research (2002).
32. Osmonics, Membrane Filtration Handbook: Practical Tips and Hints. Printed by Osmonics Inc, USA (2001).
33. Stephenson T., Judd S., Jefferson B. and Brindle K., Membrane bioreactors for wastewater treatment. IWA Publishing, London (2001).
34. Timur H. and Ozturk I., Anaerobic treatment of leachate using sequencing batch reactor and hybrid bed filter. Water Science and Technology (1997).
35. Timur H., Ozturk I., Altinbas M., Arikan O. and Tuyluoglu B. S., Anaerobic treatability of leachate: a comparative evaluation of three different reactor systems. Water Research (2000).
36. Zaloum R. and Abbott M., Anaerobic pretreatment improves single sequencing batch reactor treatment of landfill leachates. Water Science and Technology, (1997).