

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΤΥΠΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ
ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ (SOL)

ΓΙΑΝΝΙΤΣΑΡΗΣ ΝΟΕΛ-ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Β. ΓΚΕΚΑΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)

Θ. ΤΣΟΥΤΣΟΣ

Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ 2008

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα τελευταία έτη, η τεχνολογία των μεμβρανών ασχολείται με την έρευνα αντικειμένων υδατικών πόρων έχοντας πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Η ανάκτηση των επεξεργασμένων εκροών υγρών αποβλήτων και η θεώρησή τους ως πόρων επιβάλλει την επεξεργασία τους, ώστε τα χαρακτηριστικά ποιότητάς τους να είναι ισοδύναμα του πόσιμου νερού. Αυτό προ ολίγων ετών φαινόταν αδύνατον.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα 2007-2008. Η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το εργαστήριο Κεραμικών, του τμήματος μηχανικών ορυκτών πόρων και το εργαστήριο φαινόμενων μεταφοράς και εφαρμοσμένης θερμοδυναμικής του τμήματος μηχανικών περιβάλλοντος του πολυτεχνείου Κρήτης. Το θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής είναι το ίδιο με αυτής του συμφοιτητή μου Γιώργο Ανδρουλάκη για τον λόγο ότι μελετήσαμε και οι δυο τον χαρακτηρισμό των κεραμικών μεμβρανών με προσθήκη νανοκόνεων για την παρασκευή κεραμικών υποστρωμάτων αλλά με διαφορετικές μεθόδους ο κάθε ένας. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που με βοήθησαν ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους καθηγητές κύριο Θ.Τσουτσο κύριο Ν. Πασαδάκη και φυσικά το κύριο Β. Γκέκα αφού χωρίς τις γνώσεις του, την συμβουλευτική του καθοδήγηση και την παραχώρηση των εργαστηρίων, η ολοκλήρωση της εργασίας θα ήταν αδύνατη.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω το συμφοιτητή και φίλο μου Γιώργο Ανδρουλάκη για την άψογη συνεργασία του, επίσης την κυρία Α. Κρητικάκη για την υπομονή και την πολύτιμη βοήθεια της.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου και τον αδερφό μου για την κατανόηση και συμπαράσταση τους

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ζούμε σε μια εποχή που από τη μια πλευρά οξύνονται τα περιβαλλοντικά προβλήματα και από την άλλη πλευρά έχουμε κατακόρυφη άνοδο τόσο του οικολογικού ενδιαφέροντος της κοινωνίας όσο και της προσπάθειας αντιμετώπισης των προβλημάτων αυτών. Επιπλέον οι πιο σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές κατακτούν με ταχείς πλέον ρυθμούς τη θέση που τους ανήκει στην παραγωγική διαδικασία.

Οι υδατικοί πόροι είναι σύμφωνα με την σύγχρονη αντίληψη φυσικό αγαθό με οικολογική και οικονομική διάσταση. Αποτελούν απαραίτητη προϋπόθεση για την ανάπτυξη κάθε οικονομικής δραστηριότητας και παράλληλα αναπόσπαστο στοιχείο του περιβάλλοντος και της οικολογικής ισορροπίας.

Είναι γνωστό ότι η ανεξέλεγκτη βιομηχανική δραστηριότητα έχει δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα ρύπανσης σε πολλούς φυσικούς υδάτινους πόρους, με αποτέλεσμα τον υποβιβασμό του σε πηγές χαμηλής ποιότητας.

Η τεχνολογία των μεμβρανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αφενός μεν για την επεξεργασία και ανακύκλωση των υγρών αποβλήτων πριν αυτά επιβαρύνουν τους υδάτινους πόρους, και αφετέρου για την ανάκτηση υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παραγωγική διαδικασία. Και βέβαια δεν πρέπει να ξεχνάμε προβλήματα έντονης ρύπανσης από υγρά απόβλητα γεωργικών βιομηχανιών, όπως τυροκομία, ελαιουργία και λοιπά, όπου η τεχνολογία αυτή βάσιμα δίνει ελπίδες για εφικτή λύση.[7]

Με αυτά τα δεδομένα και αφού κρίναμε ότι η τεχνολογία αυτή των μεμβρανών υπόσχεται πολλά στο τομέα της επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων εκπονήσαμε αυτή την εργασία ,με σκοπό το χαρακτηρισμό υποστρωμάτων των κεραμικών μεμβρανών τύπου sol και gel,με την μέθοδο της υπερδιήθησης. Τα αποτελέσματα της οποίας είναι ικανοποιητικά, όπως θα δούμε, για την βελτίωση της ποιότητας του νερού με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του. Αξίζει να αναφέρουμε ότι το κόστος παρασκευής κεραμικών μεμβρανών σε συνδυασμό με τις διεργασίες τις οποίες εφαρμόσαμε, είναι ικανοποιητικότερο από αυτό που προκύπτει κατά την χρησιμοποίηση άλλων πολυμερών υλικών ή άλλων μεθόδων. Οι μεμβράνες

που χρησιμοποιήθηκαν δημιουργήθηκαν με επίστρωση του κεραμικού υποστρώματος με τεχνικές wash-coating. Το υπόστρωμα λαμβάνεται με εξώθηση κεραμικής πάστας.

Αρχικά, στο θεωρητικό μέρος, γίνεται αναφορά στην μέθοδο της υπερδιήθησης την οποία και εφαρμόσαμε στα διαλύματα. Έπειτα παρουσιάζουμε σε γενικές γραμμές τα χαρακτηριστικά και τις εφαρμογές των κεραμικών μεμβρανών στην παγκόσμια αγορά αναφέροντας τους τρόπους παρασκευής τους, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Στο πειραματικό κομμάτι, θα αναλύσουμε τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάστηκαν οι κεραμικές μεμβράνες και πως έγινε η επεξεργασία των διαλυμάτων.

Γίνεται επίσης αναφορά στις ουσίες της πολυαιθυλενογλυκόλης και της καζεΐνης όπου και αποτέλεσαν τα πρότυπα διαλύματα τα οποία διηθήσαμε. Έπειτα προκύπτει η πειραματική διαδικασία, ξεκινώντας από τους τύπους υποστρωμάτων τύπου sol και gel καταλήγουμε με ακρίβεια στα βήματα που ακολουθήσαμε ώστε να πάρουμε τις μετρήσεις με τις οποίες στη συνέχεια θα είμαστε σε θέση να αξιολογήσουμε, να συγκρίνουμε και να κρίνουμε τελικά ποιες μεμβράνες λειτούργησαν ιδανικά και ποιες όχι. Αυτό προκύπτει βεβαία από τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων, την αποδοτικότητα των μεμβρανών, την τάση που έχουν για ρύπανση ή πόλωση, την ανάκτηση της ροής των διαλυμάτων και σαφώς την αντοχή των μεμβρανών στις πιέσεις που ασκήσαμε. Έτσι δημιουργήσαμε για κάθε μεμβράνη και για κάθε διαλυμένη ουσία, διαγράμματα ροής-πίεσης, διαγράμματα ανάκτησης της ροής και διαγράμματα βαθμού συγκράτησης, κατασκευάζοντας έτσι μια βάση δεδομένων πάνω στην οποία γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων καταλήγοντας στα συμπεράσματα τα οποία είναι αρκετά ικανοποιητικά, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

Συνοψίζοντας, και με δεδομένο το γεγονός ότι γίνεται έρευνα σε ένα νέο είδος υποστρωμάτων κεραμικών μεμβρανών, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, καινοτομίας του εργαστηρίου κεραμικών του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, η παρούσα διπλωματική εργασία αναδεικνύει την ανάγκη για νέες μεθόδους και νέες εφαρμογές στον τομέα της διαχείρισης

και επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, που αποτελεί παγκόσμιο κοινωνικό και περιβαλλοντικό ζήτημα.

Κλείνοντας ,θέλοντας και ελπίζοντας να ευαισθητοποιηθούν οι αρμόδιοι φορείς στη χώρα μας νομίζω ότι αξίζει να γίνει αναφορά στο γεγονός ότι για ακόμα μια φορά η Ελλάδα βρίσκεται στο στόχαστρο και κατηγορείτε από τις υπηρεσίες έλεγχου, εναπόθεσης και επεξεργασίας τοξικών και επικινδύνων αποβλήτων, της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ο λόγος είναι η εναπόθεση και μάλιστα χωρίς επεξεργασία, 330.000 τόνων τοξικών αποβλήτων, κάθε χρόνο, που απορρέουν από την βιομηχανική δραστηριότητα της Ελλάδας ,σε χώρους όπως χωματερές, Χ.Υ.Τ.Α. ακόμα και σε ποτάμια, όπως του Αισώπου, παραβιάζοντας καταυτόν τον τρόπο, την νομοθεσία της ευρωπαϊκής ένωσης.

*”... Αν θέλεις να αλλάξεις τον κόσμο
πρέπει να αλλάξεις τον άνθρωπο
Αν θέλεις να αλλάξεις τον άνθρωπο
πρέπει να τον κάνεις να θέλει να αλλάξει...”*

ABSTRACT

We live in a world where by a side are accentuated the environmental problems and on the other hand we have vertical rise to the ecological interest of society as what effort of confrontation of this problems. Moreover the most modern technological applications conquer with rapid henceforth rythms the place that to them belongs in the productive process.

The water resources are accordingly with the modern perception natural good with ecological and economic dimension. They constitute essential condition for the growth of each economic activity and at the same time integral element of environment and ecological balance

It is known that the none controlled industrial activity has created serious problems of pollution in a lot of natural aquatic resources, with result his demotion in sources of low quality. The membrane technology can be used, on one side for the treatment and recycling humid outcast before these overloads the aquatic resources, and on the other for the recuperation of materials that was used at the productive process. And of course it should not be forgotten that problems of intense pollution from humid waste of agricultural industries, as cheesemaking, oil-factories and others, where this technology surely gives hopes for feasible solution.

With these data and after we judged that this technology of membranes promises many in the sector of treatment urban and industrial waste worked out this project, with aim the characterization of sublayers of ceramic membranes of type sol and gel, with the method of ultrafiltration. The results of that are satisfactory, as we will see, for the improvement of quality of water aiming at his re-use. It deserves we report that the cost of making ceramic membranes in combination with the activities which we applied, is more satisfactory than what results at the utilisation of other multilateral materials of other methods. The membranes that were used were created with coating of ceramic sublayer with technical wash-coating. The sublayer it is received with extrusion of ceramic pastry.

Initially, in the theoretical part, becomes report in the method of ultrafiltration which we applied also in the filtrates. Then we present in general lines the characteristics and the applications of ceramic membranes in the world market reporting their producing ways, the advantages and their disadvantages. In the experimental piece, firstly, we analyze the way with which were produced the ceramic membranes, in which we applied the experiment, and their sublayers.

Becomes also report in the substances the polyethylene glycol and casein where they constituted also the model solutions which we filtrated. Becomes also report in the substances the polyajcylenoglykolis and casein where they constituted also the model solutions which djici'same. Then results the experimental process, beginning from the types of sublayers of type sol and gel we lead with precision to the steps that we followed so that we take the measurements with which then we will be in place to evaluate, to compare and to judge finally who membranes they functioned ideally and who no. This results of course from the characteristics of sublayers, the efficiency of membranes, the tendency that have for pollution the polarization, the recovery of flow of solutions and of course the resistance of membranes in the pressures that we practiced. Thus we created for each membrane and for each dissolved substance, diagrams of flow-pressure, diagrams of recovery of flow and diagrams of region of cutting (cut-off) the solutions, manufacturing thus a base of data above in which becomes discussion of results leading to the conclusions which are enough satisfactory, as we will see then.

Summarising, and with datum the make that becomes research in a new form of sublayers of ceramic membranes, for the treatment of humid waste, innovation of laboratory of technology of materials and glass department of Mechanic Mining Resources, the present diplomatic work elects the need for new methods and new applications in the sector of management and treatment of humid waste, that constitutes world social and environmental issue.

Closing, wanting and hoping they are sensitised the responsible institutions in our country, I believe that it deserves becomes report in the make that for still

a time Greece is found in a bad position and accuses from the services of control, deposition and treatment toxic and dangerous waste of European Union. The reason is the deposition and in particular without treatment, 330.000 tons of toxic waste, each year, that arise from the industrial activity of Greece, to spaces as scrap heaps, even in rivers, as the Aisopou, violate with that way, the legislation of European union.

*“..if you want to change the world
you have to change the person
if you want to change the person
you have to make him want to change..”*

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	15
1.3 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ.....	17
1.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ	18
1.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ.....	20
1.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	21
1.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	25
1.5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	28
1.5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	29
1.5.3 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	30
1.5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	31
1.6 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ.....	32
1.7 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	32
1.8 ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ	34
1.9 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	35
1.10 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΣΧΗΜΑΤΩΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	38
1.11 ΕΞΩΘΗΣΗ.....	39
1.12 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	41
1.12.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ..	43
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	44
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	45
2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	47
2.2.1 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΚΟΝΕΩΣ ΤΗ ΣΤΙΓΜΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (SOL) ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΙΑΛΥΣΗΣ-ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ (SOL-GEL). (ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΥΠΟΥ SOL).....	48
2.2.2 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΚΟΝΕΩΣ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΕΠΙΣΗΣ ΤΗ ΣΤΙΓΜΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ. (ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΤΥΠΟΥ SD)	48
2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	49
2.4 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ – POLYETHYLENE GLYCOL (PEG) ...	50
2.5 ΚΑΖΕΙΝΗ.....	52
2.5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....	53
2.5.2 ΟΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ (WHEY PROTEIN).....	54
2.6 ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ.....	57
2.7 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	58
2.7.1 ΕΥΚΟΛΑ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	58
2.7.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)	59

2.8	ΟΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ	60
2.9	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΖΕΙΝΗΣ.....	62
2.10	ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CASEIN (ΠΡΩΤΕΙΝΗ) ..	63
2.11	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ.....	64
2.12	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	65
2.13	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ.....	66
2.14	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΗΣ-ΠΙΕΣΗΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ)	67
2.15	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΡΟΗΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ) ..	69
2.16	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΒΑΘΜΟΥ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ)	71
3.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	74
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	ΣΦΑ
	ΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ....	76
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	81
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	102
	ΠΙΝΑΚΕΣ	123

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

«Το Νερό είναι η Αρχή των Πάντων»

Θαλής ο Μιλήσιος (636-546 π.Χ.)

Το νερό είναι ένα πολύτιμο αγαθό, που η αξία του θα εξακολουθήσει να αυξάνει στο μέλλον. Δεν αποτελεί εμπορικό προϊόν, αλλά βασική κληρονομιά κάθε γενεάς, που θα πρέπει να προστατεύεται και να διαχειρίζεται ορθολογικά σε κάθε ανθρώπινη κοινωνία. Η χώρα μας γενικά θεωρείται πλούσια σε διαθέσιμους υδατικούς πόρους (6.500 m³ νερού/κάτοικο και έτος). Όμως, η μη ισόρροπη (χρονικά και χωρικά) κατανομή τους και κυρίως η αναποτελεσματική διαχείριση τους, επιβάλλουν πολλές φορές τη συνεχή εξεύρεση νέων πόρων, υπό καθεστώς μάλιστα, πιεστικών αναγκών ύδρευσης και άρδευσης. Αντίθετα, τα επιτεύγματα της σύγχρονης έρευνας και τεχνολογίας επιτρέπουν τη διατήρηση και ποιοτική αναβάθμιση των υφιστάμενων πόρων και φυσικά την ορθολογική διαχείρισή τους συνολικά, συμπεριλαμβανομένων και των μη συμβατικών πόρων.

Η ανακύκληση και επαναχρησιμοποίηση του νερού είναι ένα σημαντικό συστατικό του υδρολογικού κύκλου του και για αυτό, σήμερα, θεωρείται ως ένα αναπόσπαστο μέρος μιας ολοκληρωμένης διαχείρισης των υδατικών πόρων, κυρίως σε ξηρικές και ημιξηρικές περιοχές. Σ'αυτό συντείνουν διάφοροι παράγοντες όπως είναι: (α) τα ελλειμματικά ισοζύγια υδατικών πόρων πολλών περιοχών σε όλο τον κόσμο, (β) η αυξανόμενη ζήτηση νερού στις αναπτυσσόμενες σύγχρονες κοινωνίες, (γ) το υψηλό κόστος και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σχεδιασμού, μελέτης και κατασκευής νέων φραγμάτων και γενικά επιφανειακών ταμιευτηρίων, και δ) η ανάγκη προστασίας της ποιότητας υδατικών πόρων και μείωση της ρύπανσης.

Ως συνέπεια αυτών των παραγόντων, η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων και άλλων περιθωριακών νερών αποτελεί τη μόνη εναλλακτική πηγή, που μπορεί να βελτιώσει την ελλειμματικότητα των υδατικών ισοζυγίων πολλών περιοχών του κόσμου και βέβαια της χώρας μας.

Η έννοια μεμβράνη αναφέρεται σε ένα ημιπερατό υλικό που ως εμπόδιο επιτρέπει τη διέλευση του υγρού διαλύτη και ίσως ενός πολύ μικρού ποσοστού των περιεχομένων στερεών, ενώ εμποδίζει τη διέλευση του μεγαλύτερου ποσοστού των περιεχομένων στερεών.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας είναι: (α) η υψηλή απόδοση των μεμβρανών στην επιλεκτική απόρριψη ανόργανων στοιχείων, (β) η υψηλή περατότητα της μεμβράνης για διαχωρισμό μέσο νερού, (γ) η συνεχής ελάττωση του κόστους παραγωγής, που οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη πολυμερών ανθεκτικών και υψηλής απόδοσης, (δ) η εκπλήρωση πιο αυστηρών κριτηρίων προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος, (ε) οι διεργασίες διαχωρισμού λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς αλλαγή φάσης, (στ) αποφεύγεται συσσώρευση προϊόντων στο εσωτερικό μίας μεμβράνης, όπως στις διεργασίες ιονικής εναλλαγής, και (ζ) τέλος, αποφεύγεται η χρήση χημικών, όπως σε άλλες διεργασίες επεξεργασίας.

Αποτέλεσμα αυτών των πλεονεκτημάτων είναι η εκτεταμένη χρήση των τεχνολογιών των μεμβρανών σ' όλον τον κόσμο. Ο συνολικός όγκος των πωλήσεων μεμβρανών σε όλο τον κόσμο ξεπέρασε το 1990 τα 2 δισ. δολάρια, ενώ ο όγκος πωλήσεων προϊόντων από επιχειρήσεις που εφαρμόζουν την τεχνολογία των μεμβρανών έφτασε τα 5 δισ. δολάρια την ίδια χρονιά, και υπολογίζεται ότι ο κλάδος την επόμενη δεκαετία θα έχει ετήσια ανάπτυξη με ρυθμό 10%. Η έντονη παρουσία της λειψυδρίας σε πολλές περιοχές της γης καθιστά αναγκαία την εφαρμογή νέων τεχνολογιών που θα εξασφαλίσουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των νερών των θαλασσών, ενώ για τη ρύπανση του περιβάλλοντος και ιδίως των φυσικών υδάτινων πόρων η τεχνολογία των μεμβρανών μπορεί να γίνει αποτελεσματική με την ανακύκλωση των υγρών αποβλήτων, έτσι ώστε να μη ρυπαίνεται το περιβάλλον.

Επίσης τα νέα συστήματα μπορούν να προσφέρουν εντυπωσιακά αποτελέσματα στην παραγωγή των πλακετών των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των microchips, στα μηχανήματα τεχνητού νεφρού και αιμοκάθαρσης, στα μηχανήματα υποστήριξης ασθενών που υποφέρουν από

βαριές ασθένειες, καθώς και στη βιομηχανία. Ακόμα η τεχνολογία των μεμβρανών συμβάλλει στη μείωση του κόστους λειτουργίας των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν το νερό στη λειτουργία τους. Σημαντική συμβολή μπορεί να έχουν οι μεμβράνες στη μείωση της ρύπανσης από τη βιομηχανία παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων, η οποία υπολογίζεται σε περίπου 50 φορές μεγαλύτερη από αυτή που προκαλούν τα αστικά λύματα.

Η τεχνολογία των μεμβρανών έχει αποδειχθεί αποδοτική και χαμηλού κόστους σε περιοχές όπως η Καλιφόρνια των ΗΠΑ και διάφορες μεσογειακές χώρες. Έτσι, η ανακύκληση του νερού, κυρίως η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, φαίνεται να είναι πρακτική και βιώσιμη σ'ό,τι αφορά την ορθολογική διαχείριση των υδατικών πόρων. Για αυτό στο μέλλον, η διαχείριση των υδατικών πόρων θα βασίζεται: (α) στην αποδοτικότερη χρήση των διαθέσιμων συμβατικών υδατικών πόρων και (β) στην ανακύκλωση μη συμβατικών πόρων, όπως είναι τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και τα υφάλμυρα νερά. Ήδη, άρχισε ο σχεδιασμός υδροδότησης και η κατασκευή κατοικιών, που βασίζεται στην ανακύκληση μέρους του νερού υδροδότησης. Με αυτό καταδεικνύεται επίσης η σημασία των αποκεντρωμένων συστημάτων διαχείρισης υδατικών πόρων και αστικών υγρών αποβλήτων, που όλο και περισσότερο θα επεκτείνεται και θα βελτιώνεται.

Τέλος, η εμπειρία που έχει αποκτηθεί μέχρι σήμερα θα βοηθήσει να υλοποιηθούν έργα ανάπτυξης και επαναχρησιμοποίησης τέτοιων νερών και στη χώρα μας. Γι'αυτό απαιτείται να θεσπισθεί σχετικό νομοθετικό πλαίσιο, αφού ήδη έχει αρχίσει η υλοποίηση τέτοιων έργων. Για όλους τους παραπάνω λόγους στο μέλλον το νερό θα συμβάλει στην ειρήνη, τη συνεργασία και τη συμφιλίωση των λαών και δεν θα είναι αιτία πολέμων.[7], [26],[27],[28]

1.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Το ημιπερατό υλικό που περιέχει η μεμβράνη δίνει τη δυνατότητα να επιτευχθεί ο διαχωρισμός ενός διαλύματος επιτρέποντας επιλεκτικά σε κάποια είδη με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά να τη διαπεράσουν, ενώ απορρίπτει κάποια άλλα. Η μεμβράνη παρεμβάλετε ανάμεσα στην τροφοδοσία και το πέρασμα ή διήθημα. Η φάση προς την πλευρά της τροφοδοσίας ονομάζεται υπόλειμμα και είναι συνήθως η φάση του συμπυκνώματος, δηλαδή περιέχει ότι δεν περνάει από τη μεμβράνη. Η άλλη φάση από την πλευρά της μεμβράνης είναι το πέρασμα, δηλαδή ότι περνάει από τη μεμβράνη. Η φάση του υπολείμματος δεν ταυτίζεται απαραίτητα με τη φάση της τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει μόνο στη μέθοδο της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead end), η οποία χρησιμοποιείται στην κλασική διήθηση και εν μέρει στην μικροδιήθηση. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις έχει επικρατήσει η μέθοδος της εφαπτομενικής τροφοδοσίας (cross flow). Η εφαπτομενική τροφοδοσία έχει στόχο τον περιορισμό των εναποθέσεων υλικού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να καθυστερεί η υποβάθμιση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling). [8]

Οι αρχές λειτουργίας των μεμβρανών στηρίζονται στους μηχανισμούς της μικροδιήθησης, υπερδιήθησης, νανοδιήθησης και της αντίστροφης όσμωσης. Η βασική ιδιότητα μεταφοράς μάζας ενός συστατικού είναι το ηλεκτροχημικό δυναμικό του που συνήθως είναι η πίεση (δρῶσα δύναμη). Για τον διαχωρισμό με υπερδιήθηση, μικροδιήθηση και νανοδιήθηση σημαντικός παράγοντας είναι η διάμετρος των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός ειδικά για τις πρώτες δυο λειτουργίες είναι το κοσκίνισμα. Αυτό φυσικά συνδέεται και με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης με τελική επίδραση στην ημιπερατότητα της. Στην νανοδιήθηση ο μηχανισμός λειτουργίας της μεμβράνης δεν γίνεται μόνο με τη διεργασία του σουρώματος αλλά και με διάχυση-διάλυση. Στην αντίστροφη όσμωση επειδή έχουμε απουσία πόρων στις μεμβράνες η ροή γίνεται μόνο με διάχυση-διάλυση.

Ο μηχανισμός της διάλυσης διαφέρει από τη διάχυση αφού διάλυση έχουμε

σε δυο φάσεις. Διεξοδικότερα, διάλυση υφίσταται στο αιώρημα της τροφοδοσίας ενώ αυτό μεταβαίνει από τη φάση του, στη φάση της μεμβράνης. Στη συνέχεια έχουμε διάχυση σε μια φάση, τη φάση της μεμβράνης. Τέλος υφίσταται επαναδιάλυση όταν το συστατικό μεταβαίνει από τη φάση της μεμβράνης στη φάση του περάσματος

Με το μηχανισμό του σουρώματος απορρίπτονται στην επιφάνεια τα αιωρούμενα στερεά που βρίσκονται στην υγρή φάση της τροφοδοσίας. Η διαδικασία του σουρώματος βασίζεται σε ετερογενή μίγματα και όχι σε ομογενή διαλύματα. Ο διαχωρισμός βασίζεται σε διαφορές μεγέθους, σχήματος ή στην πυκνότητα. Γενικά δεν υπάρχει σαφής διαχωριστική γραμμή ανάμεσα στη μικροδιήθηση κατά την οποία γίνεται επεξεργασία αιωρημάτων μικρών

Στον παρακάτω πίνακα δίνετε μια συνοπτική περιγραφή των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες.

Πίνακας 1 : Διεργασίες μεμβρανών

Διεργασία	Δρώσα δύναμη (Πίεση)	Είδη συστατικών που περνάνε	Είδη συστατικών που δεν περνάνε
Μικροδιήθηση	<1 bar	Νερό, διαλυμένες ουσίες	Βακτήρια
Υπερδιήθηση	<10 bar	Νερό, άλατα, σάκχαρα	Μακρομόρια, πρωτείνες
Νανοδιήθηση	<20 bar	Νερό, άλατα	Μακρομόρια, πρωτείνες, σάκχαρα
Αντίστροφη όσμωση	<80 bar	Νερό	Όλες οι αιωρούμενες και διαλυμένες ουσίες

1.3 ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗ

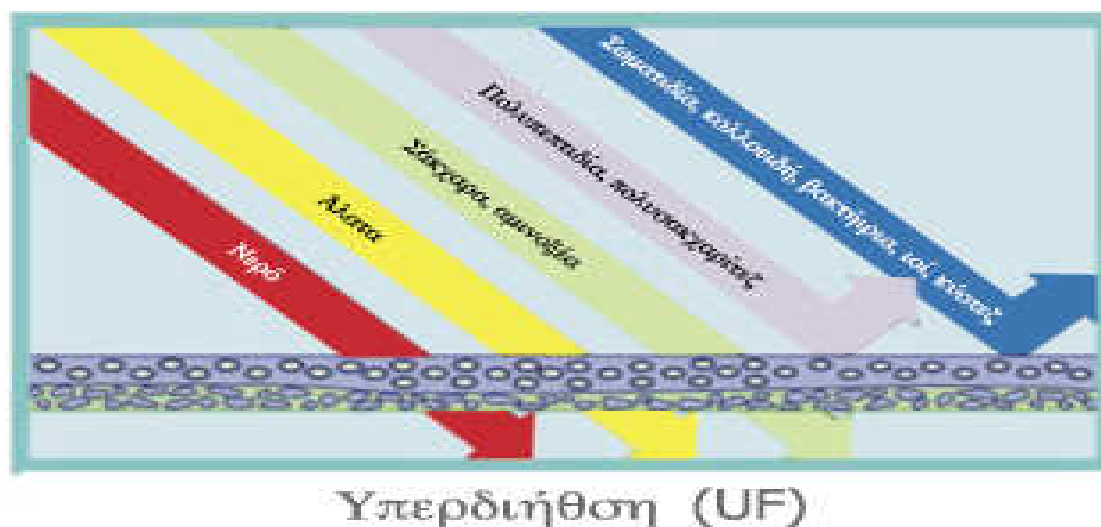
Βασίζεται σε φυσικό διαχωρισμό λόγο διαφοράς μεγέθους των ειδών (ιόντων-μορίων) μέσω μιας (εκλεκτικής) πορώδους ημιπερατής (semipermeable) μεμβράνης.

Ονομάζεται υπερδιήθηση (ultrafiltration) η διεργασία κατά την οποία η δρώσα δύναμη (δυναμικό-gradient) είναι η διαφορά συγκέντρωσης στις δυο πλευρές της μεμβράνης και τα είδη "κοσκινίζονται" περνάνε η κατακρατούνται ανάλογα με τη σχέση του μεγέθους τους προς το μέγεθος των ανοιγμάτων της μεμβράνης (της τάξεως των 20Å). Η διαφορά πίεσης στις δυο πλευρές είναι της τάξης των 0,5-10 bar και δεν επηρεάζει τη μεταφορά μάζας.

Τα διαλυμένα συστατικά ή τα μόρια ,που διαχωρίζονται με αυτή τη μέθοδο ,έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 500 και έως 1000.000 ή και περισσότερο (άλλες πηγές ισχυρίζονται ότι το μοριακό βάρος μπορεί να κυμαίνεται από 20.000 έως 1000.000 όπως μακρομόρια πρωτεϊνών ,πολυμερή και άμυλο, καθώς επίσης κολλοειδή αργύρου σε διασπορά, μόρια κόμπος και μικροοργανισμοί) .Τα σωματίδια που διαχωρίζονται με τη μέθοδο της υπερδιήθησης πρέπει να έχουν μέγεθος της τάξης των 0,002-0,2μ.

Μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες για το διαχωρισμό με υπερδιήθηση είναι η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων, σε συνδυασμό με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης. Με τελική επίδραση στην ημιπερατότητα της μεμβράνης υπερδιήθησης. Ακόμα ένας σημαντικός παράγοντας είναι η συγκέντρωση του διαλύματος που διαχωρίζεται. Εκτός από δρώσα δύναμη, η εφαρμοζόμενη πίεση ή διαφορά πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης, αποτελεί και κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας, όπου θεωρητικά η κρίσιμη ιδιότητα για τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού είναι πάντα το ηλεκτροχημικό δυναμικό. Ακόμα μια κρίσιμη ιδιότητα αποτελεί η ταχύτητα του ρευστού κατά μήκος της μεμβράνης λόγω του φαινομένου της πόλωσης, ενώ και η θερμοκρασία επηρεάζει την μέθοδο της υπερδιήθησης. [29],[8]

Σχήμα 1 : είδη συστατικών που διαπερνάνε τη μεμβράνη με υπερδιήθηση



1.3.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

Διαβιβάζεται υπό πίεση το προς διαχωρισμό διάλυμα, διάμεσου της πορώδους μεμβράνης, η οποία συγκρατεί μηχανικά σαν ένα λεπτό κόσκινο τα σωματίδια και επιτρέπει τη διέλευση των μικρότερων μορίων και του διαλύτη. Η πίεση που ασκείται είναι μεταξύ 0,5-10bar. Το κύριο μέρος του μηχανισμού είναι το σούρωμα (Sieving effect) και αποτελείται από τρία είδη

- i. Επιφανειακό σούρωμα.
- ii. Σούρωμα σε βάθος.
- iii. Δημιουργία πλακούντα (Cake filtration).

Μετά τη δημιουργία και το σχηματισμό πλακούντα οι πόροι έχουν φράξει και δεν αφήνουν να περάσει το διάλυμα από τη μεμβράνη. Η διαφορά πίεσης η κλίση πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης ονομάζεται δρώσα δύναμη και ισούται με

$$J = k \Delta P / b \text{ ή } J = K' \Delta P$$

όπου K = συντελεστής διαπερατότητας της μεμβράνης.

Η πίεση δεν είναι η μονή δρώσα δύναμη, αφού δευτερεύουσες δυνάμεις είναι πιθανό να προέρχονται από τη πόλωση ή τις διαμοριακές αλληλοεπιδράσεις μεταξύ των μεταφερόμενων μορίων και του υλικού της μεμβράνης. Με τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση δημιουργείται πόλωση, σε αυτή τη περίπτωση δεν έχω δημιουργία πλακούντα αλλά μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων στερεών. Στρώμα πόλωσης (gel layer) ονομάζεται η περιοχή σταθερής συγκέντρωσης, ίσης με συγκέντρωση. Το στρώμα της πόλωσης προσφέρει μια πρόσθετη αντίσταση στη ροή διαμέσου της μεμβράνης και αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στη διεργασία. Σε αντίθεση με την αντίστροφη όσμωση, στην υπερδιήθηση παραμένουν στην επιφάνεια της μεμβράνης μόνο μεγαλομόρια και η αύξηση της ωσμωτικής πίεσης είναι αμελητέα. Οπότε η κλίση της συγκέντρωσης του μερικώς ή ολικώς εμποδισμένου συστατικού προωθείται από μεταφορά με διάχυση και συμμεταφορά του συστατικού σε δυο αντίθετες διευθύνσεις

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

Ο κύριος μηχανισμός είναι η συμμεταφορά ενώ δευτερεύοντες μηχανισμοί είναι

- Διάχυση (D)
- Διασπορά (E) Διαφορές συγκέντρωσης που οφείλονται σε ρεύματα.

Η προσρόφηση (absorption) είναι ακόμα ένα φαινόμενο όπου μικρό σωματίδιο περνά από το άνοιγμα όμως λόγω μικρού μεγέθους προσροφάτε και προσκολλάται στο υλικό της μεμβράνης (αλληλεπίδραση). Οι δεητρίνες μπορεί να αλληλοεπιδράσουν με τη μεμβράνη αντιστρεπτά σε αντίθεση με τις πρωτεΐνες που συνήθως απορροφούνται αντιστρεπτά στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης υπερδιήθησης. Το ηλεκτροχημικό και το χημικό δυναμικό αποτελούν και αυτές δρώσες δυνάμεις.

Η τάση να μειώνεται η απόδοση της μεμβράνης όσο περισσότερο χρησιμοποιείται, είναι ένα από τα χαρακτηριστικά της και ονομάζεται (fouling effect). Η τάση αυτή της μεμβράνης εξαρτάται από τις ιδιότητες της επιφάνειας της μεμβράνης (υδρόφιλη/υδρόφοβη) και η διαλυμένη ουσία καθώς και τα χαρακτηριστικά του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης σε σύγκριση με το μέγεθος της διαλυμένης ουσίας.

1.3.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

Η μέθοδος της υπερδιήθησης τα τελευταία χρόνια βρίσκει παρά πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών της υπερδιήθησης στη βιομηχανία τροφίμων είναι

- Διαχωρισμός των πρωτεϊνών
- Διαχωρισμός γαλακτωμάτων λάδι-νερό
- Η ανάκτηση των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος κατά τη παρασκευή τυριού
- Η αφαίρεση βακτηρίων και άλλων σωματιδίων κατά την αποστείρωση κρασιού
- Η διαύγαση του χυμού φρούτων
- Η διαύγαση αραιών σακχαροδιαλυμάτων στη παραγωγή σακχάρων

Κυρίως στόχος στις μεθόδους υπερδιήθησης στην βιομηχανία τροφίμων είναι επίτευξη κανονικών ρεολογικών ιδιοτήτων σε συνδυασμό με την διατήρηση της γεύσης και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του προϊόντος (σωστό ισοζύγιο αλάτων). Ένα πρόβλημα των προϊόντων υπερδιήθησης ήταν η πικρή τους γεύση το οποίο ξεπεράστηκε με την ανάπτυξη κατάλληλων μεμβρανών με ευρύτερο φάσμα pH.

Από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της μεθόδου στη βιομηχανία τροφίμων είναι αξιοποίηση του ορού του γάλακτος με την παραγωγή συμπυκνωμάτων πολύτιμων πρωτεϊνών. Όπως είναι γνωστό ο ορός του γάλακτος, περιέχει

πρωτεΐνες, όπως την α-λακταλμπουμίνη, τη β-λακτογλομπουλίνη, τις γ-ιμμουνογλομπουλίνες, σάκχαρα (λακτόζη), λίπη και διάφορα άλατα..

Όμως η υπερδιήθηση βρίσκει εφαρμογές και στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων όπως

- Στην επεξεργασία αποβλήτων ελαιουργείων
- Στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων τυροκομείων
- Στην επεξεργασία αποβλήτων σφαγείων και αλιευμάτων
- Στην επεξεργασία αποβλήτων σταθμών συλλογής γάλακτος
- Στην επεξεργασία αποβλήτων που περιέχουν αμυλούχες ενώσεις

Τέλος η υπερδιήθηση και λόγω της ευαισθησίας των βιολογικών και φαρμακευτικών υλικών σε θερμικό και χημικό περιβάλλον, είναι η πλέων κατάλληλη για φαρμακευτικές και βιολογικές εφαρμογές. Υπάρχουν πολλά χαρακτηριστικά της υπερδιήθησης που κάνουν τη μέθοδο ιδανική για συμπύκνωση και καθαρισμό των ευμετάβλητων βιολογικών υλικών.[8]

1.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Το πιο απλό φυσικό μοντέλο μεμβρανών είναι το μαύρο κουτί, το οποίο δεν απαιτεί καμία δομική πληροφορία και αρκεί για το θερμοδυναμικό μοντέλο της αναντίστροφης θερμοδυναμικής όπου κάθε ροή σχετίζεται με όλες τις δρώσες δυνάμεις που ενεργούν στο σύστημα με γραμμικές εξισώσεις χρησιμοποιώντας φαινομενολογικούς συντελεστές.

Χρησιμοποιώντας μόνο απιονισμένο νερό για τροφοδοσία η μόνη αντίσταση στο πέρασμα του νερού είναι η ίδια η μεμβράνη. Η ροή σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται ροή του καθαρού νερού ή περατότητα ως προς το νερό και χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της μεμβράνης. Η περατότητα ως προς το νερό μετράτε πριν και μετά την χρήση για να καθοριστεί αν η μεμβράνη επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. Η διαφορά οφείλεται στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης.

Χρησιμοποιώντας το μοντέλο του μαύρου κουτιού της θερμοδυναμικής προκύπτει μια σχέση ανάμεσα στη ροή και την πίεση και είναι η εξίσωση του Darcy :

$$J_w = L_v \Delta P$$

Όπου:

L_v : η περατότητα ως προς το νερό

J_w : η ροή του νερού

ΔP : η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης

Στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε διάλυμα για τροφοδοσία τότε η ταχύτητα ροής του περάσματος θα είναι μικρότερη από αυτή του νερού. Αυτό μπορεί να συμβαίνει από την πόλωση της συγκέντρωσης, τη μεταβολή του ιξώδους ή την μείωση της απόδοσης της μεμβράνης.

Αν δεν έχει μειωθεί η απόδοση της μεμβράνης τότε η περατότητα της μεμβράνης (L_v) παραμένει η ίδια και η μείωση της ταχύτητας ροής μπορεί να ερμηνευτεί ως μείωση της δρώσας δύναμης κατά ένα ποσό ίσο με $\Delta \Pi$.

$$\text{Άρα: } J_w = L_v (\Delta P - \Delta \Pi)$$

Όπου:

L_v : η περατότητα ως προς του νερού ή η υδραυλική αγωγιμότητα της μεμβράνης

J_w : η ογκομετρική ροή του περάσματος

ΔP : η εφαρμοζόμενη πίεση μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης

$\Delta \Pi$: η μεταβολή της οσμωτικής πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης

Το θερμοδυναμικό μοντέλο δίνει μία παρόμοια σχέση :

$$J_w = L_v (\Delta P - \sigma \Delta \Pi)$$

Όπου η διαφορά είναι η εισαγωγή του σ (συντελεστής ανάκλασης) το οποίο είναι ένα εγγενές μέτρο της επιλεκτικότητας της μεμβράνης και παίρνει τιμές από 0 – 1. Αν $\sigma = 1$ έχουμε ολική συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας, ενώ αν $\sigma = 0$ η μεμβράνη αφήνει ανεμπόδιστα το πέρασμα του διαλύματος.

Η αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης εξαρτάται από τον βαθμό συγκράτησης ή απόρριψης και δίνεται από τον τύπο :

$$R = \frac{C_{\text{εισ.}} - C_{\text{εξ.}}}{C_{\text{εισ.}}} = 1 - \frac{C_{\text{εξ.}}}{C_{\text{εισ.}}}$$

$$R = \left(\frac{1 - C_{\text{εξ.}}}{C_{\text{εισ.}}} \right) \times 100 \%$$

Η συγκράτηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις τύπους, όπως φαίνεται στον πίνακα 2

Πίνακας 2 : Βαθμός συγκράτησης και περιεχόμενα φαινόμενα

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

Ο παρατηρούμενος βαθμός συγκράτησης είναι αυτός που προσδιορίζεται πειραματικά και μπορεί να περιλαμβάνει και την πόλωση συγκέντρωσης και φαινόμενα μεταφοράς με εσωτερική διάχυση. Ο πραγματικός βαθμός συγκράτησης δεν εξαρτάται από φαινόμενα πόλωσης της συγκέντρωσης, αλλά μπορεί να περιλαμβάνει μια κατανομή της μεταφοράς της διαχεόμενης διαλυμένης ουσίας εγκάρσια της μεμβράνης.

Ο εσωτερικός ή αληθινός βαθμός συγκράτησης είναι το όριο του πραγματικού βαθμού συγκράτησης όταν ο εσωτερικός αριθμός Peclet προσεγγίζει το άπειρο

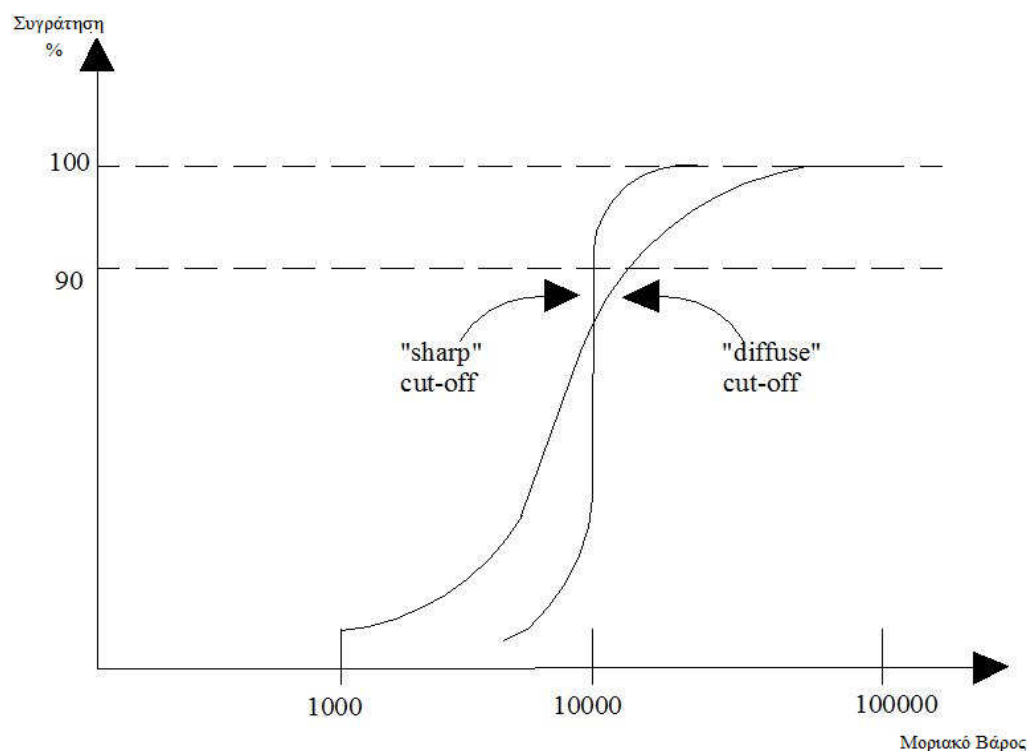
$$R = \frac{\sigma(1 - e^{-Pe})}{1 - \sigma e^{-Pe}}$$

Όπου

$$Pe = \frac{(1 - \sigma)Jv}{Ls}$$

Η καμπύλη cut-off είναι η απεικόνιση του βαθμού συγκράτησης σε συνάρτηση με τον λογάριθμο του μοριακού βάρους. Η καμπύλη έχει σιγμοειδές σχήμα και όταν είναι απότομη αναφέρεται ως sharp cut-off, ενώ όταν η καμπύλη είναι ευρεία χρησιμοποιούμε τον όρο diffuse cut-off.

Διάγραμμα 1 : Καμπύλη cut-off



Η καμπύλη μοριακού βάρους cut-off χρησιμοποιείται στις μεμβράνες υπερδιήθησης και ορίζεται ως το σφαιρικό μοριακό βάρος πρωτεϊνών οι οποίες κατακρατούνται κατά 90% από την μεμβράνη. [8]

1.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

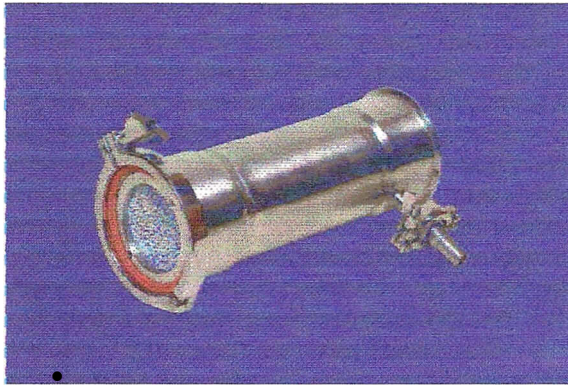
Υπάρχουν πολλά είδη μεμβρανών, ανάλογα με τη γεωμετρική διαμόρφωση τους. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε τα εξής

- Επίπεδη.

Οι επίπεδες μεμβράνες έχουν κυρίως πειραματική χρήση για το χαρακτηρισμό της διαπερατότητας μιας μεμβράνης. Οι μεμβρανοθήκες είναι εύκολο να κατασκευαστούν και να χρησιμοποιηθούν, επίσης η επιφάνεια της μεμβράνης είναι καλά ορισμένη. Σε μερικές περιπτώσεις οι μεμβρανοθήκες είναι ενσωματωμένες σαν ένα πολυστρωματικό σάντουιτς ή πεπιεσμένο φίλτρο, διάταξη πλακών και πλαισίων (plate-and-frame) και προσφέρουν τη μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα. Μπορούν εύκολα να καθαριστούν ή να αντικατασταθούν με αποσύνδεση της μονάδας. Το κυριότερο μειονέκτημα αυτού του τύπου μεμβράνης είναι η πολύ μικρή ενεργή επιφάνεια μεμβράνης και διακρίνονται από μεγαλύτερο ενεργητικό κεφάλαιο στον ισολογισμό μιας επιχείρησης.

- Πορωδών ινών.

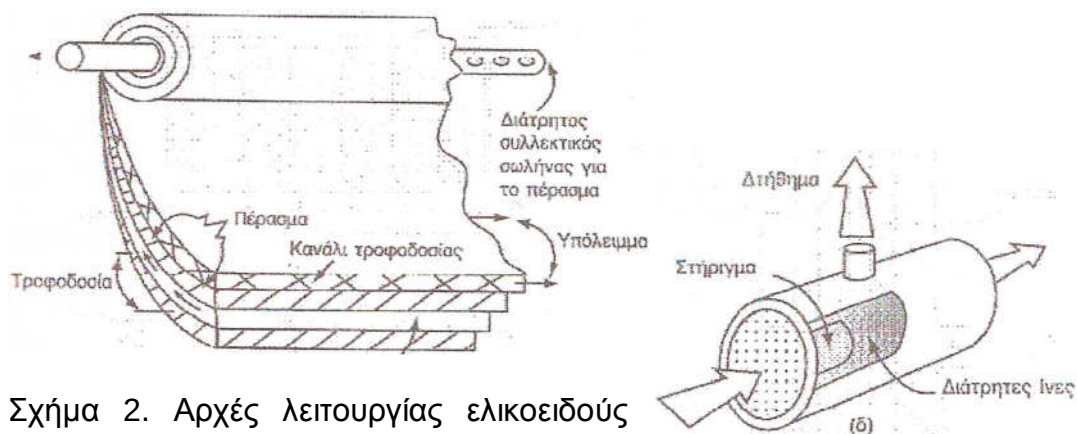
Αυτές οι μεμβράνες έχουν σχήμα κοίλων ινών πολύ μικρής διαμέτρου. Η εσωτερική διάμετρος των ινών κυμαίνεται σε ένα εύρος από 100 έως 200μm και το πάχος των τοιχωμάτων τους είναι περίπου 25μm, με μήκος 3-5m. Διατάξεις αυτού του είδους περιγράφονται στη Φωτογραφία 1.



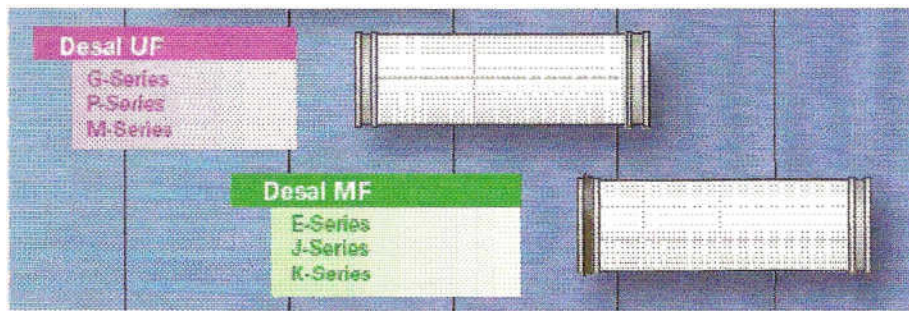
Φωτογραφία 1 : Μονάδες πορωδών ινών

- Ελικοειδή περιτύλιξη.

Η διαμόρφωση υποστηρίζει την απλότητα κατασκευής της επίπεδης μεμβράνης, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει την ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης. Η διάταξη αποτελείται από φύλλα τυλιγμένα γύρω από ένα κεντρικό πυρήνα ενός διάτρητου συλλεκτικού σωλήνα. Τέτοιου είδους μονάδες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης της εταιρίας G.E. water technologies φαίνονται και περιγράφονται στο Σχήμα 2 και 3.



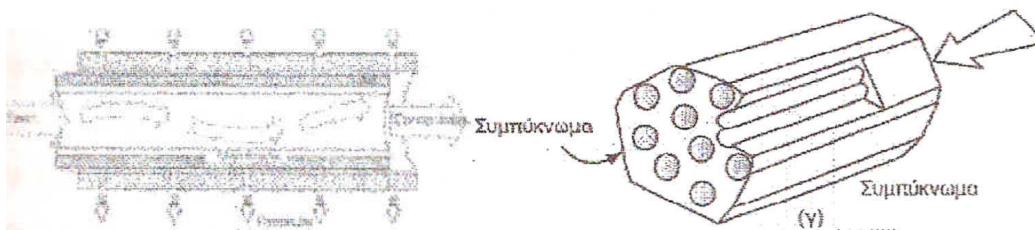
Σχήμα 2. Αρχές λειτουργίας ελικοειδούς περιτυλίξεως



Σχήμα 3: Δοκίμια ελικοειδούς περιτυλίξεως της G.E water technologies

- Σωληνοειδής.

Η ημιπερατή μεμβράνη εισάγεται στο εσωτερικό ή επικαλύπτει την επιφάνεια ενός σωλήνα, ο οποίος έχει τέτοια κατασκευή που να αντέχει στην πίεση λειτουργίας. Έίναι λιγότερο επιρρεπής στη δημιουργία πλακών και είναι πολύ πιο εύκολος ο καθαρισμός του από ότι συμβαίνει στους άλλους τύπους. Χαρακτηριστική μονάδα περιγράφεται στο Σχήμα 4.



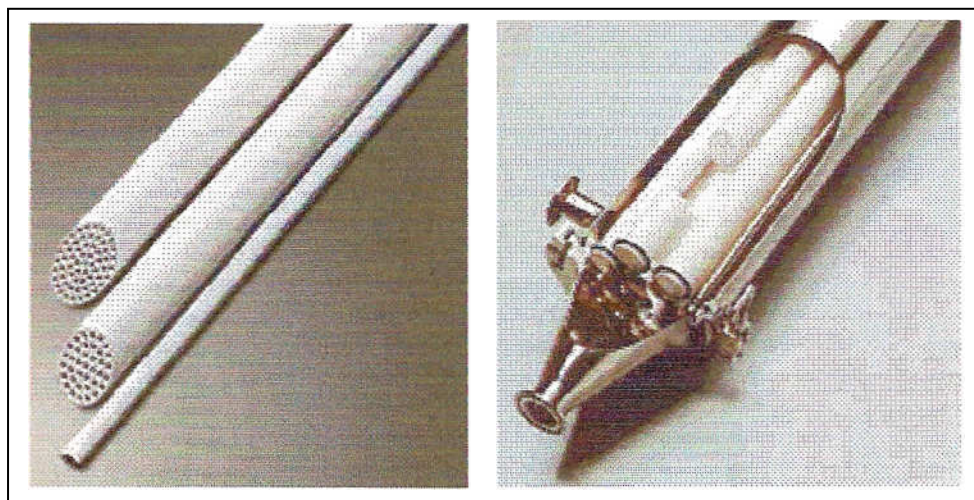
Σχήμα 4: Μονάδες σωληνοειδούς μεμβράνης

- Μονολιθικές.

Τα κεραμικά υποστρώματα παράγονται στις εξής δομές Κοίλων ινών (hollow fibers), Επίπεδων πλακών (flat plates) αι Κυψελοειδών δομών (honeycombs). Στη συνέχεια παραθέτουμε χαρακτηριστικά, σωληνοειδή δοκίμια αλούμινας με κανάλια, της Ιαπωνικής εταιρίας NGK στη Φωτογραφία 2. [10], [9], [15], [14], [16]

Φωτογραφία 2

Σωληνωειδή δοκίμια αλουμίνας και μεμβρανοθήκη NGK



1.5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι κύριες χρήσεις των πολυμερών μεμβρανών είναι βεβαίως στους τομείς των βιομηχανικών διαδικασιών διήθησης και χωρισμού και καθαρισμού (επεξεργασία απόβλητου ύδατος, αφαλάτωση νερού της θάλασσας, αέριο χωρισμός, επεξεργασία ορών αίματος, κ.λπ.). Εντούτοις, οι ενδιαφέρουσες βιοϊατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές έχουν προκύψει κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, όπως οι μαλακοί φακοί επαφής, οι καθοδηγημένες υποστηρίξεις αναγέννησης ιστού, οι βιοαισθητήρες, και τα υποστρώματα για την *in vitro* καλλιέργεια των μαστοφόρων κυττάρων. [17]

Οι πολυμερείς μεμβράνες όπως αναφέρθηκε εφαρμόζονται σε ευρείας κλίμακας εφαρμογές. Προσφέρουν σημαντική ελαστικότητα και ανταποκρίνονται ικανοποιητικά σε μια ευρεία περιοχή απαιτήσεων. Μη υδατική οργανικοί διαλύτες, ξηρές ατμόσφαιρες ή υψηλές θερμοκρασίες (πάνω από 250°C) μπορούν όμως να προκαλέσουν αποσύνθεση του υλικού της μεμβράνης, την κατάρρευση και πλήρη απώλεια σταθερότητας [11]. Επίσης η απόδοση και η αντοχή των πολυμερών μεμβρανών είναι δύσκολο να εκτιμηθούν (οι υπολογισμοί μπορούν να έχουν αξιοσημείωτη διαφορά από την πραγματική διαδικασία) [39].

1.5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Τα κεραμικά υλικά είναι γενικά πολύ σταθερά χημικά, θερμικά και μηχανικά, και επιπλέον είναι συχνά βίο αδρανή. Είναι επομένως ιδανικά υλικά για πολλές εφαρμογές στη χημική και φαρμακευτική βιομηχανία ή στην επεξεργασία ύδατος και απόβλητου ύδατος. Τα μόρια διατηρούνται εάν το μέγεθός τους υπερβαίνει την ακτίνα των πόρων μεμβρανών, που ενισχύει τη συμπίκνωση. Το διήθημα διαπερνά μέσω των πόρων και υποβάλλεται στα επόμενα στάδια διαδικασίας.

Πολλά είναι τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την κεραμική χρήση μεμβρανών: χωρίζουν τα μίγματα φυσικά. Είναι οικολογικά φιλικό και ευνοϊκότεροι από άλλες τεχνολογίες χωρισμού. Καμία πρόσθετη ουσία δεν είναι απαραίτητη και η θερμοκρασία διαδικασίας δεν είναι περιορισμένη.

Αρχικά, οι κεραμικές μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν στην τεχνολογία απόβλητου ύδατος. Εν τω μεταξύ, οι επιτυχείς λύσεις και οι πιθανές εφαρμογές καλύπτουν όλες τις βιομηχανίες όπου τα μέσα φιλτραρίστηκαν.

- Χημική βιομηχανία:
 - διαχωρισμός και καθαρισμός προϊόντων
 - διαχωρισμός των καταλυτών
 - απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών
 - αφαλάτωση των προϊόντων
 - καθαρισμός και ανακύκλωση των οργανικών διαλυτών
- Βιομηχανία μετάλλων:
 - επεξεργασία των γαλακτωμάτων ελαίου/ ύδατος
 - απομάκρυνση των βαριών μετάλλων
 - καθαρισμός του απόβλητου ύδατος από τις διαδικασίες λείανσης
 - επεξεργασία της παραγωγής γυαλιού μορφής απόβλητου ύδατος και ινών γυαλιού
- Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα/ βιομηχανία πολτού και χαρτιού:
 - συγκέντρωση, απομόνωση και αποστείρωση για τα αντιβιοτικά, τα ένζυμα, τις πρωτεΐνες, τα αμινοξέα και τις βιταμίνες

- χωρισμός, συγκέντρωση και απομάκρυνση νερού της βιομάζας και των αλγών
- διάθεση των παχιών γαλακτωμάτων
- χωρισμός της ζύμης
- αφαλάτωση
- Τρόφιμα και ποτά
 - αποκαθαρισμός του χυμού και της μπίρας
 - συγκέντρωση του χυμού
 - αποστείρωση του γάλακτος και του ορρού γάλακτος
 - διαχωρισμός των συστατικών γάλακτος και του τυρόγαλου
 - αφαλάτωση του τυρόγαλου
 - απομάκρυνση νερού των προϊόντων
 - καθαρισμός του πόσιμου νερού
- Ανακύκλωση και περιβάλλον
 - μείωση BOD /COD
 - διαχωρισμός ελαίου/ ύδατος
 - απομάκρυνση των φαρμακευτικών ειδών και των φυτοφαρμάκων
 - διατήρηση των μικροοργανισμών
 - διατήρηση των βαριών μετάλλων και των ραδιενεργών ουσιών
 - ανακύκλωση των πισινών μορφής ύδατος
 - καθαρισμός του αγωγού των εγκαταστάσεων λυμάτων [18]
 - απομάκρυνση βακτηρίων [39].

1.5.3 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Τα κεραμικά φίλτρα παρουσιάζουν ορισμένα λειτουργικά προβλήματα τα οποία είναι τα παρακάτω :

- Ευθραυστότητα
- Καταστροφική θραύση από την ανάπτυξη θερμικών τάσεων κατά την διαδικασία καθαρισμού με ρεύματα αερίων ή θραύση λόγω δονήσεων κατά την λειτουργία ή λόγω κυκλικής κόπωσης.
- Αποκόλληση των επί μέρους παράλληλων στιβάδων
- μεγάλο βάρος τους

- ιδιαίτερες δαπάνες παραγωγής των κεραμικών συστατικών [12]

1.5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι κεραμικές μεμβράνες βρίσκουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται κυρίως σαν φορείς των καταλυτικών μετάλλων ή και ως καταλύτες σε πολλές καταλυτικές διεργασίες και ακόμη βρίσκουν πάρα πολλές εφαρμογές σε διάφορες διεργασίες καθαρισμού και διαχωρισμού. Έτσι έχουν εφαρμογή στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων σαν υποστρώματα των ευγενών μετάλλων αλλά και στην βιομηχανία για το φιλτράρισμα αερίων και υγρών. Οι κεραμικές μεμβράνες είναι τεχνολογικά σημαντικές στον διαχωρισμό και στο φιλτράρισμα όπως και στις καταλυτικές αντιδράσεις, εξαιτίας μερικών μοναδικών χαρακτηριστικών που έχουν, σε αντίθεση με τις πολυμερείς μεμβράνες. Έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και επίσης μπορεί να έχουν καταλυτικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα μπορούν να αντισταθούν σε θερμοκρασίες μέχρι και πάνω από 500 °C, να αντέξουν στα άκρα του pH (0 έως 14), και σε υψηλές λειτουργούσες πιέσεις μέχρι το φραγμό των 10 bar (145 PSI) χωρίς ανησυχία για τη συμπίεση ή τη διόγκωση μεμβρανών. Αυτό καθιστά αυτές τις μεμβράνες κατάλληλες για πολλές εφαρμογές όπου πολυμερής και άλλες ανόργανες μεμβράνες δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Γενικά, οι κεραμικές μεμβράνες είναι ιδανικές για τον επιτόπου χημικό καθαρισμό στις υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας την καυστική ουσία, το χλώριο, το υπεροξείδιο υδρογόνου, το όζον και τα ισχυρά ανόργανα οξέα, ή/και με τη χρησιμοποίηση της αποστείρωσης ατμού [11], [34]. Επιπλέον έχουν μικρότερη τάση για φαινόμενα fouling σε σχέση με τις πολυμερείς μεμβράνες όσον αφορά σε υδρόφιλα συστατικά. [35]

1.6 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Οι κεραμικές μεμβράνες αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα. Μία μικροπορώδης στιβάδα επικάθεται πάνω σε μια άλλη στιβάδα από κεραμικό υλικό (με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων). Το απαιτούμενο χαρακτηριστικό για την αποτελεσματική λειτουργία τους είναι να έχουν μια απόλυτα ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων ώστε να είναι εφικτός ο διαχωρισμός των κάθε φορά επιθυμητών ουσιών. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για φιλτράρισμα σωματιδίων από 0,001-10μm, οι περισσότερες εφαρμογές όμως είναι στην περιοχή του λεγόμενου μικρό-φιλτραρίσματος (0,02-2,0μm) και του υπέρ-φιλτραρίσματος (0,001-0,02μm). Οι μεμβράνες αυτές κατασκευάζονται πάνω στο υπόστρωμα με τεχνικές της χημείας διαλυμάτων ή με τεχνικές εναπόθεσης από την αέρια φάση.

Το υπόστρωμα παρέχει μηχανική αντοχή στην μεμβράνη ενώ το ενδιάμεσο στρώμα ενεργεί σαν φάση μεταπτώσεως, αποτρέποντας το επάνω στρώμα να εισχωρήσει στην πορώδη δομή του υποστρώματος.

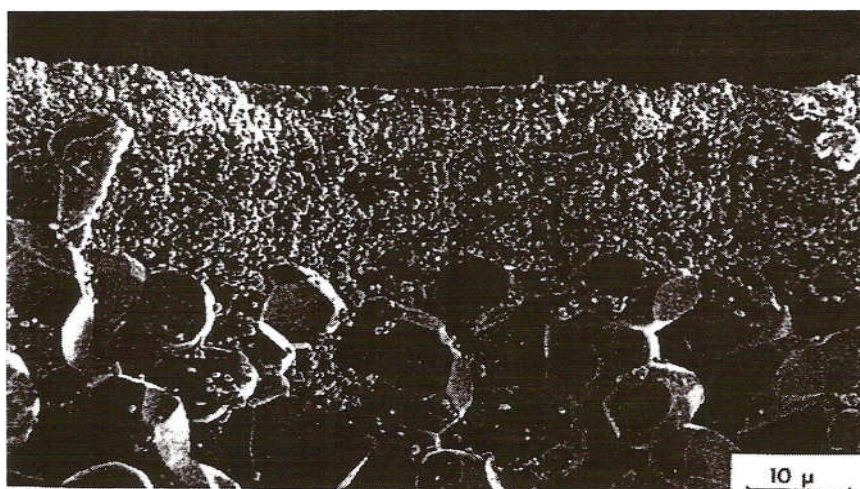
Συνήθως τα υποστρώματα είναι κοίλοι σωλήνες, επίπεδες επιφάνειες, ή κυψελοειδείς δομές. Οι σωληνοειδείς μεμβράνες και οι κυψελοειδούς δομές χρησιμοποιούνται ευρέως στον υγρό διαχωρισμό, ενώ οι επίπεδες επιφάνειες είναι περισσότερο κατάλληλες στον αέριο διαχωρισμό, στις υγρές διαδικασίες χαμηλής πίεσης και στις καταλυτικές διεργασίες. [12]

1.7 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Τα περισσότερα υποστρώματα ανόργανων μεμβρανών υφίστανται σε σωληνοειδές σχήμα. Αυτή είναι μια καλά υιοθετημένη γεωμετρία για φιλτράρισμα εγκάρσιας ροής στην οποία το ρεύμα τροφοδοσίας κυκλοφορεί εγκάρσια στην επιφάνεια της μεμβράνης και το διαβρεχόμενο ρεύμα περνάει δια μέσου της μεμβράνης σε κάθετη κατεύθυνση.

Ο ανοξειδωτος χάλυβας, ο άνθρακας και τα κεραμικά είναι τα περισσότερο

χρησιμοποιούμενα υλικά στην προετοιμασία των υποστρωμάτων: Ένα καλοσχεδιασμένο υπόστρωμα πρέπει να έχει μηχανικές αντοχές και η αντίστασή του στη ροή του υγρού πρέπει να είναι πολύ χαμηλή. Στοχεύοντας στην αύξηση αποδόσεων της ροής, έχουν κατασκευαστεί υποστρώματα με πολλές στοιβάδες τα οποία έχουν μια ασύμμετρη δομή με αυξανόμενο λόγω μεταβολής στο μέγεθος των πόρων, γενικώς από μέσα προς τα έξω του σωλήνα. Ένα παράδειγμα κεραμικού υποστρώματος φτιαγμένο με στρώματα αλουμίνας με διαφορετικό πορώδες φαίνεται στη φωτογραφία 3.



Φωτογραφία 3: Δομή ασύμμετρου πορώδους κεραμικού υποστρώματος από SCT

Τα κεραμικά υποστρώματα σχηματίζονται με εξώθηση κεραμικής μάζας η οποία λαμβάνεται από κεραμική σκόνη με ρυθμιζόμενο μέγεθος κόκκων. Αυτή είναι μια γνωστή μέθοδος μορφοποίησης η οποία χρησιμοποιείται στις εμπορικές διαδικασίες. Μια κεραμική μάζα προς εξώθηση μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μίγμα τεσσάρων βασικών συστατικών : της κεραμικής σκόνης, ενός οργανικού και ενός ανόργανου διασπορέα, ενός λιπαντικού και του νερού.

Μετά την μορφοποίηση γίνεται η ξήρανση που απομακρύνει τον υγρό διαλύτη από πορώδες σώμα μέσω εξάτμισης. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του νερού της επιφάνειας δεν πρέπει να υπερβαίνει τον ρυθμό του νερού που μεταφέρεται από το εσωτερικό του σώματος προς την επιφάνεια, διότι είναι πιθανόν να αναπτυχθούν τάσεις στην μάζα, να δημιουργηθούν μικρορωγμές και να παραμορφωθεί το σχήμα. Για να επιτευχθούν ακόμα καλύτερα

αποτελέσματα η διεργασία της ξήρανσης λαμβάνει χώρα σε συνθήκες με χαμηλή θερμοκρασία και ελεγχόμενης υγρασίας. Κατά την ξήρανση το αντικείμενο συρρικνώνεται και μεταβάλλονται οι διαστάσεις του λόγω της απομάκρυνσης του νερού από την κεραμική μάζα.

Συνακόλουθα μετά την διαδικασία της ξήρανσης έχουμε την διαδικασία της έψησης. Αυτό το στάδιο καθορίζει την τελική μικροδομή και της φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η επιλογή της διαδικασίας εξαρτάται από τον τύπο του προς έψηση υλικού.

Η επιτυχία της κατασκευής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επικάλυψη με το μικροπορώδες επίστρωμα το οποίο πρέπει να επικάθεται πάνω στο ψημένο υπόστρωμα και να αποτελεί ένα διακριτό στρώμα (να μην έχει διείσδυση και φράξει τους πόρους του υποστρώματος), να έχει καλή πρόσφυση πάνω σε αυτό και να είναι συνεχές χωρίς την παρουσία μικρορωγμών και δομικών ατελειών. Η επικάλυψη με το επίστρωμα βασίζεται στην τεχνική του slip casting. Η μέθοδος έγκειται στην επιλογή αφενός της κατάλληλης κεραμικής σκόνης και αφετέρου στις ρεολογικές ιδιότητες του αιωρήματος (ιξώδες, σταθερότητα).

[12] [13] [11]

1.8 ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η χρήση κεραμικών μεμβρανών έχει προσελκύσει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Ανάμεσά τους μπορούν να αναφερθούν τα παρακάτω:

1. Διατήρηση των αρχικών τους ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες (500°C ή και υψηλότερες) και σε μεγάλες πιέσεις (10 με 100 bars), ιδιότητα που τις καθιστά κατάλληλες για εφαρμογή στην τήξη μετάλλων και σε διαχωρισμό ατμών
2. Καλή συμπεριφορά σε όλα τα πεδία του pH

3. Δεν παρουσιάζουν παραμορφώσεις κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους
4. Εμφανίζουν χημική σταθερότητα σε οργανικούς διαλύτες και ανθεκτικότητα στις μικροβιολογικές προσβολές
5. Είναι εύκολος ο χαρακτηρισμός τους με χημικές και ακτινοσκοπικές μεθόδους

Παρόλο που τα κεραμικά παρουσιάζουν εξαιρετικές επιδόσεις δεν χρησιμοποιούνται ακόμη ευρέως λόγω του μη πλήρους ακόμη ελέγχου της κατανομής μεγέθους των πόρων. Έτσι ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται στην ανάπτυξη κεραμικών με ελεγχόμενη πορώδη δομή και ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Από τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει ότι η χρήση νανοκόνεων ενισχύει την πορώδη δομή και βοηθά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η ενίσχυση της δομής των συμβατικών κόνεων πραγματοποιείται είτε κατά το στάδιο της σύνθεσης των νανοκόνεων, είτε δηλαδή κατά τη φάση του διαλύματος (sol), είτε κατά το στάδιο σχηματισμού του πηκτώματος (gel). Κάθε μια από τις προαναφερθέντες μέθοδοι ουσιαστικά έχει ως αποτέλεσμα την επικάλυψη των κόκκων των συμβατικών κόνεων και τη δημιουργία ομοιόμορφων μικροδομών με ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές.[4,5]

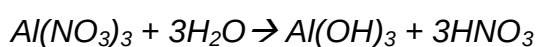
1.9 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ ΜΕ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Οι μέθοδοι που δίνουν περισσότερα αξιόπιστα αποτελέσματα στην παραγωγή νανοκόνεων από πλευράς ομοιογένειας, σύνθεσης, χημικής καθαρότητας και κοκκομετρίας είναι η μέθοδος συγκαταβύθισης και η μέθοδος της διάλυσης - ζελατινοποίησης (SOLution – GELation). Τα περισσότερα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων οφείλονται στην δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο, και η διατήρηση αυτής της ομοιογένειας στο τελικό προϊόν[2]

Η βασική αρχή της μεθόδου διάλυσης – ζελατινοποίησης έγκειται στη χρήση πρόδρομων υλικών (οργανικών ή ανόργανων) που περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα και αμέταλλα) από τα οποία αποτελείται η προς σύνθεση κεραμική

σκόνη. Οι οργανικές ενώσεις της μορφής $M(OR)_n$, όπου M είναι κάποιο μέταλλο και R είναι κάποιο αλκύλιο, ονομάζονται μεταλλικά αλκοξείδια και χρησιμοποιούνται ευρέως στη μέθοδο Sol–Gel. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η απόδοση μεμβρανών που αποτελούνται από υποστρώματα που παρασκευάστηκαν από ανάμιξη συμβατικών κόνεων με νανοκόνεις αλουμίνας (βαιμίτη) και επομένως η περιγραφή της μεθόδου θα εστιαστεί στη χρήση ανόργανων πρόδρομων αντιδραστηρίων και συγκεκριμένα ένυδρου νιτρικού αργιλίου, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Το πρώτο στάδιο της μεθόδου αποτελεί η υδρόλυση των πρόδρομων αντιδραστηρίων με την προσθήκη απιονισμένου νερού. σε περιβάλλον με θερμοκρασία μεγαλύτερη από του περιβάλλοντος, αλλά χαμηλότερη από τη θερμοκρασία εξάτμισης του νερού, προκειμένου να δοθεί κάποια ώθηση στην ταχύτητά της. Η υδρόλυση του ένυδρου νιτρικού αργιλίου ακολουθεί τους κανόνες υδρόλυσης των αλάτων και γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την συμπύκνωση και τον πολυμερισμό συμπύκνωσης των προϊόντων της αντίδρασης υδρόλυσης που λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την ένωση των ατόμων του μετάλλου με τα ανιόντα υδροξυλίου παρουσία βάσης ή οξέος ως καταλύτη και συνοδεύεται από την δημιουργία μονομερών και την αποβολή μορίων νερού ή αλκοόλης.

Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την δημιουργία τουλάχιστον δύο δομικών μονάδων ή, αλλιώς, μονομερών, από την αντίδραση συμπύκνωσης. Ο μηχανισμός του είναι ίδιος με αυτόν της αντίδρασης συμπύκνωσης και η ένωση ανιόντων OH^- ή RO^- και H^+ από τα άκρα των μονομερών οδηγούν στη δημιουργία και αποβολή ενός παραπροϊόντος (νερό ή αλκοόλη) και στον σχηματισμό ενός μεγαλύτερου μορίου. Ο πολυμερισμός συνεχίζεται με αυτόν τον τρόπο με την αντίδραση ενός μονομερούς με κάθε ένα από τα δύο άκρα του μεγαλύτερου μορίου δημιουργώντας έτσι την αλυσίδα του πολυμερούς. Η ανάπτυξη της αλυσίδας εξαρτάται από την ευκολία με την οποία μπορούν να διαχέονται τα μόρια των μονομερών και να

αντιδρούν με τα άκρα των αλυσίδων. Η ανάπτυξη σταματά όταν πια δεν φθάνουν στα άκρα των αλυσίδων νέα μονομερή [1,2].

Στη μέθοδο διάλυσης – ζελατινοποίησης, η αντίδραση του πολυμερισμού γίνεται μακροσκοπικά αντιληπτή από την εμφάνιση του πηκτώματος στο σημείο ζελατινοποίησης. Το πηκτωμα που δημιουργείται συνιστά ουσιαστικά ένα μεγαλομόριο που καταλαμβάνει τον αρχικό όγκο του διαλύματος και μπορεί να έχει διάφορες μορφές, μπορεί δηλαδή να είναι δισδιάστατο ή και τρισδιάστατο (π.χ. δίκτυο), ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Ως σημείο ζελατινοποίησης (gelation time), ορίζεται ο χρόνος κατά τον οποίο δημιουργείται ο τελευταίος δεσμός που σχηματίζει το γιγαντιαίο μακρομόριο. Στην περίπτωση των αλάτων, η αύξηση της μοριακής αναλογίας $H_2O/$ άλας (r) οδηγεί σε αύξηση του χρόνου που απαιτείται για τον σχηματισμό του πηκτώματος.

Ο όρος γήρανση (aging) χρησιμοποιείται για τις μεταβολές στη δομή και τις ιδιότητες του πηκτώματος μετά το σημείο ζελατινοποίησης. Κατά τη γήρανση μπορεί να συνεχίζεται ο σχηματισμός δεσμών μεταξύ των μονομερών ή και των олиγομερών και μπορεί να επέλθει αλλαγή φάσεων.

Η συρρίκνωση του πηκτώματος (gel) κατά την ξήρανση αρχικά και έπειτα κατά την έψήσή του, οδηγεί στην καταστροφή του δικτύου του πολυμερούς και στην εξάτμιση της υγρής του φάσης μέσω των πόρων του.

Η κινητική της πυροσυσσωμάτωσης στα άμορφα πηκτώματα είναι πολύπλοκη λόγω των φαινομένων της αποβολής υδροξυλίων και της καταστροφής της δομής του που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Τα φαινόμενα αυτά όμως οδηγούν και στην ολοκλήρωση της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στα κρυσταλλικά πηκτώματα λαμβάνουν χώρα επιπλέον τα φαινόμενα της μεγέθυνσης των κρυσταλλινών και του μετασχηματισμού των φάσεων των στοιχείων, γεγονός που καθιστά ακόμα πιο σύνθετη τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Τα περισσότερα gels είναι άμορφα μετά την ξήρανσή τους, αλλά όταν ψηθούν σε αρκετά υψηλές

θερμοκρασίες, ώστε να προκληθεί πυροσυσσωμάτωση, μπορούν να κρυσταλλωθούν.

Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των προϊόντων που παράγονται από την εφαρμογή της μεθόδου σχετίζονται με τις παραμέτρους που επηρεάζουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης, συμπύκνωσης-πολυμερισμού. Οι παράμετροι αυτοί αφορούν τη συγκέντρωση του διαλύτη, το pH, τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις και το χρόνο αντίδρασης, τη φύση και τη συγκέντρωση του καταλύτη, την αναλογία H_2O/M (r), και τη θερμοκρασία έψησης. [1,2,3]

1.10 ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΣΧΗΜΑΤΩΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΩΝ

Οι τεχνικές μορφοποίησης των κεραμικών αντικειμένων είναι πολυάριθμες. Όλες οι τεχνικές μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες:

- Συμπίεση
- Υδροπλαστική ή πλαστική διαμόρφωση του σχήματος
- Χύτευση

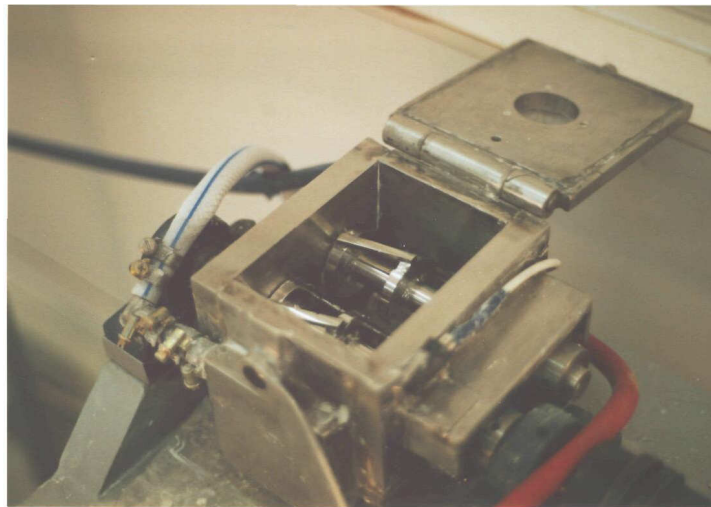
Είναι επίσης δυνατό το σχήμα να διαμορφώνεται ταυτόχρονα με την πραγματοποίηση της έψησης των ωμών πρώτων υλών, οπότε μιλάμε για συμπίεση εν θερμό κ.τ.λ.

Τα κριτήρια με τα οποία επιλέγεται η σωστή τεχνική για τη διαμόρφωση του σχήματος είναι:

- Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σχήματος
- Η ρεολογία της σκόνης
- Το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων
- Η χημεία της επιφανείας [11]

1.11 ΕΞΩΘΗΣΗ

Η ανάμιξη αποτελεί το πρώτο στάδιο κατά την παραγωγική διαδικασία της εξώθησης στο οποίο προστίθεται η κεραμική σκόνη με κατάλληλες ποσότητες προσθετικών (συνδέτες, διασπορείς) και νερό μέχρι να δημιουργηθεί πλαστική μάζα. Η ανάμιξη θα πραγματοποιηθεί σε αναμεικτήριο τύπου Z-BLADE (φωτογραφία 4).



Φωτογραφία 4: Αναμεικτήριο τύπου Z-BLADE.

Η εύπλαστη μάζα που δημιουργήθηκε κατά τη διαδικασία της ανάμιξης εισάγεται στον εξωθητή εμβόλιμης ροής (Φωτογραφία 5). Η μάζα εξωθείται σε κυλινδρικά δοκίμια μέσω αντίστοιχης μήτρας. [38]



Φωτογραφία 5: Εξωθητής εμβόλιμης ροής

Η διαδικασία της εξώθησης ανήκει στην κατηγορία της πλαστικής διαμόρφωσης σχήματος και χρησιμοποιείται για τη μορφοποίηση σωμάτων με σταθερή διατομή. Η εξώθηση χρησιμοποιείται για πολλά χρόνια με επιτυχία κυρίως στις βιομηχανίες της πορσελάνης και του καολίνη, για την παραγωγή τούβλων, κεραμιδιών και σωλήνων. Επίσης έχει αποδειχθεί πολύτιμη στη χημική βιομηχανία, καθώς καταλύτες και φορείς καταλυτών παρασκευάζονται με τη μέθοδο της εξώθησης. Πρόσφατα χρησιμοποιείται στη μορφοποίηση τεχνικών κεραμικών, όπως καρβιδίων και νιτριδίων του πυριτίου, για εξαρτήματα μηχανών Κ.α. Η ικανότητα εξώθησης ορισμένων αντικειμένων έχει επεκταθεί από απλές ράβδους και σωλήνες σε περίπλοκες διατομές, όπως φύλλα και υμένια. Μια γρήγορα αναπτυσσόμενη αγορά ανοίγεται με την εξώθηση κεραμικών μαζών για τη μικροηλεκτρονική βιομηχανία. Η μορφοποίηση με εξώθηση βρίσκει εφαρμογές και σε άλλα υλικά, όπως Π.χ. τρόφιμα, αγροτικά, χημικά και φαρμακευτικά προϊόντα.

Η διαδικασία της εξώθησης αφορά τη συμπίεση κεραμικής κόνεως με την προσθήκη ποσοστού υγρασίας μέσα από μία μήτρα. Όταν σχεδιάζεται μία τέτοια διαδικασία πολλοί παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη. Οι πιο σημαντικοί είναι:

- Οι ιδιότητες της κόνεως

- Το είδος και η ρεολογία της υγρής φάσης
- Ο χρησιμοποιούμενος εξοπλισμός (τύπος εξωθητή) καθώς και η σχεδίαση της μήτρας. [11]
-

1.12 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Ο κύριος μηχανισμός κατά την υπερδιήθηση είναι το σούρωμα (sieving effect) όπου το προς διαχωρισμό διάλυμα διαβιβάζεται υπό πίεση διαμεσου της πορώδους μεμβράνης η οποία συγκρατεί μηχανικά τα σωματίδια εκείνα τα οποία έχουν μεγαλύτερο διάμετρο από αυτή των πόρων της μεμβράνης, ενώ επιτρέπει τη διέλευση των μικρότερων μορίων και του διαλυτη. Αυτό όμως έχει σαν αποτέλεσμα την τάση της μείωσης της απόδοσης της μεμβράνης όσο αυτή χρησιμοποιείται αφού δημιουργείται ένα στρώμα πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση των επόμενων μορίων να περάσουν από την μεμβράνη (fouling effect). Εκτός όμως από το πορώδες της μεμβράνης σε σχέση με το μέγεθος των μορίων της διαλυμένης ουσίας και άλλοι παράγοντες συνδέονται με την τάση αυτή, όπως

- Συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας
- Ιδιότητες της επιφάνειας της μεμβράνης σε σχέση με τις ιδιότητες των μορίων της διαλυμένης ουσίας (υδρόφιλες/υδρόφοβες)
- Το μέγεθος της εφαρμοζόμενης πίεσης ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης (κυμαίνεται από 0,5-5bar)

Αναλυτικότερα η τάση της μείωσης της απόδοσης της μεμβράνης παρατηρείται είτε εξαιτίας του φαινομένου της δημιουργίας πλακούντα (cake filtration), όπου όπως προαναφέραμε μετά το φράξιμο των πόρων δεν επιτρέπει τη διέλευση μορίων τα οποία θα περνούσαν αν δεν είχε σχηματιστεί πλακούντας, είτε εξαιτίας του φαινομένου της πόλωσης όπου τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση και σε μεγάλη συγκέντρωση δημιουργώντας ένα στρώμα πάνω από την περιοχή της επιφάνειας της μεμβράνης. Το στρώμα αυξανόμενης συγκέντρωσης ονομάζεται οριακό στρώμα (boundary layer) και το στρώμα σταθερής μέγιστης συγκέντρωσης που

λέγεται στρώμα πόλωσης(gel layer).Και στις δυο περιπτώσεις το στρώμα αυτό δημιουργεί μια επιπρόσθετη αντίσταση στη ροή διάμεσου της μεμβράνης αποτελώντας έτσι ανασταλτικό παράγοντα στη διεργασία.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο της πόλωσης είναι ένα αναντιστρεπτό φαινόμενο αφού τα συγκεντρωθέντα μόρια τα όποια συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί είτε να περάσουν κάποια στιγμή από τη μεμβράνη είτε να απομακρυνθούν από την επιφάνεια της με αποτέλεσμα την ομαλή διέλευση των υπολοίπων μορίων μέσα από την μεμβράνη. Σε αντίθεση με την αντίστροφη όσμωση, στην υπερδιήθηση παραμένουν στην επιφάνεια της μεμβράνης μόνο μεγαλομόρια και η αύξηση της οσμωτικής πίεσης είναι αμελητέα. Με αποτέλεσμα η κλίση της συγκέντρωσης του μερικώς ή ολικώς εμποδισμένου συστατικού προωθείται από μεταφορά με διάχυση και συμμεταφορά του συστατικού σε δυο αντίθετες διευθύνσεις

- Προς τα πίσω στο υπόλειμμα(θεωρία του φιλμ-film theory)
- Εμπρός και εγκάρσια της μεμβράνης στο πέρασμα.

Ο κύριος μηχανισμός είναι η συμμεταφορά με δευτερεύοντες μηχανισμούς

- Την διάχυση (D)
- Και τη διασπορά(E), Διαφορές συγκέντρωσης που οφείλονται σε ρεύματα.

Ακόμα ένα φαινόμενο το οποίο συμβάλει στην τάση της μείωσης της απόδοσης της μεμβράνης είναι η προσροφηση, όπου μικρά σωματίδια περνούν από τους πόρους προσροφούνται και προσκολλούνται στο υλικό της μεμβράνης (αλληλεπίδραση).Η πρωτεΐνες συνήθως απορροφούνται αναντιστρεπτα στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης. Άλλες δρώσεις δυνάμεις είναι το χημικό και ηλεκτροχημικό δυναμικό.

1.12.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

1. Χαμηλή ροή
2. Ανεπαρκή επιλεκτικότητα – διαπερατότητα (permselectivity)
3. Ανεπαρκής διάρκεια ζωής μεμβρανών
4. Μόλυνση μεμβράνης
5. Υψηλό κόστος εξοπλισμού - ή λειτουργικές δαπάνες

Αυτοί οι περιορισμοί αποδίδονται στην έμφυτη δομή των μεμβρανών και τα χαρακτηριστικά ιδιοτήτων τους, στο μοντέλο σχεδίασης τους, ή στην εσφαλμένη διαχείριση των υγρών (fluid-management) - ή σε κάποιο συνδυασμό αυτών. Η διεύθυνση της ροής, παραδείγματος χάριν, ελέγχεται από την εγγενή διαπερατότητα των μεμβρανών, από το πάχος των στοιβάδων όπου επηρεάζει τη συγκέντρωση, από το πορώδες και τη διανομή του μεγέθους των πόρων (ιδιαίτερα για τις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης), και από την ελαστικότητα του υλικού των μεμβρανών. Εξαρτάται επίσης από την πόλωση της διαλυτής ουσίας, μπορεί να καθοριστεί από την τροφοδοσία ή την αντίσταση της ροής, και εξαρτάται προφανώς από τη διαθέσιμη περιοχή μεμβρανών ανά όγκο ενότητας μονάδων. [37]

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην εργασία αυτή ερευνήθηκε η συμπεριφορά κεραμικών μεμβρανών αναφορικά με τη ροή, την διαπερατότητα, την κατακράτηση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων καθώς επίσης γίνεται εκτίμηση του μοριακού cut off και των φαινομένων fouling. Η επιλογή των κεραμικών μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν βασίζεται στα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής με τίτλο «Πορώδη Κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές» που εκπονείται από την κ. Άννα Κρητικάκη στο Τμήμα Μηχ.Περιβάλλοντος. Βάσει των αποτελεσμάτων της παραπάνω διατριβής που έχει ως στόχο τη μελέτη συνθηκών παρασκευής κεραμικών φίλτρων παρατηρήθηκε ότι οι ιδιότητες των φίλτρων ενισχύονται με τη χρήση νανοκόνεων. Η ενίσχυση αυτή είναι αποτέλεσμα διαφόρων παραμέτρων όπως η θερμοκρασία έψησης, η ποσότητα των νανοκόνεων καθώς επίσης και ο τρόπος ανάμειξής τους. Η εργασία έδειξε ότι με την προσθήκη ενός μικρού ποσοστού νανοκόνεων, επιτυγχάνεται αφενός αύξηση του τελικού πορώδους των συνθέσεων, ενώ παράλληλα αυξάνουν σημαντικά οι αντοχές.

Η πειραματική διαδικασία αποτελείται από δυο μέρη, πρώτον την χρονομέτρηση των διηθημάτων με συγκεκριμένη σειρά για την μέτρηση της ροής, και δεύτερον την μέτρηση του COD όλων των διαλυμάτων πριν και μετά την υπερδιήθηση για την τυχόν κατακράτηση του οργανικού φορτίου.

Ξεκινάμε με το πρώτο μέρος, την χρονομέτρηση. Εμείς γνωρίζουμε ότι η αρχή λειτουργίας της συσκευής υπερδιήθησης είναι η διατήρηση μιας συγκεκριμένης πίεσης, την οποία εμείς επιλέγουμε, και που ασκείται πάνω στο διάλυμα με σκοπό να διαπεράσει την μεμβράνη που έχει τοποθετηθεί στη συσκευή. Η ενεργή επιφάνεια όμως της μεμβράνης και τα χαρακτηριστικά της έχουν σαν σκοπό την κατακράτηση των μακρομοριων, που τυχόν βρίσκονται στο διάλυμα, αφήνοντας το υπόλοιπο διάλυμα να εξέλθει αυτής. Με αυτά τα δεδομένα λοιπόν εμείς τοποθετούμε αρχικά στην συσκευή “ένα καθαρό από μακρομόρια διάλυμα” απιονισμένο νερό, καταγράφοντας έτσι τον ελάχιστο χρόνο που απαιτείται ώστε να εξέλθει ένα διάλυμα ορισμένης ποσότητας και υπό καθορισμένη πίεση, από την συσκευή. Έπειτα τοποθετούμε το διάλυμα

που εξετάζουμε (πολυαιθυλενογληκόλης και καζεΐνης), και που το οποίο αποτελείται από μακρομόρια, ενώ πάλι χρονομετρούμε, μόνο που σε αυτή την περίπτωση ο χρόνος που απαιτείται για να εξέλθει το διάλυμα, ίδιας ποσότητας και υπό την ίδια πίεση, θα είναι σαφώς μεγαλύτερος από αυτόν του απιονισμένου νερού λόγω του φαινομένου της πόλωσης στην περίπτωση βεβαία που η ενεργή επιφάνεια και το πορώδες της μεμβράνης είναι ικανά να συγκρατήσουν τα μακρομόρια. Στην συνέχεια μετράμε το χρόνο που απαιτείται, να περάσει πάλι απιονισμένο νερό ίδιας ποσότητας και υπό την ίδια πίεση, μετά την υπερδιήθηση του διαλύματος, και αφού η μεμβράνη θα έχει πλέον ρυπανθεί λόγω της τυχόν προσκόλλησης ή της κατακράτησης των μεγαλομορίων του διαλύματος, ο χρόνος αυτός θα είναι μεγαλύτερος από αυτόν του αρχικού νερού. Έτσι καταφέραμε να δημιουργήσουμε μια βάση δεδομένων από την οποία μπορούμε να διαπιστώσουμε καταρχήν, αν η μεμβράνη την οποία κάθε φορά χρησιμοποιούμε, κατακρατεί τα μακρομορια ή μέρος αυτών της διηθούμενης ουσίας και κατά δεύτερον, αν αυτή η μεμβράνη ρυπαίνεται μετά την διεργασία.

Στο δεύτερο μέρος μετράμε το COD του κάθε διαλύματος χωριστά πριν και μετά την υπερδιήθηση. Έτσι γνωρίζουμε πλέον κατά ποσό έχει γίνει συγκράτηση των μακρομορίων των διαλυμάτων από την κάθε μεμβράνη που χρησιμοποιήσαμε. Με αυτά τα δεδομένα μπορούμε στη συνέχεια να χαρακτηρίσουμε τις μεμβράνες (υποστρώματα) που πειραματιστήκαμε και τον τρόπο λειτουργίας αυτών, δημιουργώντας τα εξής διαγράμματα

- i. Διάγραμμα ροής-πίεσης
- ii. Διάγραμμα βαθμού συγκράτησης
- iii. Διάγραμμα ανάκτησης ροής

Ο χαρακτηρισμός των οποίων προκύπτει στο τέλος της εργασίας αφού συγκρίνουμε, σχολιάσουμε, και αναλύσουμε τα παραπάνω δεδομένα.

2.2 ΠΑΡΑΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Για τη παρασκευή των πορώδων υποστρωμάτων σαν πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε πυρωμένη εμπορική σκόνη α-αλούμινας (A115-25, VAW-NABALTEC). Η σκόνη αυτή αναμιγνύεται με νανοκόνεις σε ποσοστό 2%-4%,6%,8% και 10% κ.β. επί της συμβατικής. Οι νανοκόνεις παρασκευάζονται με τη μέθοδο διάλυσης ζελατινοποίησης χρησιμοποιώντας ως πρόδρομο αντιδραστήριο ένυδρο άλας του νιτρικού αργιλίου. Η ανάμειξη των συστατικών πραγματοποιήθηκε με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους εκ των οποίων παρουσιάζουμε τις παρακάτω δυο μεθόδους.

Η επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων (υψηλό πορώδες-μηχανικές αντοχές) οφείλεται στην ανάμειξη με νανοσωματίδια και είναι απόρροια δύο συνιστωσών. Έτσι, όταν πραγματοποιείται ανάμιξη της νανοσκόνης με τη εμπορική σκόνη, η ενίσχυση φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της επικάλυψης των σωματιδίων της συμβατικής σκόνης από τα νανοσωματίδια. Η επικάλυψη ουσιαστικά σχηματίζει ένα ισχυρά προσκολλημένο υμένιο, γύρω από την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων της συμβατικής κεραμικής κόνεως. Ακολούθως, κατά τη διεργασία της θερμικής κατεργασίας, τα νανοσωματίδια, πυροσυσσωματώνονται με τη συμβατική σκόνη σχηματίζοντας συνδετικές γέφυρες. Συνεπώς, τα πυροσυσσωματωμένα αντικείμενα αποκτούν πορώδη δομή η οποία δεν καθορίζεται πλέον από το μέγεθος της αρχικής σκόνης αλλά από τις συνδετικές γέφυρες μεταξύ των σωματιδίων των υμενίων, ενώ οι αντοχές ενισχύονται εξαιτίας αυτών των συνδετικών γεφυρών μεταξύ των σωματιδίων της συμβατικής σκόνης. Η επιτυχία της μεθόδου έγκειται στην όσο πιο ομοιογενή κατανομή των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων στην μητρική φάση με την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων να καθορίζεται από το πάχος του υμενίου. Έτσι, η μέθοδος ανάμιξης της συμβατικής κόνεως με τα νανοσωματίδια είναι καθοριστικής σημασίας γι αυτό και οι διαφορετικές μέθοδοι οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα.

2.2.1 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΚΟΝΕΩΣ ΤΗ ΣΤΙΓΜΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (SOL) ΣΤΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΙΑΛΥΣΗΣ-ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ (SOL-GEL). (ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΤΥΠΟΥ SOL)

Τα υποστρώματα αυτής της κατηγορίας παρασκευάστηκαν με την ανάμειξη αιωρήματος βαιμίτη (sol) με τη συμβατική σκόνη αλουμίνας (α-αλούμινα A115-25 της VAW-Nabaltec) σε ποσοστό που κυμαίνονταν από 1% έως 10% επί της εμπορικής σκόνης.

2.2.2 ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΤΗΣ ΣΥΜΒΑΤΙΚΗΣ ΚΟΝΕΩΣ ΠΟΥ ΠΡΑΓΜΑΤΟΠΟΙΗΘΗΚΕ ΕΠΙΣΗΣ ΤΗ ΣΤΙΓΜΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ. (ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΤΥΠΟΥ SD)

Τα υποστρώματα αυτής της κατηγορίας διαφοροποιούνται από την προηγούμενη κατηγορία στο γεγονός ότι το παραγόμενο μίγμα μορφοποιείται με τη μέθοδο της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray drying) και στη συνέχεια μορφοποιούνται με τη μέθοδο της εξώθησης.

Σε όλες τις περιπτώσεις αναπτύσσονται κεραμικά φίλτρα που παρουσιάζουν υψηλό πορώδες και σημαντικές μηχανικές αντοχές (αύξηση από 50-300%) ανάλογα με τη μέθοδο ανάμειξης, (α-δ), γεγονός που τα καθιστά αποτελεσματικά στην εκάστοτε εφαρμογή για την οποία προορίζονται. Συνεπώς, ανάλογα με την εφαρμογή που μας ενδιαφέρει και τις αντοχές που είναι επιθυμητές για την συγκεκριμένη εφαρμογή μπορεί να επιλεγεί η πιο κατάλληλη μέθοδος ανάμειξης σταθμίζοντας και το κόστος της μεθόδου.

2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΟΥ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος η κεραμική μεμβράνη αποτελείται από δύο βασικά μέρη το υπόστρωμα και το μικροπορώδες επίστρωμα. Η επιτυχία της κατασκευής του ανώτερου στρώματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του αιωρήματος κεραμικών κόνεων που θα επιλεγεί το οποίο θα πρέπει να εξασφαλίζει καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα, χωρίς να εισχωρεί και να φράζει τους πόρους του.

Για την επίστρωση επιλέχθηκε η τεχνική της εμβάπτισης (dip-coating) σύμφωνα με την οποία το αιώρημα κεραμικής κόνεως εμβαπτίζεται σε υγρό μέσο για 30 sec και στη συνέχεια απομακρύνεται απότομα οπότε και σχηματίζεται η μεμβράνη. Η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί αν απαιτείται μεγαλύτερο πάχος επίστρωσης. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η επιλογή του βέλτιστου αιωρήματος αποτελεί και το σημαντικότερο στάδιο της διαδικασίας. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του αιωρήματος ρυθμίζονται από το pH, την προσθήκη συνδετών ή διασπορέων, την περιεκτικότητα σε στερεά κ.λ.π. Για παράδειγμα για να εναποτεθεί το απαραίτητο ποσοστό αλουμίνας σε μια απλή εφαρμογή, θα πρέπει η περιεκτικότητα σε στερεά να είναι υψηλή. Είναι απαραίτητος ο έλεγχος του ιξώδους του αιωρήματος κατά την διαδικασία εμποτισμού (wash-coating) ούτως ώστε να επιτευχθούν υψηλές φορτίσεις αλουμίνας, να επιτευχθεί ικανοποιητική πρόσφυση της αλουμίνας στο υπόστρωμα και να αποφευχθεί το φράξιμο των καναλιών του υποστρώματος. Γενικά κατά τη διαδικασία του εμποτισμού σε κολλοειδή αιωρήματα, η ταχύτητα απορρόφησης του νερού από το υπόστρωμα είναι συνάρτηση του ιξώδους του αιωρήματος. Αν το ιξώδες είναι πολύ υψηλό ($> 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), το σχηματιζόμενο στρώμα gel δεν έχει ομοιόμορφο πάχος από την βάση ως την κορυφή του υποστρώματος, ενώ αν το ιξώδες είναι πολύ μικρό ($< 0,01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), το αιώρημα περνάει μέσα από το υπόστρωμα. Μόνο μέσα σε μια κατάλληλη περιοχή ιξώδους μπορεί το αιώρημα να μετατραπεί σε στρώμα με ομοιόμορφο πάχος. Επιπλέον το αιώρημα πρέπει να μην έχει φυσσαλίδες να υφίσταται χαμηλή συρρίκνωση κατά την ξήρανση και να έχει σχετικά υψηλή αντοχή.

Πιο συγκεκριμένα για τη παρασκευή του αιωρήματος επιλέχθηκε ως πρώτη ύλη εμπορική κόνις γ-αλούμινας με μέσο μέγεθος κόκκων 0,5 μm (Sumitomo). Το βέλτιστο αιώρημα επιλέχθηκε βάσει μελέτης σταθεροποίησης και μετρήσεις ιζώδους και αποτελείται από 60% κ.β. στερεά και 40% νερό ενώ προστέθηκε και διασπορέας σε ποσοστό κ.β (Darvan C, Vanderbilt) για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων. Η εμφάνιση ακολουθείται από προσεκτική ξήρανση των μεμβρανών από 40-110°C με ρυθμό 0,2°C/min και η έψηση πραγματοποιήθηκε σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών (Nabertherm LHT/70) στους 600°C με ρυθμό 3°C/min.[3]

2.4 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗ – POLYETHYLENE GLYCOL (PEG)

Η πολυαιθυλενογλυκόλη παρασκευάζεται από τον πολυμερισμό του οξειδίου αιθυλενίου και είναι εμπορικά διαθέσιμη σε ένα ευρύ φάσμα μοριακών βαρών από 300 γ/μορ. σε 10.000.000 γ/μορ. παράγεται από την αλληλεπίδραση του οξειδίου αιθυλενίου με νερό, γλυκόλης αιθυλενίου ή γλυκόλης αιθυλενίου πολυμερές με μικρή αλυσίδα, η αντίδραση καταλύεται από τους όξινους ή βασικούς καταλύτες. Είναι ένωση εύκολα διαλυτή στο ύδωρ και στο μεθυλενοχλωρίδιο. Σχεδόν αδιάλυτη στην αλκοόλη, στον αιθέρα και στα λιπαρά έλαια και ορυκτέλαια. Είναι σχετικά ακίνδυνη ουσία αφού δεν περιέχει κανένα ενεργό υλικό το οποίο θεωρείται επικίνδυνο, όπως καθορίζεται στον κανονισμό 29 CFR 1910.120. Δεν υπάρχουν σημαντικά εργαστηριακά δεδομένα που να υπονοούν οποιονδήποτε κίνδυνο για ανθρώπους. Η PEG είναι ένα μείγμα πολυμερών με γενικό τύπο $(C_2H_4O)_nH_2O$ όπου n =αριθμός μονάδων αιθυλενοξειδίου. Το μοριακό της βάρος εξαρτάται από την τιμή του n , έτσι για την πολυαιθυλενογλυκόλη π.χ. 6.000 ο αριθμός μονάδων αιθυλενοξειδίου είναι περίπου 140

Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) έχει μια χαμηλή τοξικότητα και χρησιμοποιείται σε ποικίλα προϊόντα, βρίσκει πολλές εφαρμογές τόσο στη βιομηχανία όσο και στη φαρμακοβιομηχανία αφού η ιδιότητες της ποικίλουν ανάλογα με τη χρήση της. Στις φαρμακοβιομηχανίες χρησιμοποιείται ως συστατικό κάποιων φαρμάκων όπως το pegasys όπου είναι μια

πεγκυλιωμένη ιντερφερόνη, που σημαίνει ότι το μόριο της ιντερφερόνης προστατεύεται από αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης . Επίσης η παρουσία της έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της σπειραματικής διήθησης ώστε να ελαχιστοποιεί τη νεφρική κάθαρση. Βρίσκει χρήση ακόμα και στη παρασκευή καψουλών των φαρμάκων αφού προάγει τη σύντηξη μεμβρανών. Στη γαλακτοβιομηχανία επίσης χρησιμοποιείται ως γαλακτωματοποιητής όπως και στη βιομηχανία καλλυντικών. Η πολυαιθυλενογλυκόλη φαίνεται να είναι ασφαλής και αποτελεσματική όταν χρησιμοποιείται για περισσότερους από έξι μήνες σε ασθενείς με χρόνια δυσκοιλιότητα, σύμφωνα με στοιχεία που δημοσιεύονται στο American Journal of Gastroenterology. Είναι η βάση διάφορων καθαρτικών πολλών κρεμών δερμάτων και σεξουαλικών λιπαντικών, που συνδυάζονται συχνά με τη γλυκερίνη Έχει αποδειχθεί ότι η γλυκόλη πολυαιθυλενίου μπορεί να βελτιώσει τη θεραπεία των νωτιαίων τραυματισμών στα σκυλιά χρησιμοποιείται σε διάφορες οδοντόπαστες απωθεί το νερό και βοηθά να κρατηθεί η οδοντόπαστα ομοιόμορφη σε όλη την οδοντόβουρτσα. Πρόκειται επίσης υπό έρευνα για να ελέγξει το διαβήτη

Μια ακόμα εφαρμογή της βρίσκει χώρα ως ρευστή σωματική θωράκιση όπου αναφέρεται σε ένα «αλεξίσφαιρο ύφασμα εμποτισμένο με κάποιο ρευστό το οποίο πηζει αυξανόμενου του ρυθμού διάτμησης»· πρόκειται δηλαδή για ουσία η οποία σκληραίνει προσωρινά σε χρόνο λιγότερο από ένα χιλιοστό του δευτερολέπτου μετά την κρούση.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι οι χρήσεις της πολυαιθυλενογλυκόλης ποικίλουν και βρίσκουν χρήση σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας. [20], [19], [21]

2.5 KAZEINH

Η καζεΐνη προέρχεται από την λατινική λέξη caseus που σημαίνει τυρί και είναι η πιο επικρατέστερη πρωτεΐνη φωσφόρου που βρίσκεται στο γάλα και στο τυρί. Η καζεΐνη δεν υφίσταται θρόμβωση από την θερμότητα. Κατακρημνίζεται από τα οξέα και από ένζυμα πτυιάς. Αποτελείται από μεγάλο σε αριθμό πεπτιδίων προλίνης τα οποία δεν αλληλεπιδρούν. Δεν υπάρχει επίσης καμία γέφυρα δισουλφιδίου. Κατά συνέπεια, έχει σχετικά λίγη δευτεροβάθμια δομή ή τριτοβάθμια δομή. Λόγω αυτού, δεν μπορεί να μετουσιώσει. Είναι σχετικά υδροφοβική, καθιστώντας την άσχημα διαλυτή στο ύδωρ. Το ισοηλεκτρικό σημείο της καζεΐνης είναι 4,6. Η εξαγνισμένη πρωτεΐνη είναι αδιάλυτη στο νερό. Ενώ είναι επίσης αδιάλυτη στα ουδέτερα διαλύματα άλατος, είναι εύκολα διασκορπίσιμη στα αδύναμα αλκάλια και στα διαλύματα άλατος..

Η καζεΐνη είναι μια πολύ καλή πρωτεΐνη με υψηλή βιολογική αξία και χρησιμοποιείται ευρύτατα από αθλητές και ασκούμενους όπως επίσης και από βρέφη και νήπια. Είναι η πρωτεΐνη που απαντάται συχνότερα στις παιδικές τροφές. Οι εντερικές διαταραχές και τα "φουσκώματα" δεν οφείλονται στην καζεΐνη αλλά στην λακτόζη, έναν υδατάνθρακα που βρίσκεται στο γάλα και μπορεί να προκαλέσει αυτά τα συμπτώματα σε μερίδα του πληθυσμού. Η καζεΐνη έχει επίσης και μια σειρά άλλων πλεονεκτημάτων όπως την αργή μεν, αλλά παρατεταμένη απορρόφησης, που την κάνει πλήρως εκμεταλλεύσιμη σε οποιαδήποτε στιγμή της ημέρας και την αναλογία των αμινοξέων τυροσίνη και τρυπτοφάνη σε βαθμό 5:1, που της δίνει διεγερτικές ιδιότητες [22]

2.5.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Εκτός από το να καταναλώνεται στο γάλα, η καζεΐνη χρησιμοποιείται στην κατασκευή των κολλών, στα ντοσιέ, σε προστατευτικά υφάσματα παλτών, στα πλαστικά (τέτοια όπως για τις λαβές μαχαιριών και τις βελόνες πλεξίματος), των υφάσματα, σε προσθετικές ουσίες τροφών και πολλών άλλων προϊόντων. Χρησιμοποιείται συνήθως από τους bodybuilders ως πηγή αργής-αφομοίωσης αμινοξέων σε αντιδιαστολή με την πρωτεΐνη ορρού γάλακτος γρήγορος-αφομοίωσης, και επίσης ως εξαιρετικά υψηλή πηγή γλουταμίνης. Η καζεΐνη βρίσκεται συχνά στα ειδάλλως μη γαλακτοκομικά υποκατάστατα τυριών για να βελτιώνει τη συνοχή, ειδικά όταν λειώνουν. [22]

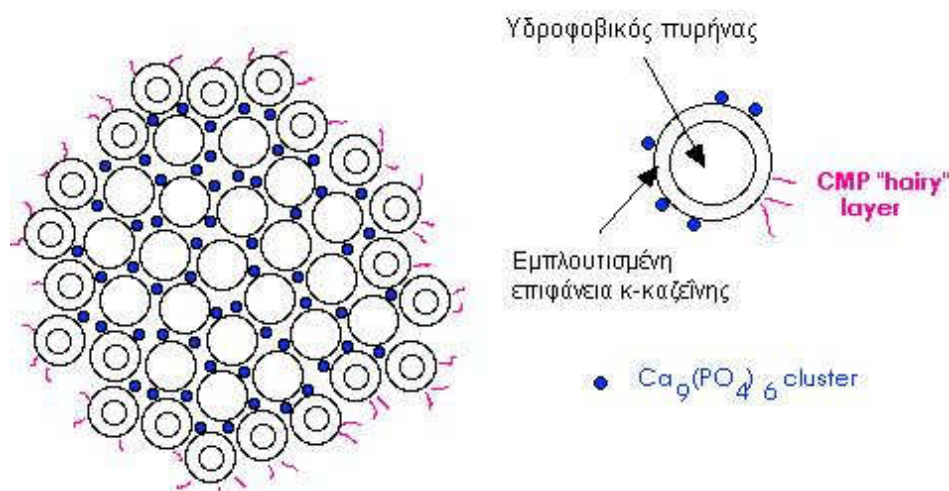
Το γάλα είναι το μοναδικό τρόφιμο στη φύση που περιέχει την υψηλής σημασίας πρωτεΐνη, γνωστή ως καζεΐνη.

Τα πεπτίδια που προέρχονται από την καζεΐνη έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες:

- α. Ενισχύουν τη φυσική άμυνα του οργανισμού.
- β. Ρυθμίζουν τη σωστή πίεση του αίματος.
- γ. Βοηθούν στην αντιμετώπιση του στρες.
- δ. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα πεπτίδια που προέρχονται από την καζεΐνη έχουν καταπραϋντικές ιδιότητες. [23]

Οι καζεΐνες (CN) είναι φωσφοπρωτεΐνες. Βρίσκονται στο γάλα με τη μορφή μικυλλίων (καζεϊνικά μικύλλια), δηλαδή ως μια μάζα πυκνών πρωτεϊνικών κόκκων. Οι φωσφορικές ομάδες που είναι δεσμευμένες στα μόρια των καζεϊνών, δεσμεύουν το ασβέστιο (Ca^{+2}) σχηματίζοντας ιονικούς δεσμούς. Ακολούθως εφόσον οι καζεΐνες φωσφορυλιωθούν, δημιουργούνται οι δεσμοί του ασβεστίου με τις φωσφορούχες ομάδες και αρχίζει ο πολυμερισμός των μορίων του μικυλλίου. Αυτή η δομή {καζεΐνη- PO_4 - Ca^{+2} - PO_4 -καζεΐνη} είναι σημαντική για τον σχηματισμό των μικυλλίων. Η μορφή και η δομή του μικυλλίου της καζεΐνης δίνεται στο Σχήμα 1. [24]

Σχήμα 1 : Μορφή και δομή του μικυλλίου της καζεΐνης



2.5.2 ΟΡΟΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ (WHEY PROTEIN)

«Ορός γάλακτος (whey)» είναι το υδαρές τμήμα του γάλακτος που λαμβάνεται μετά τον τεμαχισμό του τυροπήγματος (ενζυμικού ή όξινου) κατά την τυροκόμηση ή κατά την παραγωγή καζεΐνης με τη χρήση οξέων, πτυϊάς και (ή) φυσικοχημικών μεθόδων, σύμφωνα με τον κανονισμό 625/30-3-1978 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Πιο αναλυτικά ορός γάλακτος, είναι το υγρό που απομένει από το γάλα κάθε θηλαστικού μετά την παρασκευή τυριού. Το τυρί φτιάχνεται από πηγμένο γάλα. Μετά την πήξη, το υγρό διαχωρίζεται από το τυρόπηγμα. Αυτό το υγρό ονομάζεται ορός γάλακτος και πειλαμβάνει περίπου 50% της λακτόζης του γάλακτος, καθώς επίσης και πρωτεΐνες, βιταμίνες και μεταλλικά στοιχεία. Οι πρωτεΐνες, συνήθως απομονώνονται και πωλούνται ως ορός γάλακτος. Ο αποξηραμένος ορός γάλακτος ονομάζεται και σκόνη ορού γάλακτος. Ο ορός γάλακτος συλλέγεται ως παραπροϊόν της παρασκευής σκληρού, ημίσκληρου και μαλακού τυριού και η πτυϊά καζεΐνης είναι γνωστή ως γλυκός ορός γάλακτος και το pH της κυμαίνεται από 5,9 ως 6,6. Η παραγωγή ανόργανης- οξικής- καθιζημένης καζεΐνης αποφέρει οξικό ορό γάλακτος με pH από 4,3 ως 4,6. Στην ελληνική βιβλιογραφία και στην ύπαιθρο χρησιμοποιούνται και οι ονομασίες τυρόγαλα, ορόγαλα, και σίρος. Η παραγωγή ορού γάλακτος ετησίως στη χώρα μας σήμερα υπερβαίνει τους

700.000 τόνους, σε παγκόσμια κλίμακα υπερβαίνει τους 120.000.000 τόνους και αυξάνεται συνεχώς. [25]

Ο ορός γάλακτος παρουσιάζει σημαντικά προβλήματα στην διαχείριση του σαν απόβλητο. Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα είναι ο μεγάλος βαθμός ρυπάνσεως του ορού γάλακτος και το υψηλό BOD₅ (35.000 – 55.000 mg O₂ / lt ορού γάλακτος), δηλαδή η ποσότητα σε mg οξυγόνου που χρειάζεται για την αποσύνθεση με βιολογική οξείδωση του οργανικού φορτίου που έχει ένα λίτρο ορού γάλακτος σε διάρκεια 5 μερών, γεγονός το οποίο κάνει την απόρριψη του σε λίμνες, ποτάμια και θάλασσες να αποτελεί μεγάλο οικολογικό πρόβλημα γιατί επιφέρει ασφυξία στα ψάρια τα οποία πεθαίνουν μαζικά. Έχει θερμιδική αξία περίπου 220 -260 cal / g ορού γάλακτος. Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος (whey protein) έχουν μεγαλύτερη θρεπτική αξία από την καζεΐνη του τυριού γιατί έχουν όλα τα απαραίτητα αμινοξέα και μάλιστα σε μεγαλύτερη αναλογία όπως η τρυπτοφάνη και η λυσίνη (8 Lys / 100 g πρωτεΐνης). [30]

Οι πρωτεϊνικές συμπυκνώσεις ορού γάλακτος (WPC) που γίνονται από την εξάτμιση/την κρυστάλλωση από τον ορό γάλακτος περιέχουν πάντα χαμηλές συγκεντρώσεις λιποπρωτεϊνών. Αυτές οι λιποπρωτεΐνες παρουσιάζουν μια επιδεινωμένη επίδραση στις λειτουργικές ιδιότητες του WPC. Ειδικά όταν οι WPC υδρολύονται ενζυματικά περαιτέρω η παρουσία λιποπρωτεϊνών στο προϊόν υδρόλυσης είναι ανεπιθύμητη. Είναι δυνατό να αφαιρεθούν (μέρος) αυτές οι λιποπρωτεΐνες και να χωριστούν τα πρωτεϊνικά μέρη του ορού γάλακτος με υπερδιήθηση. [36]

Ο ορός γάλακτος κυκλοφορεί σαν συμπλήρωμα διατροφής τα τελευταία χρόνια. Η καλύτερη μέθοδος εξαγωγής του ορού γάλακτος από το γάλα είναι η μέθοδος της ανταλλαγής ιόντων (ION EXCHANGED). Με τη μέθοδο αυτή η πρωτεΐνη δε θερμαίνεται καθόλου, διατηρώντας έτσι ένα πολύ καλό προφίλ στα αμινοξέα που αποδίδει. Ο λόγος για τον οποίο οι περισσότερες εταιρίες λανσάρουν την πρωτεΐνη whey βασίζεται στα πλεονεκτήματα που έχει αυτός ο τύπος πρωτεΐνης.

Συγκεκριμένα

1. Έχει την υψηλότερη βιολογική αξία απ'όλα τα συμπληρώματα πρωτεΐνης, οπότε είναι και η πιο απορροφήσιμη.
2. Υπερέχει στα αμινοξέα διακλαδωτής αλυσίδας (BCAA) αφού περίπου το 25% των αμινοξέων που περιέχει είναι L-Leucine, L-Isoleucine, L-Valine. Τα BCAA αμινοξέα είναι τα πιο σημαντικά για την αποτροπή του καταβολισμού των μυών, που μπορεί να οφείλεται σε υπερκόπωση από έντονη άσκηση. Είναι ιδιαίτερα σημαντικά ιδιαίτερα σε περιόδους όπου ο αθλητής ακολουθεί κάποια δίαιτα και ο οργανισμός του έχει την τάση να διασπά μυϊκή πρωτεΐνη για να καλύψει τις ενεργειακές του ανάγκες.
3. Έχει χαμηλή περιεκτικότητα λακτόζης, και συνεπώς δεν προκαλεί εντερικές διαταραχές. Είναι επίσης ευκολοδιάλυτη και εύγεστη,
4. Έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες αφού αυξάνει τα επίπεδα γλουταθιόλης στον οργανισμό.

Η γλουταθιόλη σχηματίζεται από τα αμινοξέα Κυστεΐνη, γλυκίνη και γλουταμινικό οξύ, με πιο σημαντική την κυστεΐνη που στις πρωτεΐνες whey περιέχεται σε πολλαπλάσιες ποσότητες απ'ότι σε άλλες πρωτεΐνες. Άλλα χαρακτηριστικά που έχουν οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος (whey) είναι ότι η κορύφωση των αμινοξέων είναι πολύ υψηλή και γίνεται γρήγορα. Αυτό είναι πλεονέκτημα στη φάση που ο οργανισμός είναι έτοιμος να κάνει μια γρήγορη απορρόφηση των αμινοξέων, και μειονέκτημα σε κάποια άλλη φάση, αφού δεν θα του δοθεί χρόνος για μια σταδιακή απορρόφηση. Μειονέκτημα θεωρείται η χαμηλή περιεκτικότητα στο αμινοξύ L-Glutamine. Πολλές εταιρίες έχουν προσθέσει L-Glutamine για να καλύψουν αυτήν την έλλειψη. . Σας θυμίζουμε ότι μια πρωτεΐνη ορού γάλακτος έχει υψηλό γλουταμινικό οξύ και χαμηλή γλουταμίνη, οπότε η αναφορά στην ποσότητα που περιέχεται και στα δύο μαζί δεν διαφωτίζει ιδιαίτερα τον καταναλωτή, ο οποίος τελικά δε γνωρίζει την πραγματική ποσότητα της πρόσθετης L-Glutamine. Αν συγκρίνουμε μεμονωμένα τους διάφορους τύπους πρωτεϊνικών συμπληρωμάτων αναμφισβήτητα υπερτερεί η Whey protein. [30]

2.6 ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ

Η παρουσία του διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO) στο νερό είναι καθοριστική για τη διατήρηση τόσο της υδρόβιας ζωής όσο και της αισθητικής του νερού. Εξ αιτίας τούτου, σε κάθε μελέτη διαχείρισης της ποιότητας του νερού γίνεται προσπάθεια εκτίμησης της επίδρασης των διατιθέμενων αποβλήτων στο διαλυμένο οξυγόνο του νερού, με στόχο την εξασφάλιση ενός ελαχίστου επιπέδου συγκέντρωσης .

Το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό προέρχεται κατά κύριο λόγο από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το όποιο διαλύεται στην επιφανειακή στοιβάδα μέχρι του σημείου κορεσμού. Η μεταφορά του οξυγόνου σε όλη τη μάζα του νερού επιτυγχάνεται κύρια με τη φυσική ανάδευση του νερού αλλά και διάχυση. Εάν δεν υπήρχαν στο νερό πηγές κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου, η συγκέντρωση του στη κύρια μάζα του υλικού θα ήταν ίση με τη συγκέντρωση κορεσμού υπό την ατμοσφαιρική πίεση και τη θερμοκρασία του νερού και αυτή είναι η περίπτωση για τα πολύ καθαρά νερά. Όμως, η βιολογική διάσπαση των οργανικών φορτίων που λαμβάνει χώρα σε ρυπασμένα νερά γίνεται με κατανάλωση οξυγόνου που προκαλεί μείωση των συγκεντρώσεων DO στη κύρια μάζα του νερού. Το μέγεθος και ο ρυθμός της κατανάλωσης οξυγόνου που προκαλεί η διάθεση αποβλήτων σχετίζονται άμεσα με την παράμετρο BOD που μετράμε εργαστηριακά, σχετίζονται όμως και με τις παραμέτρους COD και TOC η μέτρηση των οποίων είναι ταχύτερη.

Σύμφωνα με τα παραπάνω τα επίπεδα DO στο νερό εξαρτώνται από τους ρυθμούς μεταφοράς οξυγόνου στο νερό από την ατμόσφαιρα και της βιομηχανικής κατανάλωσης οξυγόνου από την υδρόβια ζωή. Η μεταφορά οξυγόνου επηρεάζεται από την συγκέντρωση κορεσμού του DO(άρα από τη θερμοκρασία του νερού και την ατμοσφαιρική πίεση), καθώς και από τις συνθήκες κυκλοφορίας του νερού(στρωματώση κτλ.), ενώ η κατανάλωση οξυγόνου από τα οργανικά φορτία που διατίθενται στους αποδέκτες. [31]

2.7 ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Οι οργανικές ουσίες στο φυσικό νερό και αστικά-οικιακά λύματα απαρτίζονται κατά κύριο λόγο από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και λιπίδια. Το φυσικό νερό περιέχει μικρές μόνο ποσότητες οργανικών που κατά τεκμήριο έχουν φυτική προέλευση. Στα δημοτικά λύματα περίπου το 75% των αιωρουμένων στερεών και τα 40% των διαλυμένων είναι οργανικά. Οι κύριες κατηγορίες των οργανικών υλών των λυμάτων είναι οι πρωτεΐνες (40-60%), οι υδατάνθρακες (25-50%) και τα έλαια και λύπη (10%). Η ουρία αποτελεί επίσης οργανικό συστατικό των λυμάτων αλλά διασπάται, δίνοντας αμμωνιακό άζωτο, τόσο γρήγορα ώστε μόνο σε πολύ νωπά λύματα μπορεί να βρεθεί. [31]

2.7.1 ΕΥΚΟΛΑ ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα αποτελούν την πλειοψηφία των οικιακών απορριμμάτων φτάνοντας το 40-60%. Είναι όλα τα οργανικής προέλευσης απόβλητα. Σε αυτά ανήκουν τα υπολείμματα τροφών, τα πράσινα απόβλητα των κήπων (κλαδέματα, φύλλα, χορτάρι κ.λ.π.), οι στάχτες από τα τζάκια, φίλτρα καφέ, τσάγια κ.λ.π. Το 2002 υπολογίζεται ότι παράχθηκαν στην ΕΕ των 15 241 εκατομμύρια τόνοι οικιακών απορριμμάτων. Αν λάβουμε υπόψη μας τα παραπάνω ποσοστά, τότε καταλήγουμε ότι παράχθηκαν 96,4 με 144,6 εκατομμύρια τόνοι οργανικών αποβλήτων. [32]

Οι οργανικές ουσίες που βρίσκονται στα αστικά λύματα, καθώς και στα απόβλητα των περισσότερων βιομηχανιών βιοαποικοδομούνται γρήγορα από τους μικροοργανισμούς, παρουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα τη μείωση των επιπέδων του DO.

Η μετατροπή της οργανικής ύλης σε αέρια τελικά προϊόντα και σε βιομάζα είναι δυνατόν να γίνει υπό αερόβιες αναερόβιες ή επαναεριοποιήσιμες συνθήκες με τη δράση βακτηρίων που βρίσκονται μέσα στο υγρό. Οι βασικές βιολογικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα για την αερόβια μετατροπή της οργανικής ύλης είναι τριών ειδών

- Οξείδωση της οργανικής ύλης για τη παραγωγή ενέργειας που είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της ζωής
- Χρήση της οργανικής ουσίας για τη σύνθεση νέας βιομάζας
- Ενδογενής αναπνοή με την οποία οι μικροοργανισμοί αυτοοξειδωνονται προκειμένου να παράγουν την απαραίτητη ενέργεια για αυτοσυντήρηση.

Για τον προσδιορισμό των απαιτήσεων σε οξυγόνο που συνεπάγεται η προσθήκη ή η ύπαρξη ενός οργανικού φορτίου σε ένα αποδέκτη ή και της ποσότητας του οργανικού φορτίου αυτού καθαυτού, χρησιμοποιούνται ευρύτατα διάφοροι μέθοδοι που μετρούν τις ακόλουθες παραμέτρους

- Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο(**Biochemical Oxygen Demand, BOD**)
- Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο(**Chemical Oxygen Demand, COD**)
- Ολικός Οργανικός Άνθρακας(**Total Organic Carbon, TOC**)
- Ολικά Απαιτούμενο Οξυγόνο(**Total Oxygen Demand, TOD**)

Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται από τη φύση του οργανικού φορτίου αλλά και από άλλες παραμέτρους, όπως τον αριθμό των δειγμάτων και τη ταχύτητα με την οποία απαιτούνται τα αποτελέσματα. [31]

2.7.2 ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ (COD)

Το COD εκφράζεται ως το ισοδύναμο Οξυγόνο που απαιτείται για την οξείδωση, σε έντονα οξειδωτικό περιβάλλον, της οργανικής ύλης στο δείγμα. Ο προσδιορισμός του COD γίνεται με χημική μέθοδο, είναι ακριβής και διαρκεί περίπου 3 ώρες.

Ο προσδιορισμός του COD μπορεί να γίνει με μακρό-μέθοδο και μικρό-μέθοδο. Η μακρό-μέθοδος εκτελείται με συσκευή ανοικτού σωλήνα(σφαιρική φιάλη συνδεδεμένη με κάθετο ψυκτήρα) είναι κατάλληλη για εφαρμογή σε πολλές κατηγορίες αποβλήτων, όπου προτιμάται η χρήση μεγάλου όγκου δείγματος. Η μικρό-μέθοδος εκτελείται σε κλειστό σωλήνα, είναι πιο οικονομική από τη μακρό-μέθοδο (απαιτεί μικρότερες ποσότητες

αντιδραστηρίων),προϋποθέτει όμως την ομογενοποίηση των δειγμάτων που περιέχουν αιωρούμενα στερεά.

Ο προσδιορισμός της περισσειας των διχρωμικών μπορεί να γίνει είτε με ογκομέτρηση η με φωτομέτρηση. Στο εμπόριο κυκλοφορούν ειδικές συσκευές (CODmeter) που αποτελούνται από θερμαντικά σώματα, με ενσωματωμένες υποδοχές για την τοποθέτηση των σωλήνων και ακριβή ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 150°C και του χρόνου χώνευσης σε δυο ώρες. Για απευθείας μέτρηση της περισσειας των διχρωμικών, οι συσκευές αυτές μπορούν να συνδυαστούν με φωτόμετρο φίλτρων. Σκοπός του πειράματος είναι ο χαρακτηρισμός κεραμικών μεμβρανών τύπου sol και gel, μεμβράνες που κατασκευάστηκαν στα εργαστήρια του τμήματος των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων υπό την επίβλεψη της Άννας Κρητικακης, με πρότυπα διαλύματα πολυαιθυλενογλυκολης και καζεϊνης.Για την επίτευξη αυτού του σκοπού εφαρμόσαμε την χημική μικρό-μέθοδο για το προσδιορισμό του COD. [31]

Σύμφωνα με την εγκύκλιο Α5/950/16.4.1.984 του ΥΥΠ & ΚΑ τα επεξεργασμένα λύματα δεν πρέπει να υπερβαίνουν συγκέντρωση σε χημικά απαιτούμενο οξυγόνο COD πάνω από 125 mg/L. [33]

2.8 ΟΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

ι)Κελί Υπερδιήθησης(stirred cell 8000) με αναδευτήρα



ii) Θερμαντικό σώμα της εταιρίας Hanna Instruments



HI 83980002:CODReactor

iii) Φωτόμετρο της εταιρίας Hanna τύπου C214για μέτρηση τουCOD
(Multiparameter Bench Photometer)



Multiparameter Bench Photometer

Hanna C214

Τα αντιδραστήρια και πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

i) Πολυαιθυλενογλυκόλη PEG της εταιρίας Hanna με μοριακά βάρη 2.000,4.000,10.000.

ii) Αντιδραστήριο τύπου HI 93754B-25MR(COD medium range)



HI 93754B-25 COD reagents kit (MR)

iii) Καζεΐνη

iv) Απιονισμένο νερό

2.9 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΖΕΙΝΗΣ

Χρησιμοποιείθηκε ορός γάλακτος καθώς η σύστασή του προσεγγίζει τη σύσταση των αστικών λυμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι τα συστατικά των αστικών λυμάτων εξαρτώνται από την ανθρώπινη διατροφή και το γάλα περιέχει τα περισσότερα από τα οργανικά που λαμβάνει ο άνθρωπος. Επομένως, είναι σαφές πως η επεξεργασία μιας ποσότητας ορού γάλακτος μπορεί να προσομοιάσει αρκετά καλά την επεξεργασία αποβλήτων. Αναλυτικότερα το θρεπτικό συμπύκνωμα που παρασκευάστηκε αποτελείται από:

100 ml ορού γάλακτος (αποτελεί την πηγή πρωτεϊνών)

2 gr ζάχαρης (πηγή υδατάνθρακα)

1 ml οξικό οξύ (πηγή C που καταναλώνουν αναερόβιοι μικροοργανισμοί)

0,5 gr ουρία (πηγή N)

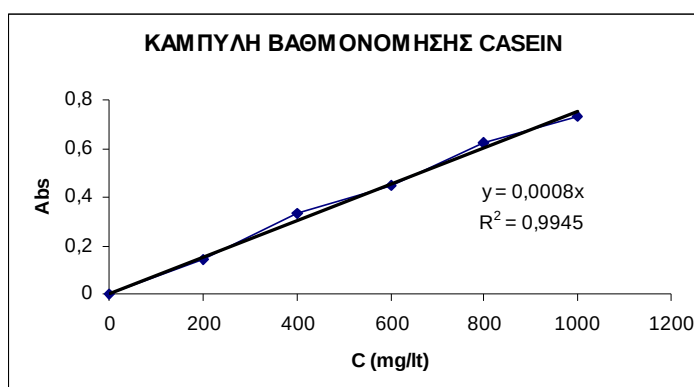
0,5gr όξινο/δισόξινο φωσφορικό κάλιο (πηγή φωσφορικών)

2.10 ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CASEIN (ΠΡΩΤΕΙΝΗ)

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διηθημάτων κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Η πρωτεΐνη που ανιχνεύεται είναι η καζεΐνη. Μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης καζεΐνης στα 280 nm με κυψελίδες χαλαζία. Επίσης μετράται η τιμή του COD του αρχικού διαλύματος.

Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία της διήθησης στο stirred cell όπου υπολογίζεται για κάθε τιμή πίεσης η απορρόφηση των πρωτεϊνών καθώς επίσης και η τιμή του COD για τον έλεγχο κατακράτησης συνολικού οργανικού φορτίου. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η καμπύλη βαθμονόμησης της καζεΐνης

Διάγραμμα 1: απορρόφηση - συγκέντρωση καζεΐνης



2.11 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ

Προκειμένου να εξάγουμε συμπεράσματα ως προς τον χαρακτηρισμό των κεραμικών μεμβρανών προχωράμε σε σειρά πειραμάτων με επιλεγμένα δείγματα πολυαιθυλενογλυκόλης των 2000 4000 και 10000μ.β., σε κάθε μια από τις μεμβράνες. Τα διαλύματα που δημιουργήσαμε ήταν αναλογίας 5gr ουσίας σε 1lt απιονισμένου νερού. Σε πρώτη φάση λοιπόν εισάγουμε 100ml απιονισμένο νερό στο κελί υπερδιήθησης, αφού έχουμε τοποθετήσει τη μεμβράνη την οποία θέλουμε να χαρακτηρίσουμε και ασκούμε πίεση 0,5bar, και μετράμε το χρόνο που απαιτείται για να περάσει το νερό από τη μεμβράνη. Έπειτα εισάγουμε 100ml διαλύματος στο κελί υπερδιήθησης στην ίδια πίεση για την ίδια μεμβράνη, και πάλι μετράμε το χρόνο που απαιτείται για να περάσει το διάλυμα από την μεμβράνη, ενώ ταυτόχρονα συλλέγουμε δείγμα από το διηθούμενο διάλυμα σε πλαστικά φιαλίδια ώστε στη συνέχεια, και μετά από την κατάλληλη επεξεργασία, την οποία θα αναλύσουμε παρακάτω, να μετρηθεί το COD του διηθούμενου διαλύματος. Τέλος τοποθετούμε πάλι 100ml απιονισμένου νερού στο κελί υπερδιήθησης στην ίδια πάλι πίεση για την ίδια μεμβράνη και μετράμε το χρόνο. Η ίδια ακριβώς διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλες τις μεμβράνες, με όλα τα διαλύματα και σε όλες τις πιέσεις που προαναφέραμε. Όποτε συνολικά διηθήσαμε 400 δείγματα εκ των οποίων τα 100 ήταν διαλύματα τα οποία και συλλέγαμε όπως είπαμε σε φιαλίδια.

Για την μέτρηση του COD των διαλυμάτων ακλουθήσαμε την εξής διαδικασία

Από το κάθε (διηθούμενο) διάλυμα, (φιαλίδιο), παίρναμε 0,2ml και το προσθέταμε σε αντιδραστήριο τύπου HI 93754B-25MR(COD medium range). Αφού ρυθμίζαμε το θερμαντικό σώμα του COD-meter σε θερμοκρασία 150 °C τοποθετούσαμε τα αντιδραστήρια για 2 ώρες ώστε να υπάρχει χρόνος χώνευσης. Στην συνέχεια, και αφού είχε τελειώσει η διαδικασία της χώνευσης, τοποθετούσαμε το αντιδραστήριο στην φωτομετρική συσκευή (Multiparameter Bench Photometer) τύπου Hanna C214, η οποία μας έδινε και τα αποτελέσματα του COD.Για το τυφλό προσθέταμε αντίστοιχα 0.2 ml από το πρότυπο διάλυμα.

2.12 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ



1ο Βήμα



Προσθήκη 0.2ml δ/τος

2οΒήμα



Θέρμανση στους 150΄C

3οΒήμα



Φωτομετρηση

2.13 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Σ' αυτό το κεφάλαιο θα δούμε θα αναλύσουμε και θα σχολιάσουμε τις μετρήσεις που πήραμε από την πειραματική διαδικασία με σκοπό να χαρακτηρίσουμε και να συγκρίνουμε τις διάφορες μεμβράνες πάνω στις οποίες εφαρμόσαμε το πείραμα. Θα εξετάσουμε την αποδοτικότητα τους, την αντοχή τους σε σχέση με την εφαρμοζόμενη πίεση και την τάση που έχουν για μείωση της αποδοτικότητας τους όσο αυτές χρησιμοποιούνται.

Όπως προαναφέραμε σε προηγούμενο κεφάλαιο η τάση της μείωσης της αποδοτικότητας των μεμβρανών παρατηρείται εξαιτίας δυο φαινομένων

- Της πόλωσης
- Και του φαινομένου της ρύπανσης(fouling effect)

Το φαινόμενο της πόλωσης είναι αντιστρεπτό, αυτό σημαίνει ότι η μεμβράνη παρουσιάζει κατά την πειραματική διαδικασία μια τάση μείωσης της αποδοτικότητας της, παρά ταύτα στη συνέχεια φαίνεται να επανέρχεται σχεδόν στην αρχική της κατάσταση. Σε αντίθεση με το φαινόμενο του fouling effect όπου σ' αυτή την περίπτωση η μεμβράνη έχει πλέον ρυπανθεί και όσο περισσότερο χρησιμοποιείται τόσο μειώνεται η αποδοτικότητά της.

Συμφώνα λοιπόν με τις μετρήσεις που πήραμε κατά την πειραματική διαδικασία για κάθε μεμβράνη ξεχωριστά, και για κάθε διαλυμένη ουσία που διυλίσουμε, κατασκευάσαμε τρία είδη διαγραμμάτων

- Διάγραμμα ροής σε σχέση με την πίεση
- Διάγραμμα ανάκτησης της ροής σε σχέση με την πίεση
- Διάγραμμα βαθμού συγκράτησης

Από τα διαγράμματα ροής-πίεσης θα βγάλουμε συμπεράσματα για την τάση της μείωσης της απόδοσης της κάθε μεμβράνης για κάθε ουσία ξεχωριστά. Έπειτα θα αναλύσουμε για ποιους λόγους συμβαίνει αυτό σε ορισμένες μεμβράνες-ουσίες ενώ σε άλλες όχι. Από τα διαγράμματα ανάκτησης της ροής θα διαπιστώσουμε ποιες μεμβράνες ανακτούν την ροή τους μετά και κατά την

διάρκεια του πειράματος. Τα διαγράμματα του βαθμού συγκράτησης θα μας υποδείξουν για το ποιες και κατά πόσο οι μεμβράνες συγκρατούν τα μακρομορια των διαλυμάτων, ενώ τέλος από τα διαγράμματα του σημείου κοπής θα διαπιστώσουμε σε τι μοριακά βάρη των ουσιών οι μεμβράνες αποδίδουν τα μέγιστα.

Αρχικά θα εξετάσουμε και θα συζητήσουμε για το τι προκύπτει από τα διαγράμματα ροής-πίεσης και βαθμού συγκράτησης. Σύμφωνα με αυτά τα διαγράμματα, όπως είχαμε προαναφέρει, συγκρίνοντας τη ροή του νερού αρχικού με του διαλύματος και με αυτή του νερού τελικού, σε σχέση πάντα με την πίεση, θα βγάλουμε συμπεράσματα για το ποιες μεμβράνες και κατά πόσο παρουσίασαν φαινόμενα πόλωσης ή ακόμα και ρύπανσης (fouling) κατά την διαδικασία της υπερδιήθησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα δείγματα τα οποία διηθούσαμε ήταν της τάξης των 100ml(μικρή ποσότητα) έτσι για πιέσεις άνω των 2bar η πιθανότητα μικρού πειραματικού λάθους κατά την χρονομέτρηση είναι μεγάλη, για το λόγο αυτό μικρές αποκλίσεις μεταξύ των γραφικών παραστάσεων αρχικού και τελικού νερού δεν θα τις λαμβάνουμε υπόψη.

2.14 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΗΣ-ΠΙΕΣΗΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ)

Παρατηρούμε ότι κατά την υπερδιήθηση με διάλυμα πολυαιθυλενογλυκόλης οι μεμβράνες μας δεν παρουσίασαν ούτε φαινόμενα ρύπανσης ούτε φαινόμενα πόλωσης στο σύνολο τους. Αυτό συνέβη και για τα τρία μοριακά βάρη που εξετάσαμε.

Δεν συμβαίνει το ίδιο όμως με το διάλυμα της καζεΐνης, όπου εδώ παρατηρούμε τα εξής

Για τις μεμβράνες τυπου SOL-MIXING έχουμε:

Μεμβράνη ALSOL352: παρουσιάζει καθολική πτώση της ροής του διαλύματος κατά την υπερδιήθηση της τάξης των 85%, για όλες τις πιέσεις. Εδώ το

φαινόμενο της πόλωσης είναι τόσο έντονο που σχεδόν δεν μπορεί το διάλυμα να περάσει από τη μεμβράνη. Πάραυτα η μεμβράνη δεν παρουσίασε υψηλά φαινόμενα ρύπανσης αφού όπως παρατηρούμε η ροή, κατά την υπερδιήθηση του τελικού νερού, ανακτάται στο μεγαλύτερο βαθμό της.

Μεμβράνη ALSOL354: πειραματικό σφάλμα

Μεμβράνη ALSOL356: στην πίεση των 0,5bar έως και 1,5bar, το φαινόμενο της πόλωσης εμποδίζει τη ροή κατά 50% από αυτή του αρχικού νερού. Στα 2bar η ροή δείχνει να ανακτάται, ενώ στα 2,5bar παρατηρούμε μια κατακόρυφη πτώση κατά 95%. Αυτό σημαίνει ότι το φαινόμενο της πόλωσης για πιέσεις μεγαλύτερες των 2bar, είναι τόσο έντονο που σχεδόν ανακόπτει τη ροή του διαλύματος. Εντούτοις η ρύπανση της μεμβράνης είναι σε πολύ μικρό βαθμό.

Μεμβράνη ALSOL3510: κατά την υπερδιήθηση του διαλύματος δεν παρουσιάζονται φαινόμενα πόλωσης. Πάραυτα η μεμβράνη έχει ρυπανθεί σχεδόν στο σύνολο της αφού η ροή του τελικού νερού έχει μειωθεί κατά 90%.

Για τις μεμβράνες τύπου SPRAY DRYING MIXING έχουμε:

Μεμβράνη ALSOL352SD: παρατηρείτε μια μικρή πτώση της ροής του διαλύματος, για την πίεση των 1bar, που ανακτάται όμως στη συνέχεια. Φαινόμενα ρύπανσης δεν έχουμε σ' αυτή την μεμβράνη.

Μεμβράνη ALSOL354SD: υπάρχει μια πτωτική τάση στη ροή του διαλύματος, κατά την υπερδιήθηση του, όσο η πίεση αυξάνει. Μείωση της ροής που φτάνει έως και το 50%. Φαινόμενα ρύπανσης δεν μπορούμε να πούμε ότι έχει η μεμβράνη αφού η ροή του τελικού νερού είναι στο 100%.

Μεμβράνη ALSOL356SD: πειραματικό σφάλμα.

Μεμβράνη ALSOL358SD: η ροή σε σχέση με την πίεση τόσο για το διάλυμα όσο και για το τελικό νερό, δεν δείχνει κάποια σημεία πτώσης. Οπότε δε λαμβάνει χώρα για αυτή την μεμβράνη ούτε φαινόμενα πόλωσης αλλά ούτε και ρύπανσης.

Μεμβράνη ALSOL3510SD: το φαινόμενο της πόλωσης γίνεται εντονότερο όσο η πίεση αυξάνει. Η μεμβράνη δεν έχει ρυπανθεί σημαντικά αφού η ροή του τελικού νερού έχει μειωθεί κατά 20% αυτής του αρχικού.

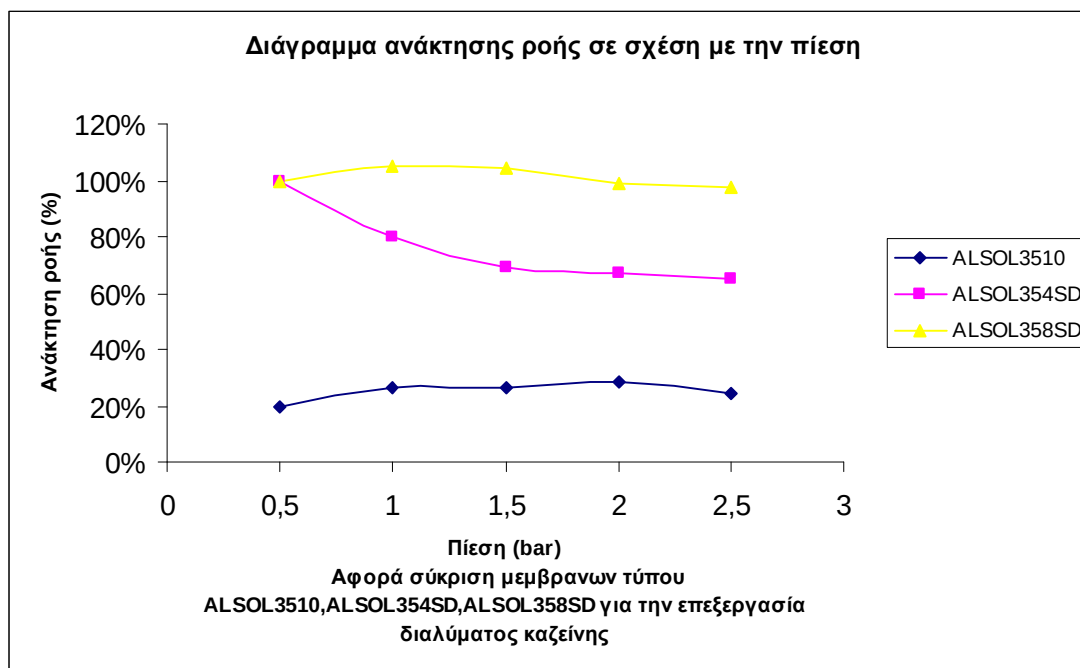
2.15 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΡΟΗΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ)

Το διάγραμμα ανάκτησης ροής μας βοηθάει στο να βγάλουμε συμπεράσματα για την απόδοση της κάθε μεμβράνης και μας δείχνουν κατά πόσο ανακτάται η ροή με τη χρήση της μεμβράνης.

Για το διάλυμα της καζεΐνης τα αποτελέσματα ποικίλουν και κατά μεγάλο ποσοστό παρουσιάζουν fouling. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αφού η καζεΐνη σαν πρωτεΐνη τα μόρια της είναι υδρόφοβα (σε αντίθεση με τις κεραμικές μεμβράνες που είναι υδρόφιλες) και για αυτό υπάρχει τάση για fouling.

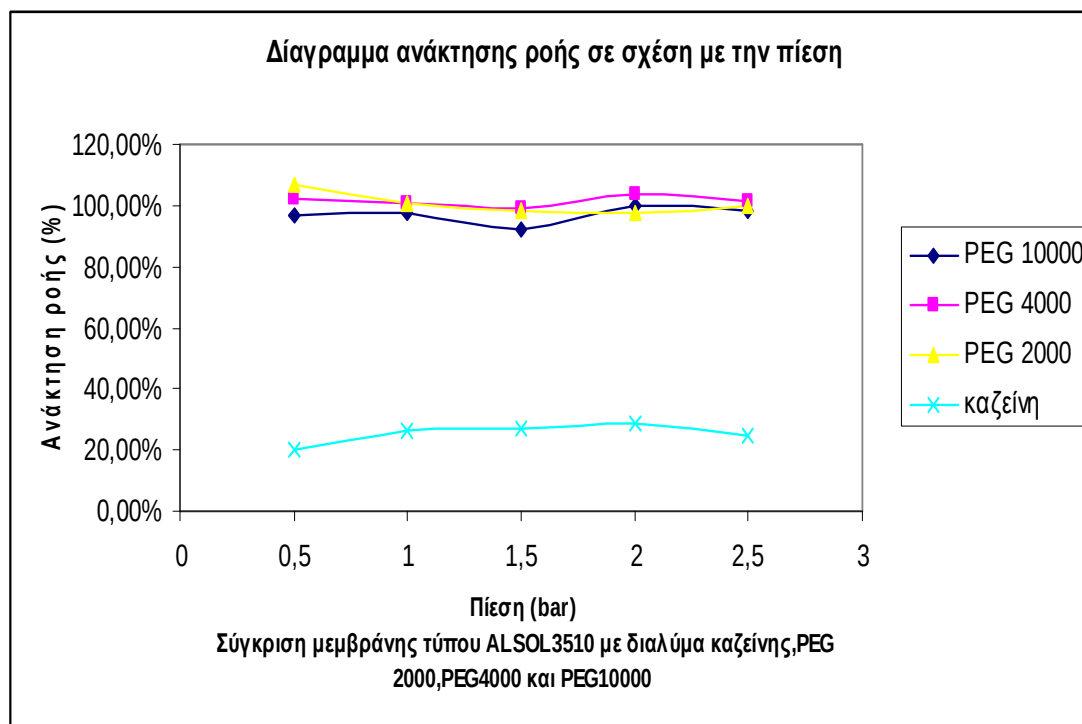
Στο παρακάτω διάγραμμα 2 βλέπουμε τρεις μεμβράνες με διαφορετικές αποδόσεις η κάθε μία. Παρατηρούμε ότι για την ALSOL3510 η ανάκτησης ροής κυμαίνεται από 20% - 30% πράγμα που δείχνει ότι η μεμβράνη αυτή έχει υποστεί μεγάλη ρύπανση κατά την υπερδιήθηση με διάλυμα καζεΐνης .Η ALSOL354SD ξεκινάει με ανάκτηση ροής 100% στα 0,5 bar και μετά έχει την τάση να μειώνει την απόδοση της, αυτή είναι μια καθαρή περίπτωση fouling. Αντιθέτως η μεμβράνη ALSOL358SD έχει σταθερή ανάκτηση ροής γύρω στο 100%.

Διάγραμμα 2



Για το διάλυμα της πολυαιθυλενογλυκόλης η ανάκτηση ροής κυμαίνεται γύρω στο 100% για όλες τις μεμβράνες και σε όλες τις πιέσεις. Αυτό συμβαίνει και στα τρία μοριακά βάρη της PEG. Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω διάγραμμα 3 όπου η μεμβράνη ALSOL3510 αν και παρουσιάζει πολύ χαμηλά ποσοστά ανάκτησης της ροής για την επεξεργασία καζεΐνης, δεν συμβαίνει το ίδιο όμως και με το διάλυμα της πολυαιθυλενογλυκόλης (και στα 3 μοριακά του βάρη που εξετάστηκαν) όπου τα αποτελέσματα είναι κοντά στο 100%.

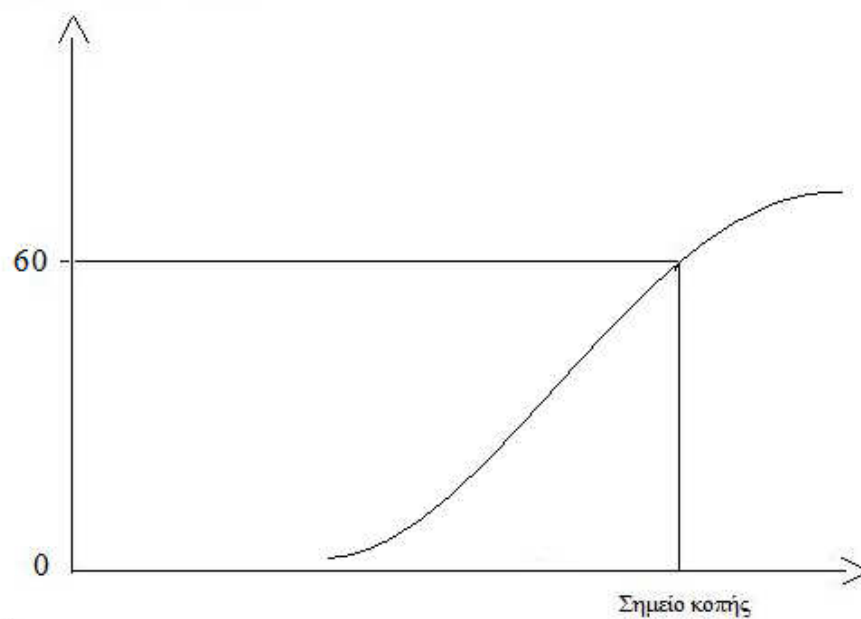
Διάγραμμα 3



2.16 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΒΑΘΜΟΥ ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗΣ (ΕΠΕΞΗΓΗΜΑΤΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ)

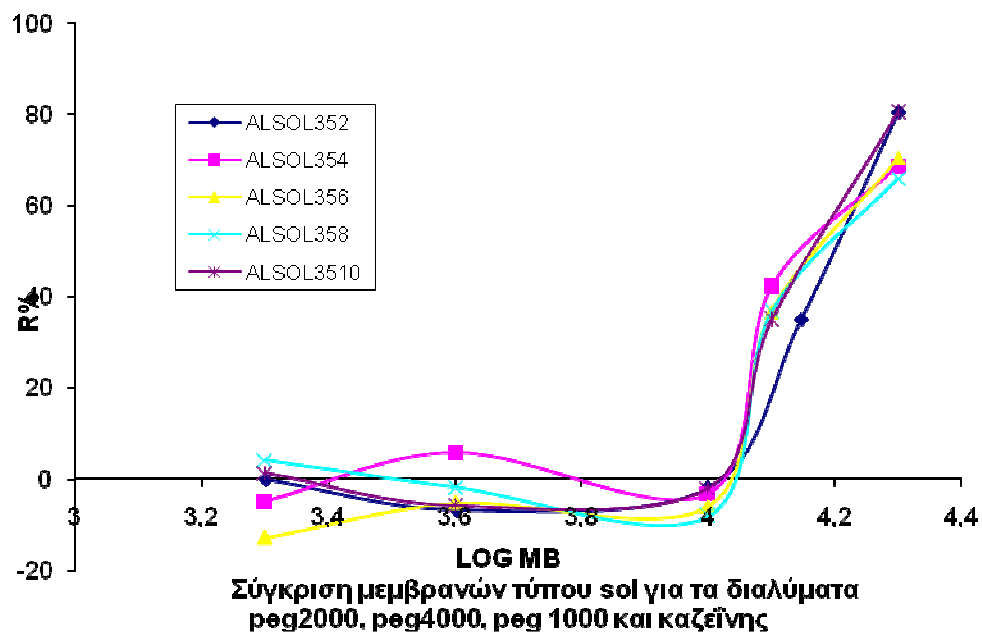
Η καμπύλη cut-off είναι η απεικόνιση του βαθμού συγκράτησης σε συνάρτηση με τον λογάριθμο του μοριακού βάρους. Για τις μετρήσεις μας η καμπύλη είναι ευρεία και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τον όρο diffuse cut-off. Θεωρούμε ότι οι μεμβράνες κατακρατούν κατά 60% τα μακρομορια του διαλύματος που τις διαπερνά έτσι ώστε να βρούμε το σημείο κοπής της κάθε μεμβράνης.

Συντελεστής συγκράτησης %

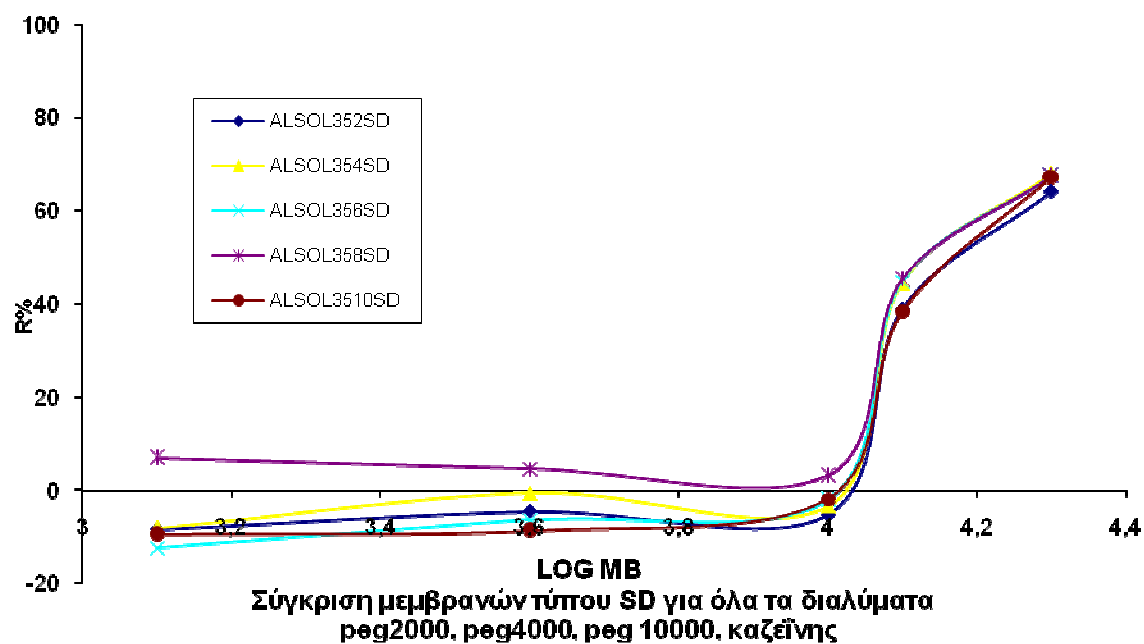


Μοριακό βάρος

Διάγραμμα 4: βαθμού συγκράτησης



Διάγραμμα 5 : βαθμού συγκράτησης



Τα αποτελέσματα του μοριακού βάρους στο οποίο έχουμε 60% συγκράτηση φαίνονται στον παρακάτω πίνακα

Μεμβράνη	Πειραματικό cut-off	Ονομαστικό cut-off
ALSOL352	15488,16619	20.000
ALSOL354	13182,56739	10.000
ALSOL356	14125,37545	10.000
ALSOL358	14454,39771	10.000
ALSOL3510	13803,84265	10.000
ALSOL352SD	16595,86907	20.000
ALSOL354SD	14454,39771	10.000
ALSOL356SD	14454,39771	10.000
ALSOL358SD	14454,39771	10.000
ALSOL3510SD	15848,93192	20.000

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι οι μεμβράνες μπορούν να κατακρατούν διαλύματα με μοριακό βάρος από 10.000 έως 20.000.

Για τα διαλύματα της πολυαιθυλενογλυκόλης που τα μοριακά τους βάρη είναι κάτω από 10.000 δεν παρουσιάζουν συγκράτηση

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι οι μεμβράνες που διαχωρίστηκαν με διαλύματα πολυαιθυλενογλυκόλης ή καμπύλη cut-off παρουσιάζει αρνητική συγκράτηση για όλα τα μοριακά βάρη του διαλύματος κάτι που προέρχεται από πειραματικό σφάλμα. Μόνο η μεμβράνη ALSOL358SD έχει μια μικρή συγκράτηση όπου ξεκινάει με 10% στο M.B 2.000 έπειτα παρουσιάζει μια φθίνουσα πορεία φθάνοντας στο MB 10.000 με μηδενική συγκράτηση.

Αντιθέτως για τα διαλύματα της καζεΐνης όσο αυξάνει το μοριακό βάρος αυξάνει και ο βαθμός συγκράτησης. Οι μεμβράνες που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συγκράτηση είναι η ALSOL352 και η ALSOL3510 με 80,36% συγκράτηση. Ενώ τη χαμηλότερη συγκράτηση έχει η μεμβράνη ALSOL352SD με 64,17%

3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα τελικά συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε είναι ότι για τα διαλύματα της πολυαιθυλενογλυκόλης που τα μοριακά τους βάρη είναι κάτω από 10.000 δεν παρουσιάζουν συγκράτηση. Στα διαγράμματα ροής – πίεσης σε καμία μεμβράνη δεν είχαμε φαινόμενα πόλωσης ή fouling αλλά και στα διαγράμματα ανάκτησης ροής όπου η ροή ανακτάται κατά τα 100% σε όλες τις μεμβράνες. Αν βέβαια υπήρχε ικανοποιητική συγκράτηση και σε συνδιασμό με τα υπάρχοντα αποτελέσματα των διαγραμμάτων ροής-πίεσης και ανάκτησης τότε θα μιλάγαμε για βέλτιστες μεμβράνες όσων αφορά την επεξεργασία PEG.

Για την υπερδιήθηση με διαλύματα της καζεΐνης οι μεμβράνες παρουσιάζουν συγκράτηση από 64% - 80% ενώ πολλές από αυτές παρουσιάζουν φαινόμενα fouling ή πόλωσης (σύμφωνα με τα διαγράμματα ροής-πίεσης) και επίσης η ανάκτηση της ροής διαφέρει από μεμβράνη σε μεμβράνη. Για αυτό το λόγω ο

πίνακας 2 θα μας βοηθήσει να συμπεράνουμε ποια μεμβράνη είναι πιο ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψη όλα τα αποτελέσματα.

Πίνακας 2: Συγκριτικά αποτελέσματα για την βέλτιστη πίεση (1.5 bar) για διάλυμα καζεΐνης

MEMBRANES	ΠΟΛΩΣΗ	ΡΥΠΑΝΣΗ	ΑΝΑΚΤΗΣΗ	ΣΥΓΚΡΑΤΗΣΗ	ANTOXH
ALSOL352	85%	20%	80%	80,36%	ΚΑΛΗ
ALSOL354	5%	0%	100%	68,72%	ΚΑΛΗ
ALSOL356	30%	20%	80%	70,31%	ΚΑΛΗ
ALSOL358	0%	0%	-	65,94%	ΚΑΚΗ
ALSOL3510	25%	75%	25%	80,36%	ΚΑΛΗ
ALSOL352SD	5%	0%	100%	64,17%	ΚΑΛΗ
ALSOL354SD	40%	35%	65%	68,02%	ΚΑΛΗ
ALSOL356SD	0%	0%	100%	67,52%	ΚΑΛΗ
ALSOL358SD	0%	0%	100%	67,45%	ΚΑΛΗ
ALSOL3510SD	25%	25%	75%	67,32%	ΚΑΛΗ

Τη μεγαλύτερη συγκράτηση καζεΐνης έχουν οι μεμβράνες ALSOL352 και ALSOL3510 της τάξης του 80,36% παρουσιάζουν όμως συγχρόνως υψηλά ποσοστά μόλυνσης ή πόλωσης προκαλώντας μεγάλες πτώσεις ροής. Για αυτό το λόγο σαν βέλτιστες μεμβράνες για υπερδιήθηση καζεΐνης επιλέγουμε την ALSOL354, ALSOL358, ALSOL352SD, ALSOL356SD και ALSOL358SD που παρουσιάζουν μια συγκράτηση μεταξύ του 64,17% - 68,72% και δεν παρουσιάζουν προβλήματα ρύπανσης ή ανάκτησης της ροής.

Τα αποτελέσματα μας είναι αρκετά ικανοποιητικά και μπορούν να συγκριθούν με μια έρευνα που έγινε για τον διαχωρισμό καζεΐνης και ορού γάλακτος με μικροδιήθηση εφασπτομενικής τροφοδοσίας (cross-flow) του αποβουτυρωμένου γάλακτος. Αυτή η έρευνα έγινε από το Εθνικό ερευνητικό γαλακτοκομικό ινστιτούτο της Ινδίας και το ομοσποδιακό γαλακτοκομικό κέντρο της Γερμανίας και παρατίθεται παρακάτω.

Η μικροδιήθηση του αποβουτυρωμένου γάλακτος με 0,1 μm κεραμικών μεμβρανών υιοθετήθηκε για το χωρισμό εγγενών κολλοειδών σωματιδίων καζεΐνης από τον ορό πρωτεϊνών του αποβουτυρωμένου γάλακτος. Η συμπύκνωση είχε μια περιεκτικότητα σε συνολική πρωτεΐνη πάνω από 87%

και καζεΐνη στην αναλογία συνολικής πρωτεΐνης 0,96. Όταν αρχίζοντας από ένα χαμηλό αρχικό ποσοστό ροής 62 L/m²/h, μια αναλογία συγκέντρωσης όγκου 3,5 επιτεύχθηκε με μια πτώση ροής μόνο 5% ενώ η πίεση της μεμβράνης αυξήθηκε από 0,73 σε 1,1 bar προς το τέλος της συγκέντρωσης. Υπό αυτούς τους όρους θα μπορούσε να επιτευχθεί πρωτεϊνική αφαίρεση ορρού γάλακτος κοντά στο 79%. Τα υψηλά ποσοστά ροής κατά τη διάρκεια της μικροδιήθησης οδήγησαν σε γρήγορη μόλυνση της μεμβράνης προκαλώντας της υψηλές πτώσεις ροής, αυξανόμενη πίεση και υψηλότερη κατακράτηση των πρωτεϊνών ορρού γάλακτος. Για να επιτευχθεί υψηλότερος διαχωρισμός των πρωτεϊνών ορρού γάλακτος, πρέπει να υπάρξει μια σταθερή ροή και το διαπερατό ποσοστό ροής στην έναρξη της μικροδιήθησης πρέπει να κρατηθεί χαμηλά [40].

Παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση έχουμε μεγαλύτερη συγκράτηση όταν μολύνεται η μεμβράνη προκαλώντας υψηλές πτώσεις ροής και αυξανόμενη πίεση. Ενώ επιτεύχθηκε πρωτεϊνική αφαίρεση ορρού γάλακτος κοντά στο 79% με μια πτώση ροής μόνο 5% σε σύγκριση με τα δικά μας αποτελέσματα που είχαμε μια κατακράτηση καζεΐνης από 64,17% - 68,72% χωρίς όμως ίχνος μόλυνσης ή πτώσης ροής. Επίσης καταλήγουμε στο ίδιο συμπέρασμα ότι τα ποσοστά ροής πρέπει να κρατηθούν χαμηλά για αυτό και εμείς από ένα εύρος πίεσης 0,5-2,5 bar επιλέξαμε σαν βέλτιστη πίεση αυτή του 1,5 bar.

Συνοψίζοντας, είναι προφανές ότι, παρόλο που έχει επιτευχθεί ένα στάδιο πραγματικής ωριμότητας και έχουν παραχθεί πολλές χρήσιμες εφαρμογές διαδικασίας στη χημική βιομηχανία, η επιστήμη και η τεχνολογία των μεμβρανών παραμένουν ένας καρποφόρος και συναρπαστικός τομέας για την έρευνα, με την υπόσχεση της προσφοράς πολλών νέων λύσεων στα κρίσιμα προβλήματα του διαχωρισμού και της χημικής σύνθεσης που αντιμετωπίζουν τα χημικά, βιολογικά, τρόφιμα, οι βιομηχανίες μεταλλουργικής και επεξεργασίας αποβλήτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer.: “Sol – Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing”. (Academic Press, Inc.: New York, 1990).
- [2] Τσιουτσιουλίκλη Ευδοκία: Μελέτη σύνθεσης νανοκόνεων Al_2O_3 και TiO_2 με τη χημική μέθοδο της διάλυσης-ζελατινοποίησης / ”, Μεταπτυχιακή εργασία,. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά, 2004.
- [3] Κρητικάκη Άννα: “Πορώδη κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Διδακτορική διατριβή Πολυτεχνείο Κρήτης, Διατμηματικό πρόγραμμα σπουδών Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος , Χανιά, 2008-
- [4] A. Tsetsekou, A. Kritikaki, E.Tsioutsoulikli: (Invited) Nanoalumina Sol-Gel Synthesis and Application for Strengthening Porous Ceramics. 10th International Conference and exhibition of the European Ceramic Society, June 17 - 21, 2007, Berlin
- [5] Α.Κρητικάκη, Α.Τσετσέκου Η.Παπούλιας C.Hille: Επίδραση της χρήσης νανοκόνεων στην ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής, 4^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ελληνικής Κεραμικής εταιρείας, Αθήνα .9-10 Δεκεμβρίου 2005.
- [6] Α Κρητικάκη, Α Τσετσέκου: Ένισχυμένα πορώδη κεραμικά φίλτρα, Κατάθεση διπλώματος ευρεσιτεχνίας στον ΟΒΙ Αρ.20070100159. Μάρτιος 2007.
- [7] Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, ημερίδα με θέμα “Εφαρμογή των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες στην επεξεργασία νερού, υγρών αποβλήτων και βιομηχανικών προϊόντων”
http://www.bep.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=871&Itemid=192
- [8] Β. Γκέκας , Σπ. Πρωιμάκη – “Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού”

- [9] Ο.Τζωράκη “Διαχωρισμός και ανάκτηση φαινολικών ενώσεων στον κατσίγαρο. Χανιά 2008
- [10] Β.Γκέκας, Ν. Φραντζεσκάκη, Ε.Κατσιβελα, “Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων” Θεσσαλονίκη 2002
- [11] Ι. Λέων- “Μελέτη των συνθηκών παρασκευής κεραμικών φίλτρων” Αθήνα Οκτώβριος 1998
- [12] Α. Τσετσέκου “Κεραμικά” Χανιά 2005
- [13] Α. Οικονομάκου – “Κεραμικά για καταλύτες” Αθήνα 2001
- [14] <http://www.ngkfiltech.com>
- [15] <http://www.ceperation.com/applications.htm>
- [16] “Application of membrane technology for the recovery and reuse of water”, www.gewater.com
- [17] www.informaworld.com/smpp/content~content=a758612193~db=al
- [18] <http://www.lenntech.com/ceramic-membranes.htm>
- [19] “New Defined Molecular Weight Polyethylene Glycol (PEG) - containing Reagents” <http://www.piercenet.com/>
- [20] http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol
- [21] “Τα σημαντικά της ζωής” <http://a12sr.pblogs.gr/2007/08/96015.html>
- [22] <http://en.wikipedia.org/wiki/Casein>
- [23] <http://www.incardiology.gr/odigies/galaktokomika.htm>
- [24] <http://www.foodtoday.gr/articlesFolder/articles2006/milkcasein/casein>
- [25] <http://www.food-info.net/gr/qa/qa-wi24.htm>

- [26] Angelakis, A.N., K.P. Tsagarakis, N.V. Paranychianakis, and T. Asano. (2002). Water Recycling in Mediterranean Region. In: Proc. of IWA-Regional Symposium on Water Recycling in Mediterranean Region. Iraklion, Greece, 26-29 September 2002, 1, pp. xi, 696
- [27] World Bank (1996). From Scarcity to Security. Averting a Water Crisis in the Middle East and North Africa
- [28] Wiessner, M. and Chellan, S. (1999). The promise of membrane technology. Env. Sci. Tech., 33(12): 360-366
- [29] GE WATER TECHNOLOGY, "Application of Membrane Technology for the Recovery and Reuse of Water", www.gewater.com
- [30] http://en.wikipedia.org/wiki/Whey_protein
- [31] Α. Οικονομόπουλος " Έλεγχος Ρύπανσης Νερών" πρόχειρες πανεπιστημιακές σημειώσεις - Κρήτη 2001
- [32] Οικολογική Εταιρεία Ανακύκλωσης "Βιοαποικοδομήσιμα Οργανικά Απόβλητα"
http://ecorec.gr/index.php?option=com_content&task=view&id=145&Itemid=29
- [33] Εφημερίς της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας "Καθαρισμός Αποδέκτη και Ειδικών Όρων Διαθέσεων των Λυμάτων Μετά από Επεξεργασία με Βιολογικό Καθαρισμό" - Ιούλιος 2006
- [34] <http://www.corning.com/enviromentaltechnologies>
- [35] Dr. N Rajapogalan, "Evaluation of Ceramic Microfiltration Membranes in drinking water treatment" University of Illinois, 2001
- [36] H.C. Van Der Host* and J.H. Hanemajear, "Cross-Flow Microfiltration in the Food Industry.State of the Art"
NIZO (Netherlands Institute for Dairy Research), P.O. Box 20.6710 BA Ede and

TNO-Division of Technology for Society, P.O. Box 108,3720 AC Zeist
(The Netherlands)

- [37] Alan S. Michaels “Membranes, Membrane Processes, and their Applications: Needs, Unsolved Problems, and Challenges of the 1990’s” Department of Chemical Engineering, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina (USA)

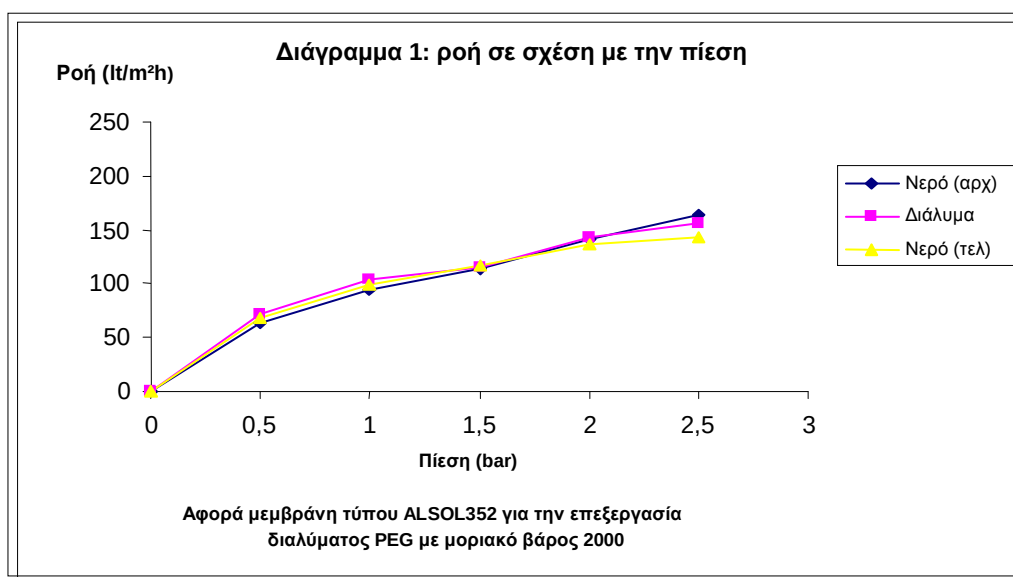
- [38] Άννα Ι Κρητικάκη «Εργαστηριακές ασκήσεις στα πλαίσια του μαθήματος Κεραμικών» Χανιά 2007

- [39] Anti Heino “Opportunities and Challenges for Microfiltration in Dairy Process” London 2006

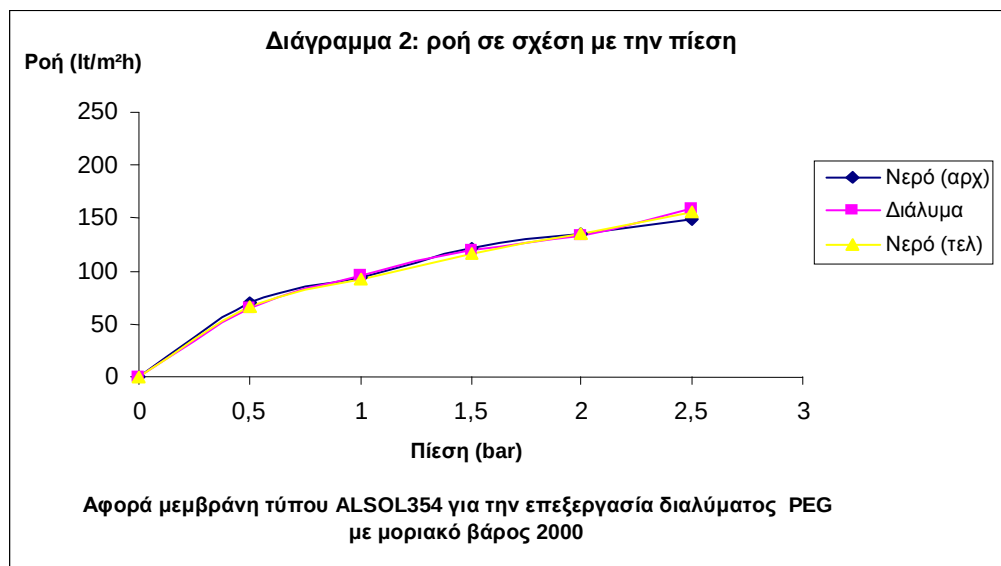
- [40] Sachdeva, S. Buchheim, W. “Separation of native casein and whey proteins during crossflow microfiltration of skim milk” ^a Division of Dairy Technology, National Dairy Research Institute, Karnal-132001, (Haryana), India
^b Institute for Process Engineering, Federal Dairy Research Centre, PO Box 6069, 24121 Kiel, German

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

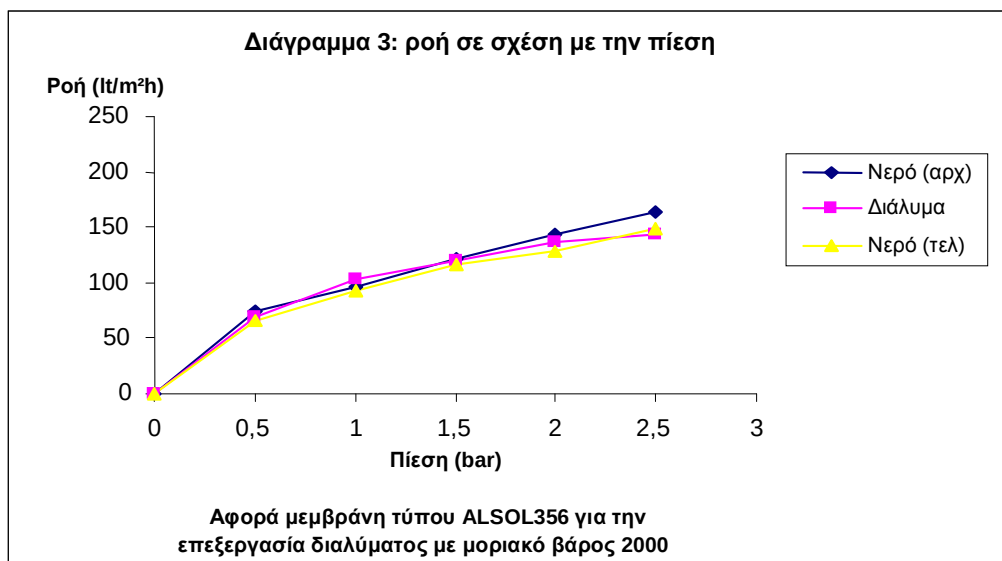
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΗΣ-ΠΙΕΣΗΣ



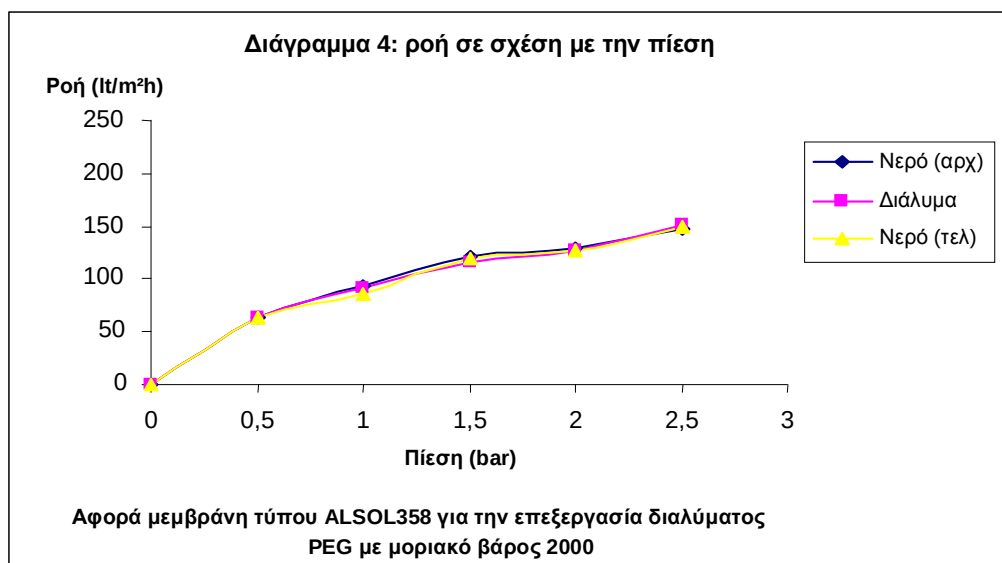
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης.



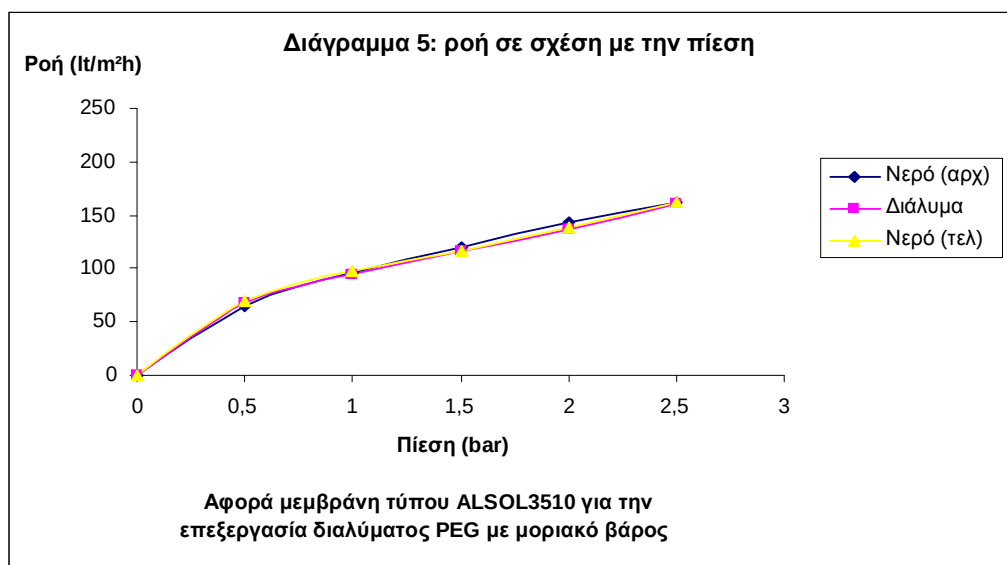
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



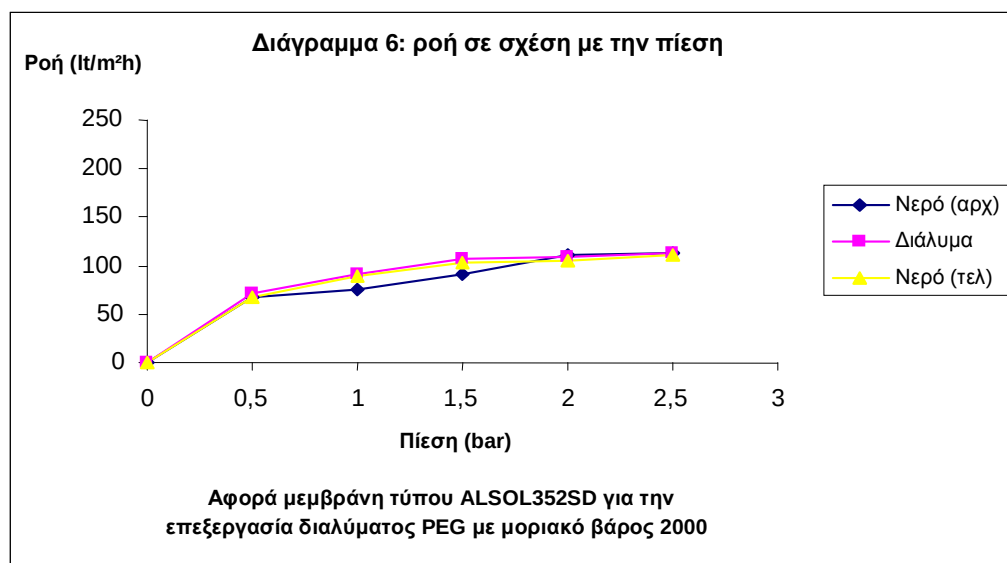
Παρατηρούμε μια μικρή διάφορα της ροής του αρχικού νερού σε σχέση με το τελικό που μπορεί να μεταφραστεί ενδεχομένως με την εμφάνιση του φαινομένου fouling(σε πολύ μικρό βαθμό)



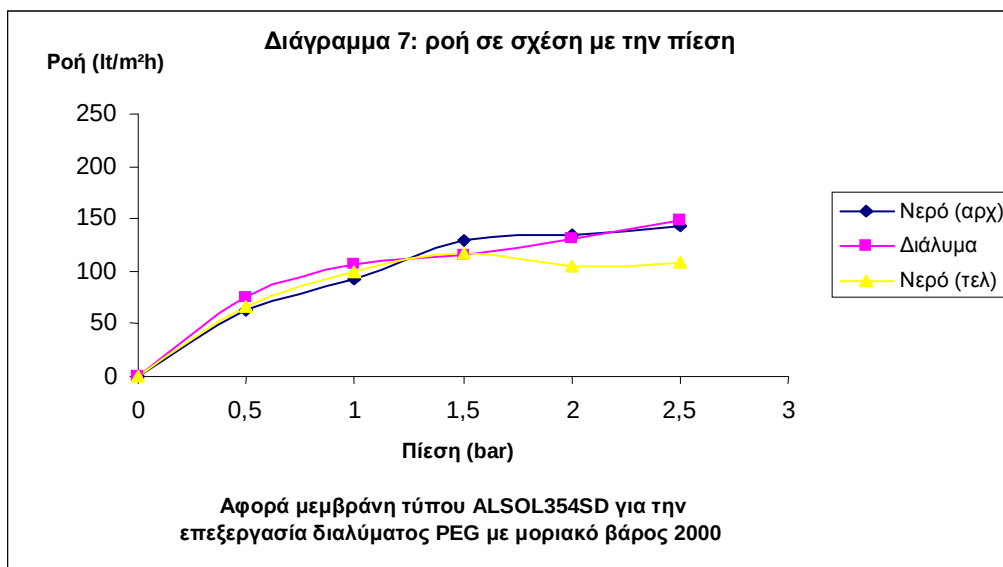
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



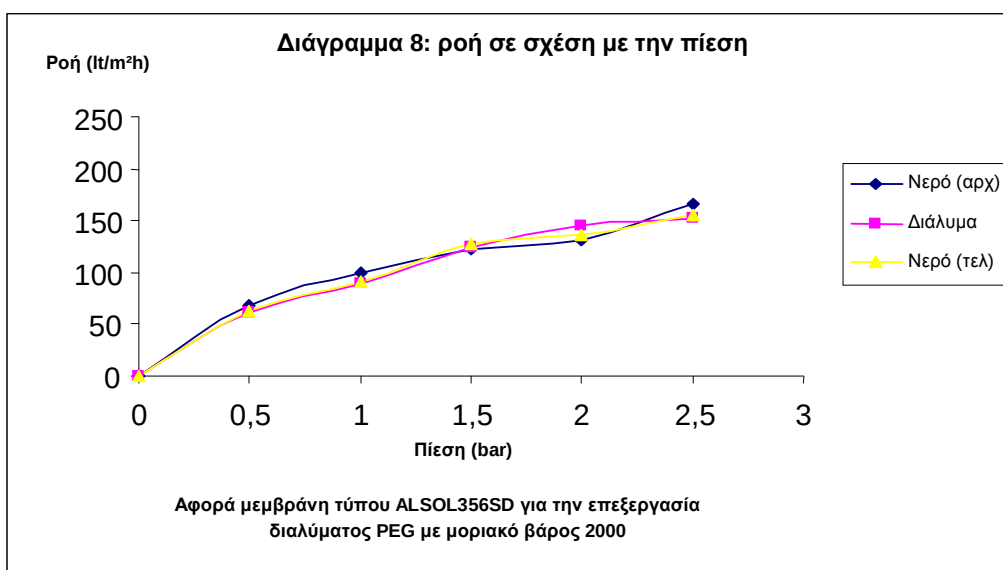
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης.



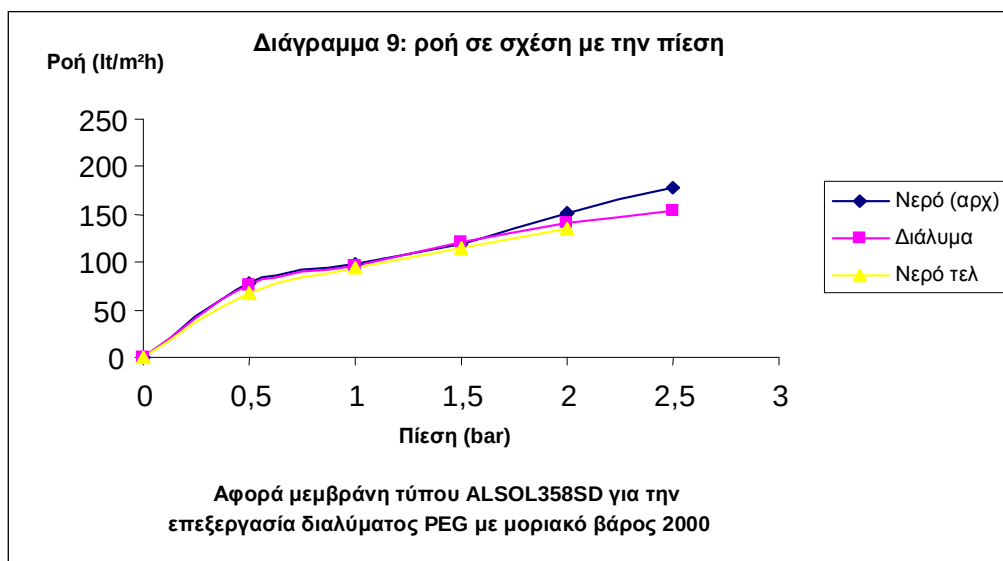
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης. (Πιθανότητα πειραματικού σφάλματος αφού η ροή του αρχικού νερού είναι σε μερικές πιέσεις μικρότερη από τη ροή του διαλύματος και του τελικού νερού)



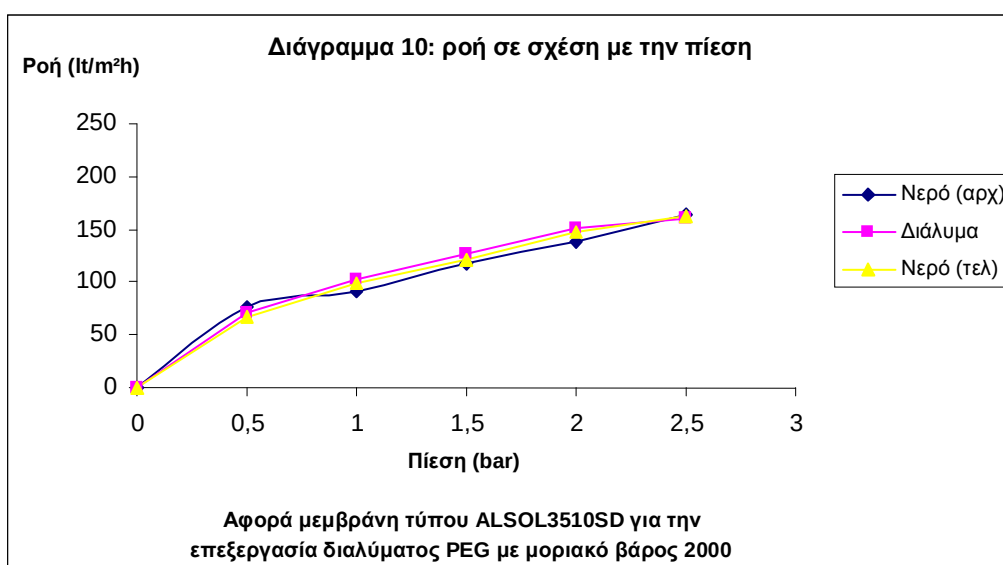
Πιθανότητα πειραματικού σφάλματος



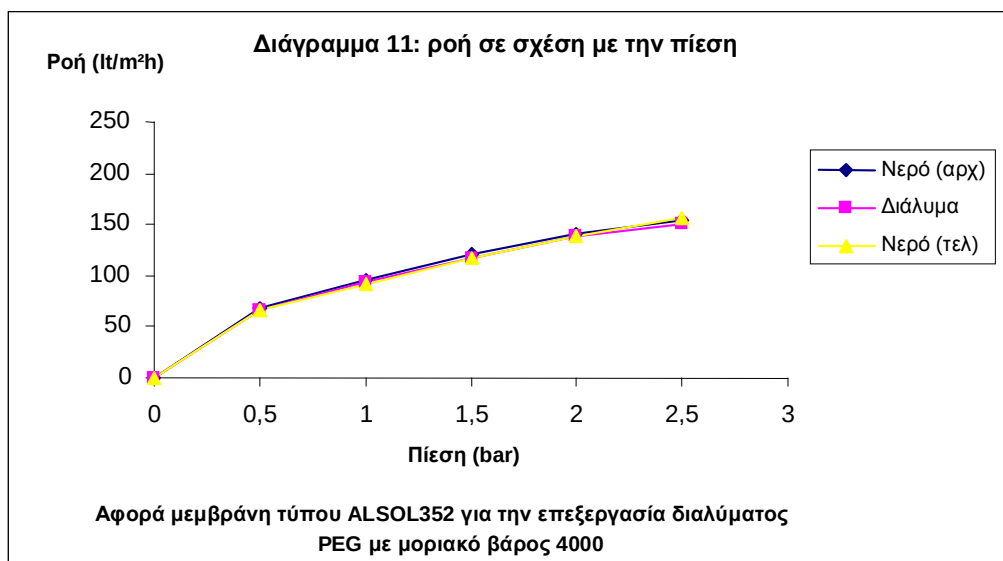
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



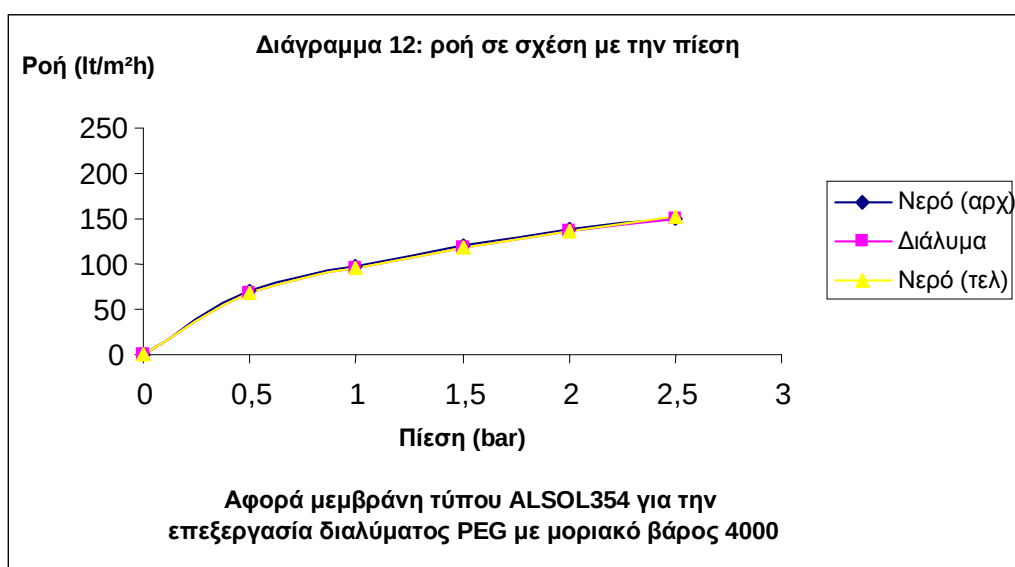
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης.



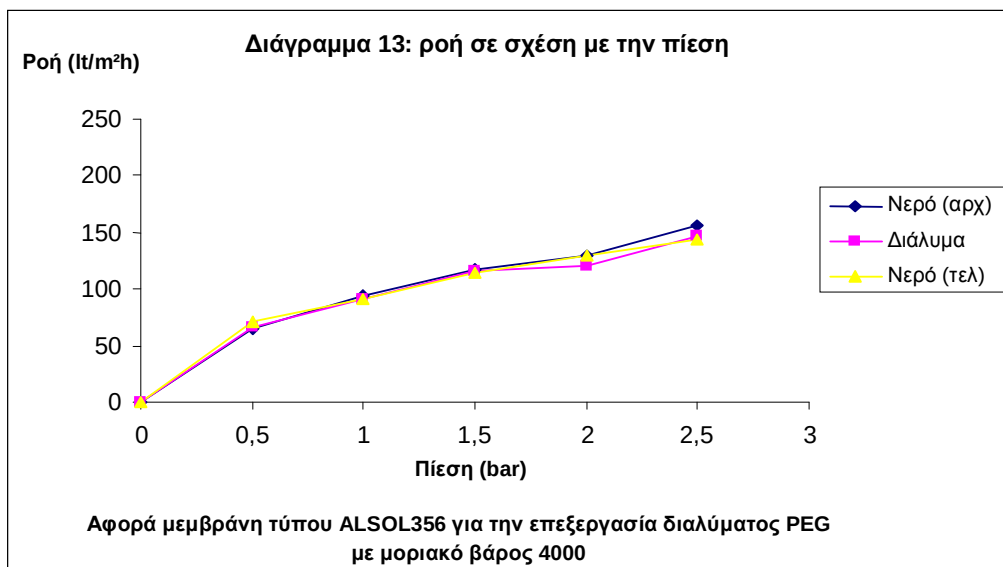
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



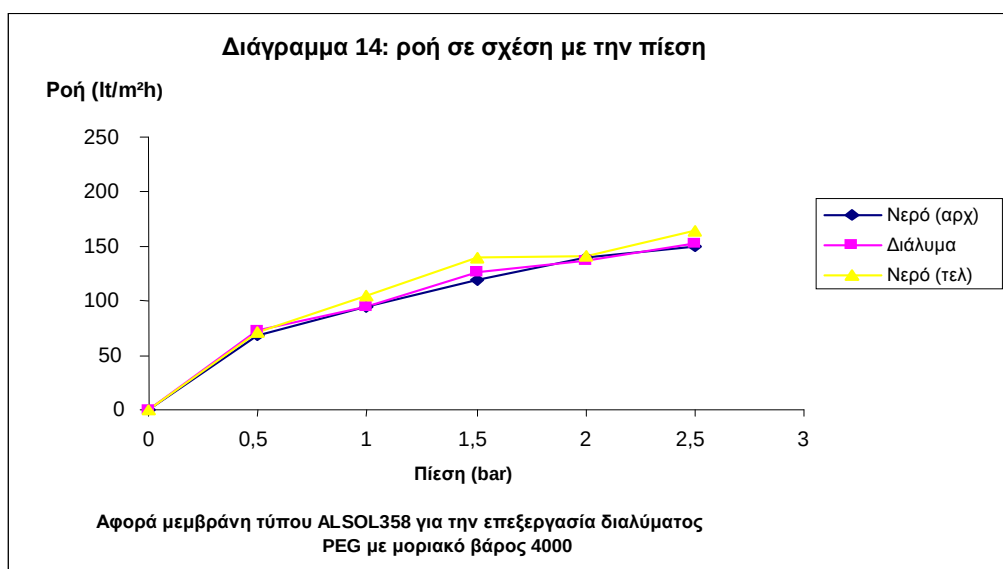
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



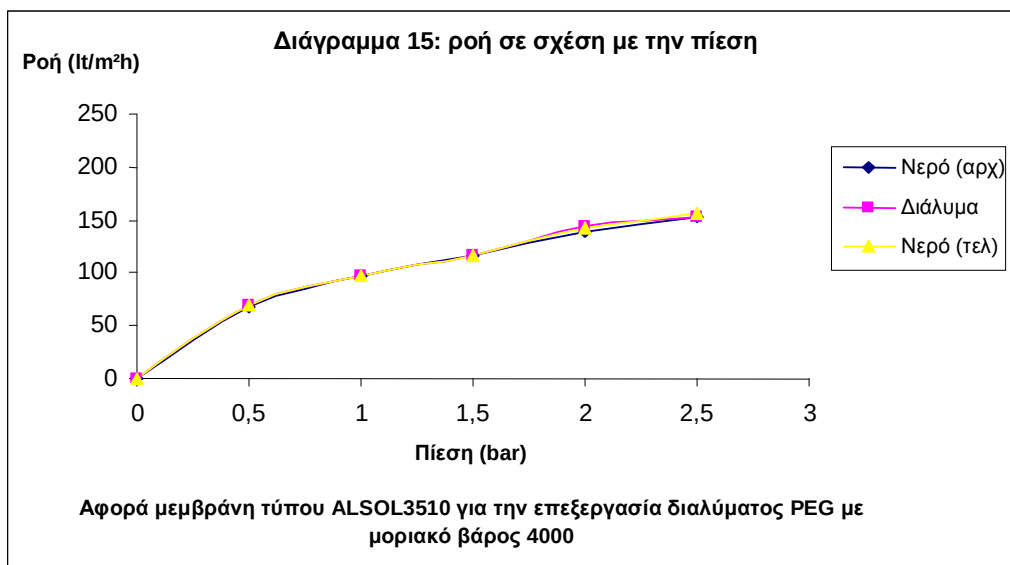
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



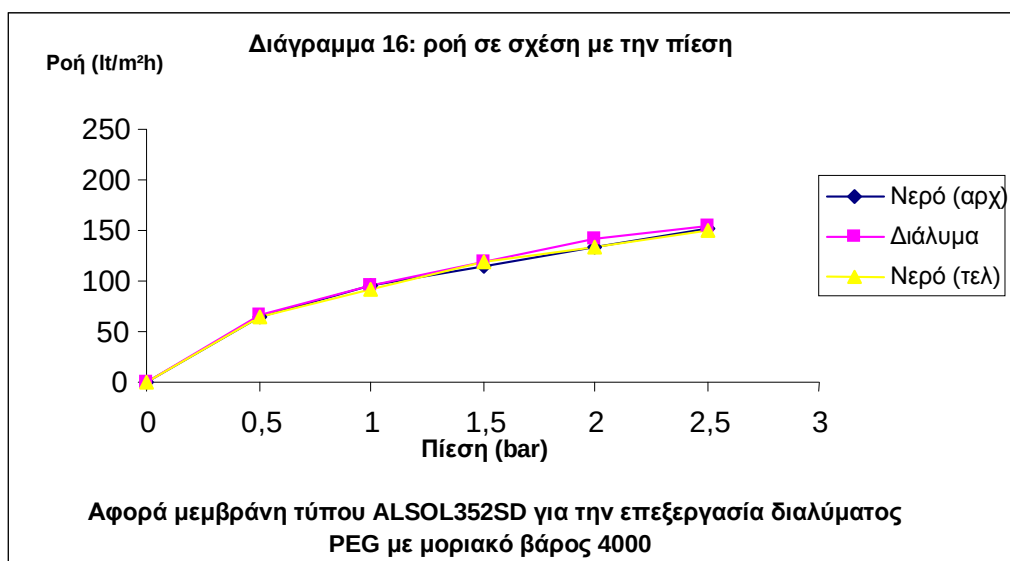
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



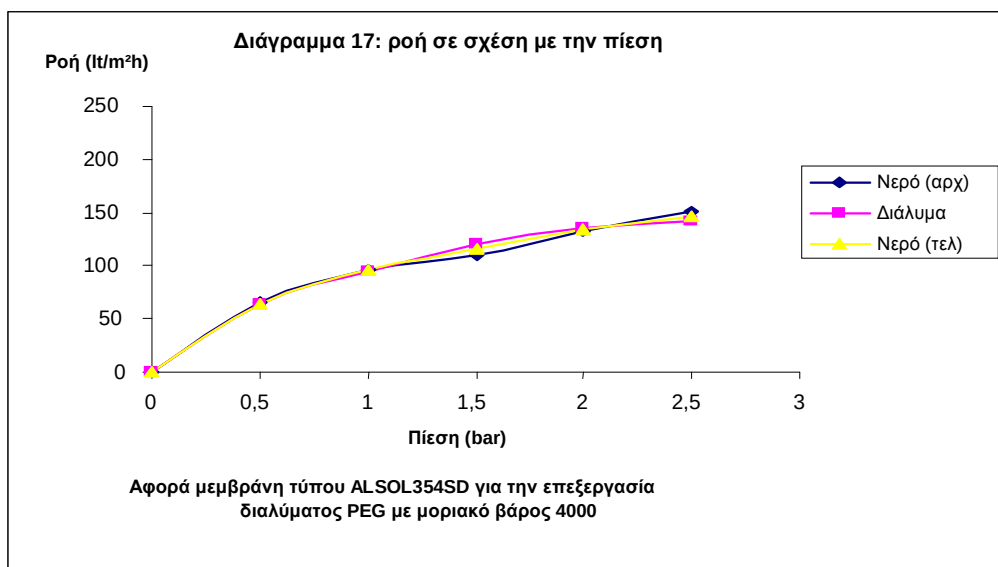
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



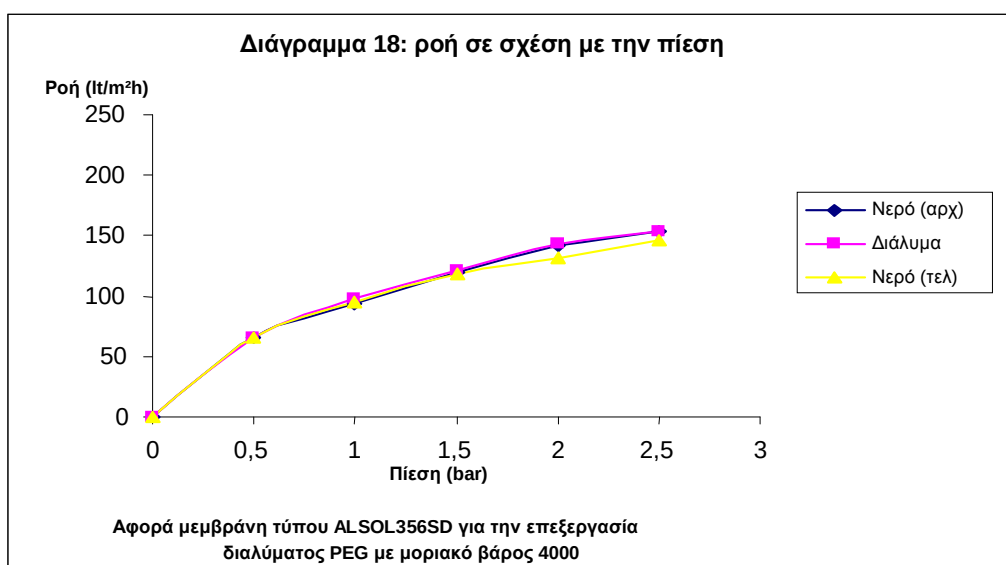
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



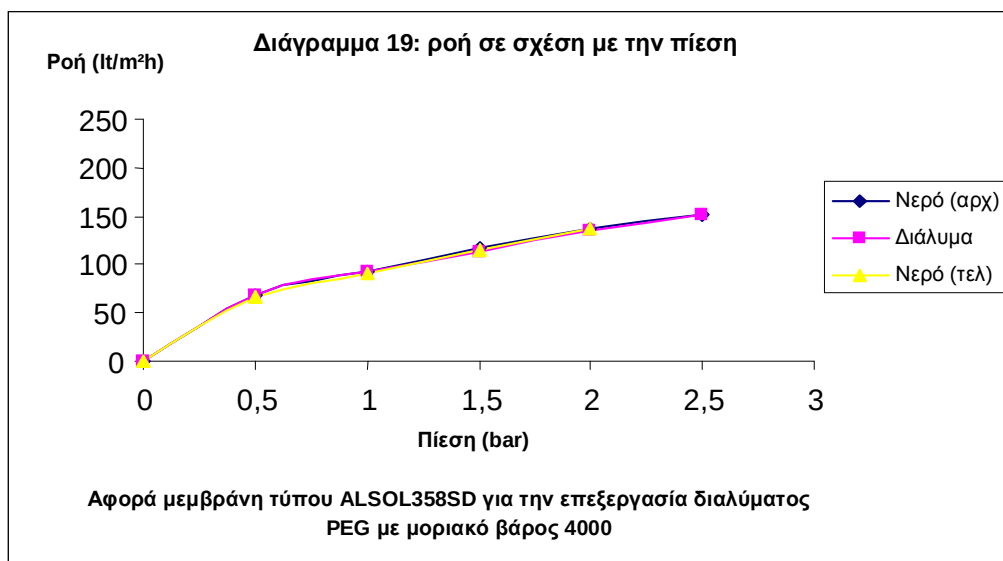
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



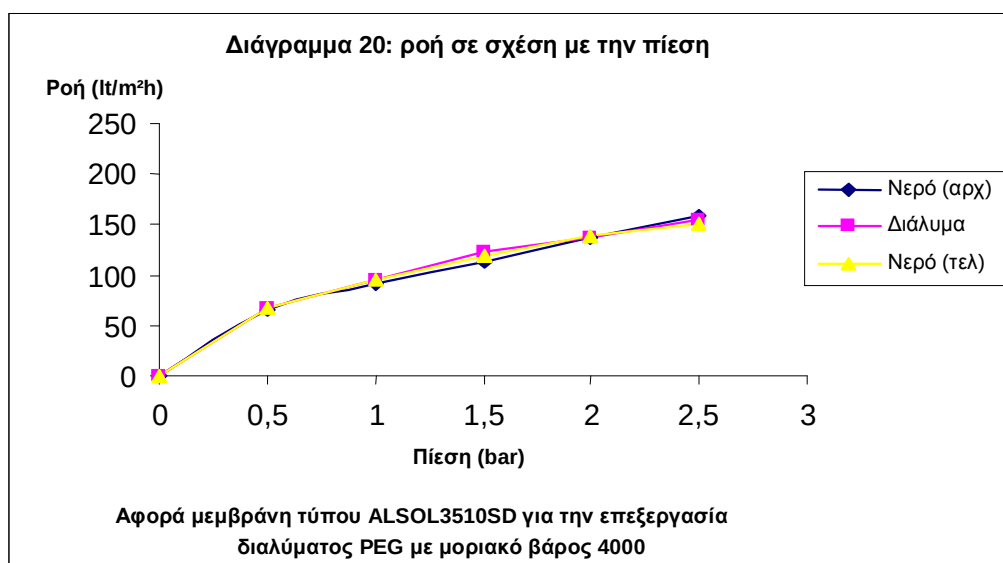
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



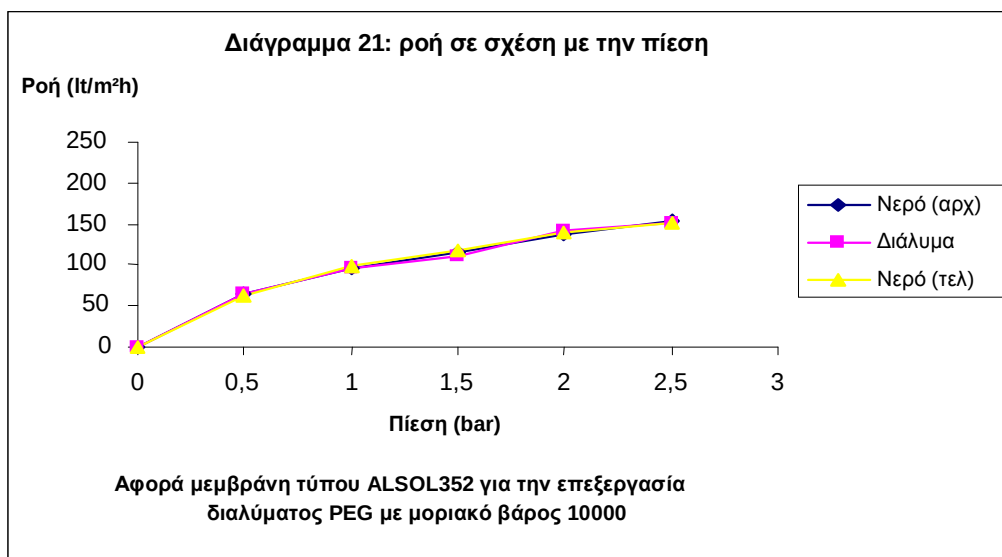
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



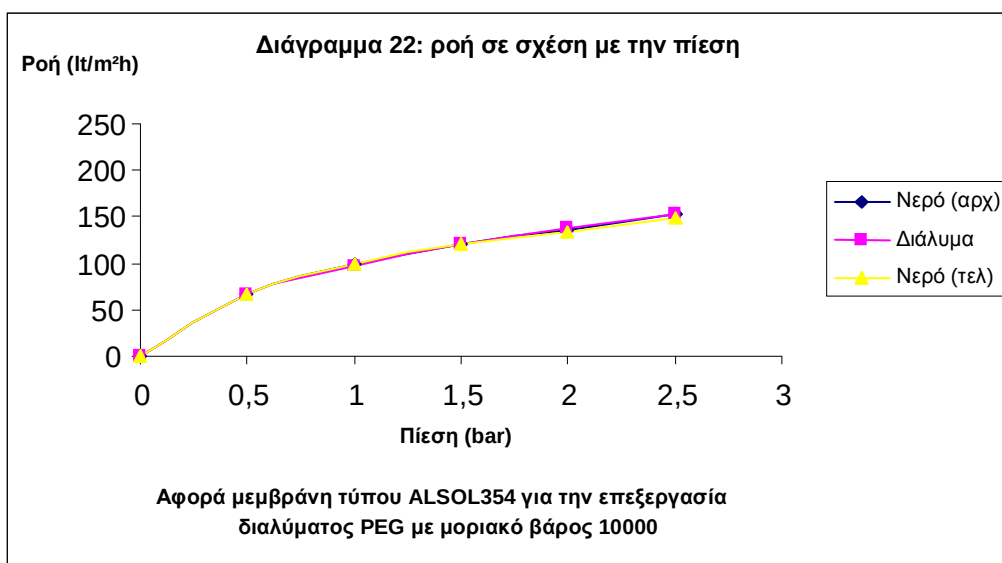
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



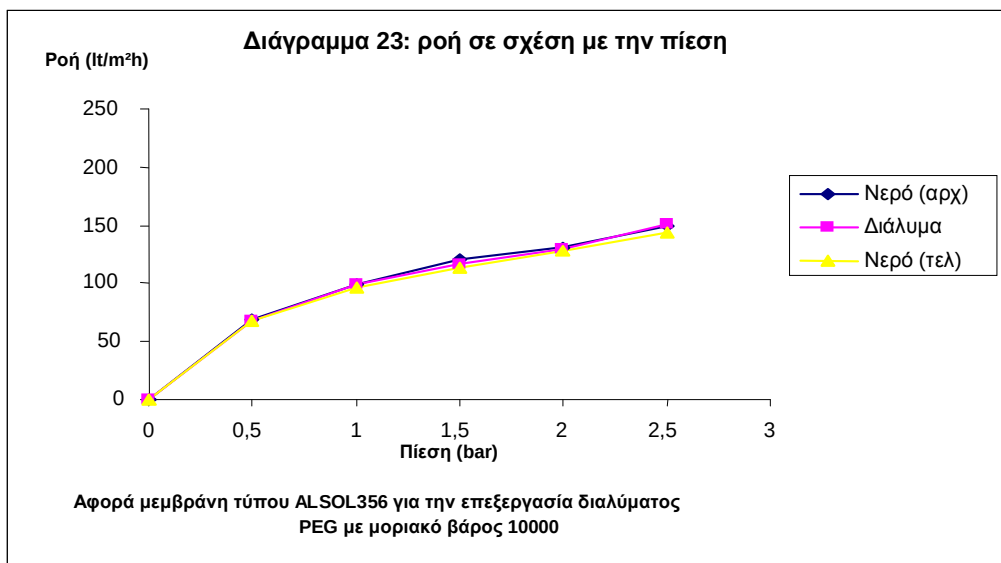
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



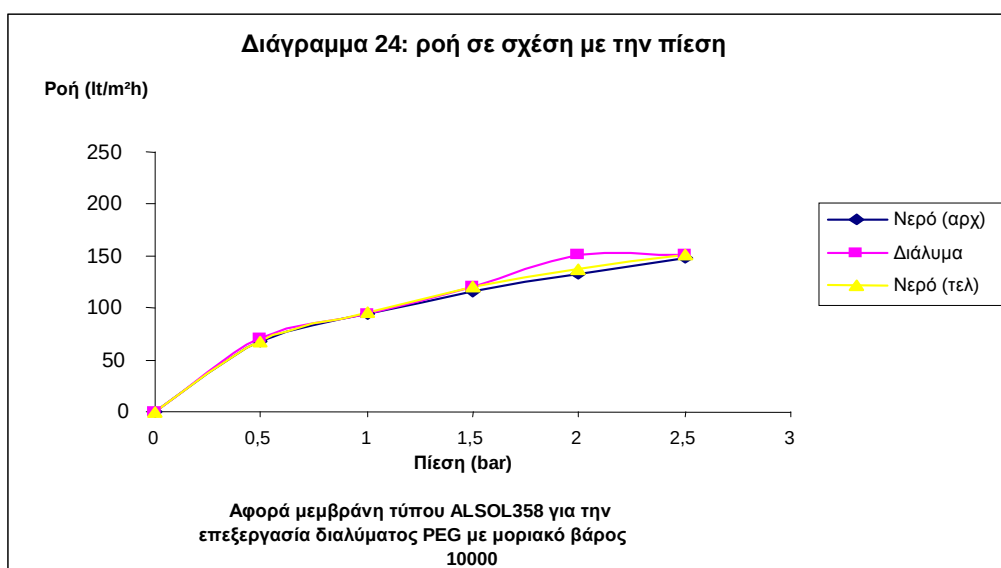
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πύλωσης



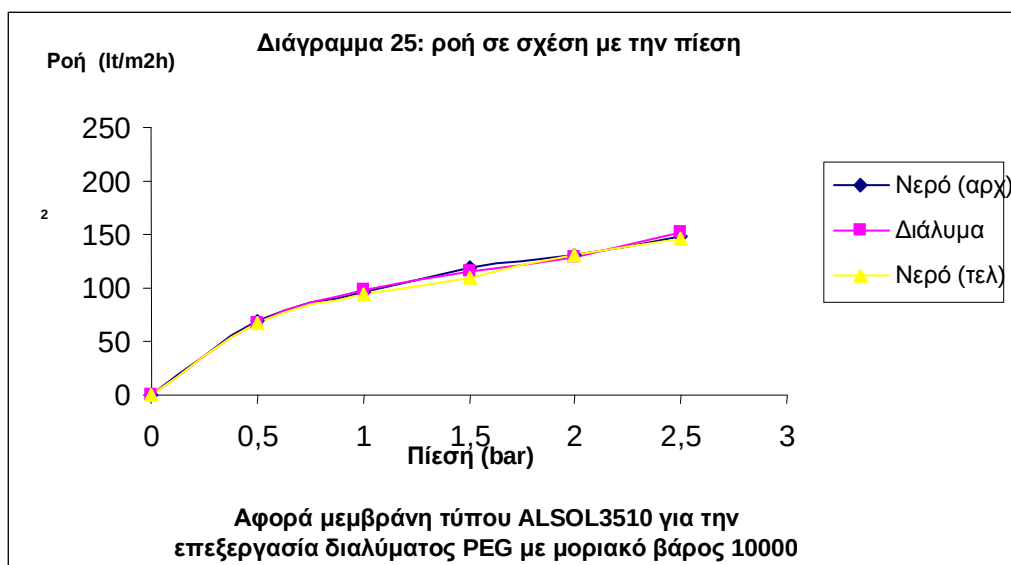
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πύλωσης



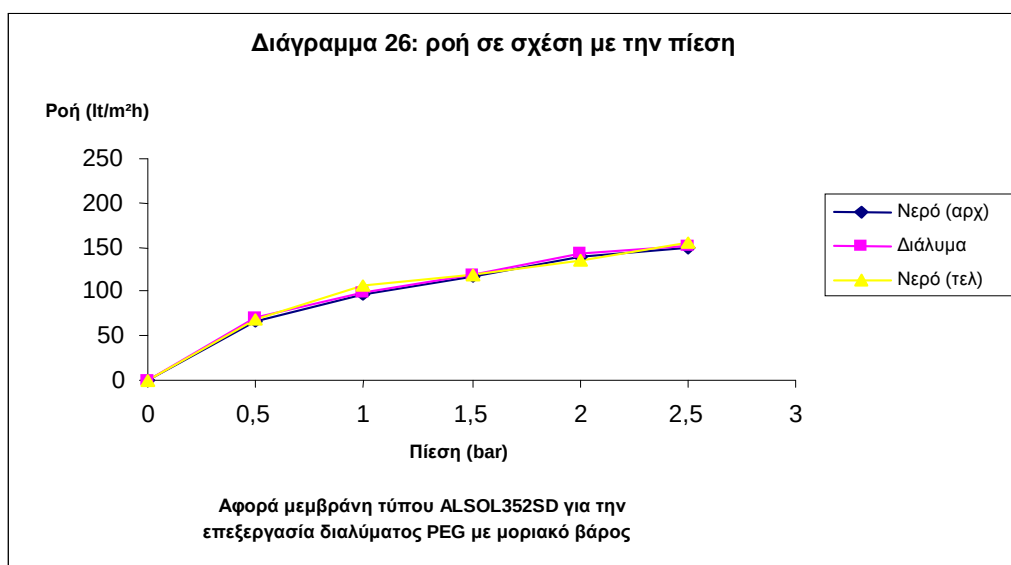
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



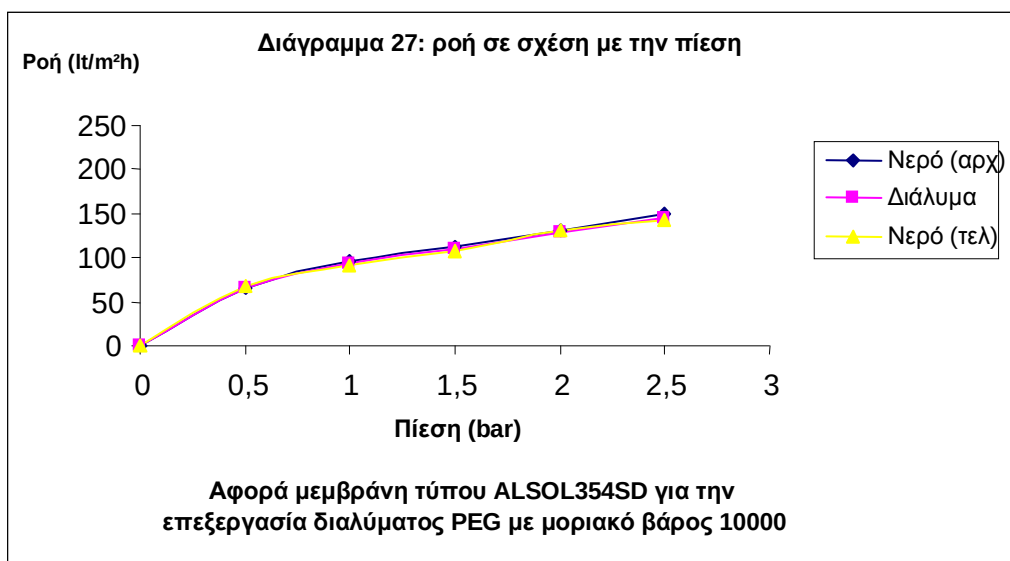
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



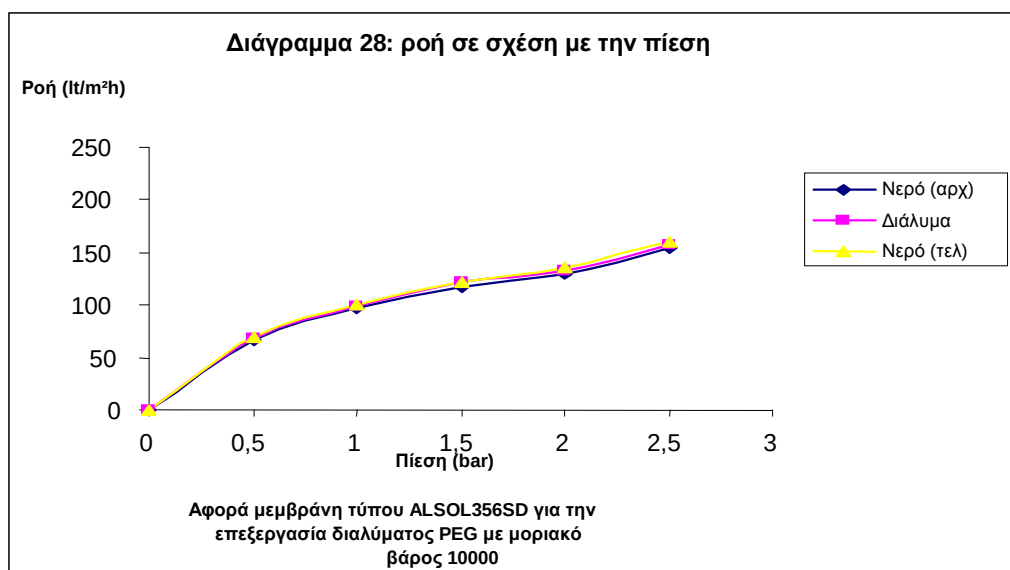
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



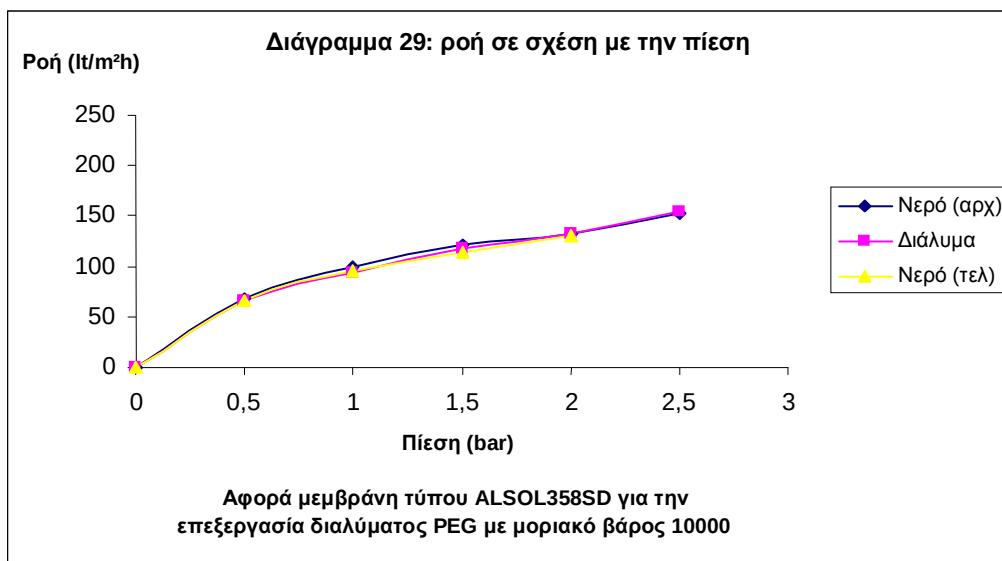
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



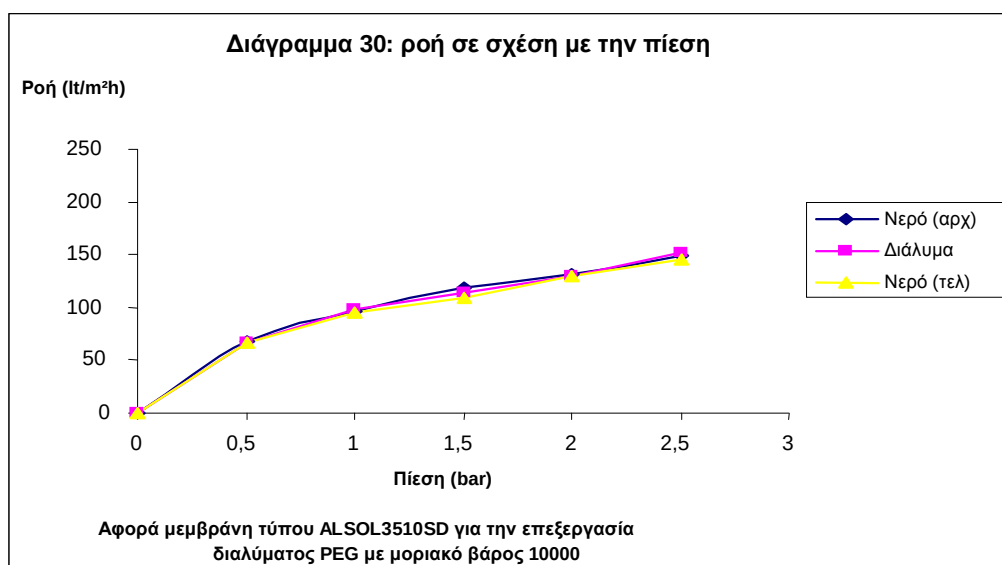
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωση



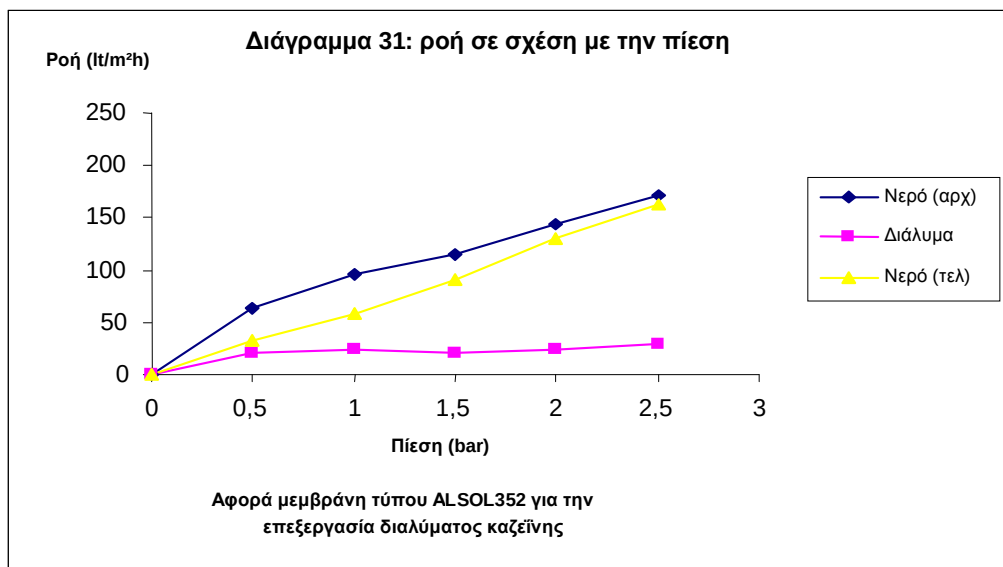
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



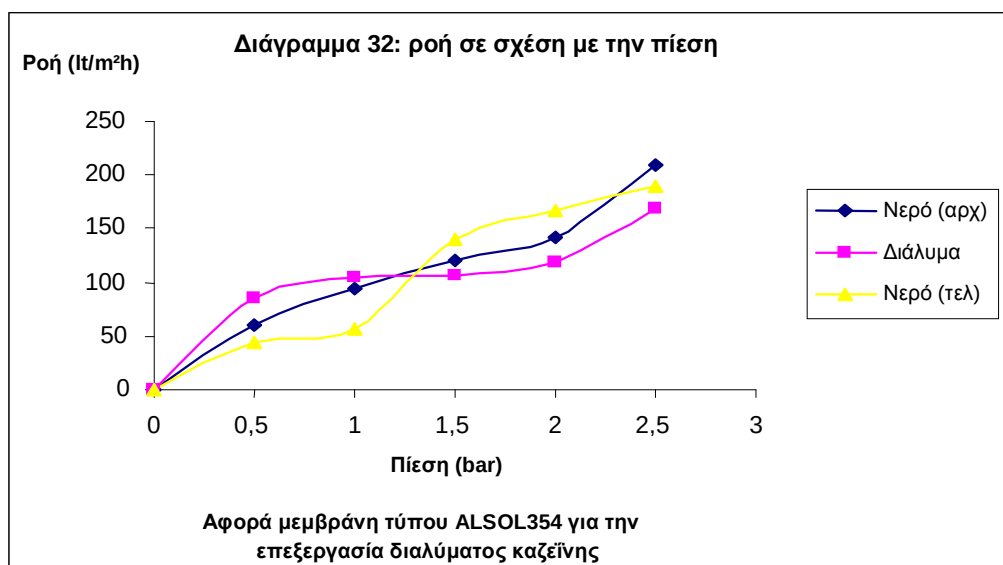
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



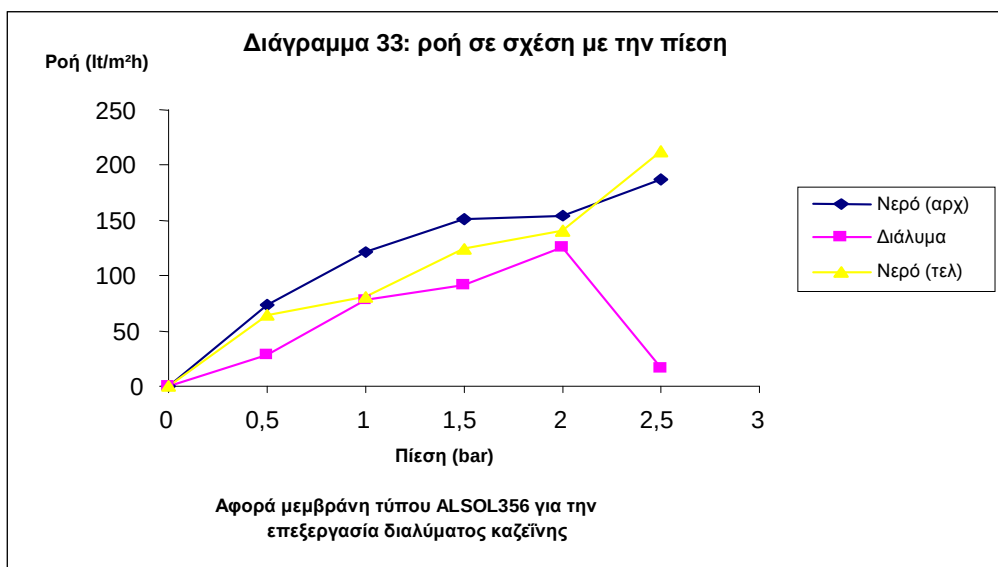
Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης



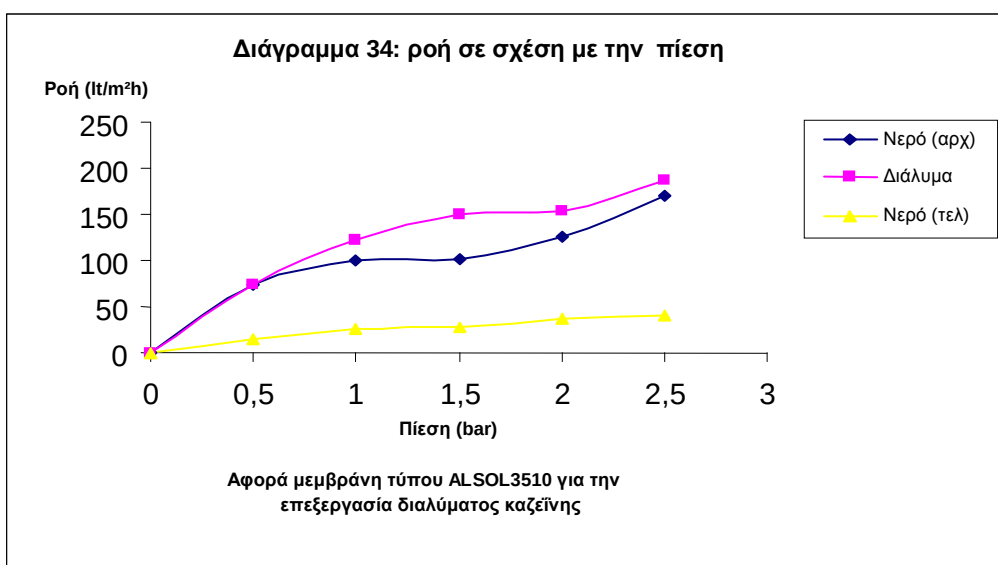
Σ' αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε την ύπαρξη του φαινομένου fouling, εντύπωση όμως μας προκαλεί η πολύ χαμηλή ροή του διαλύματος εξαιτίας του φαινομένου της πύλωσης σε πολύ μεγάλο βαθμό



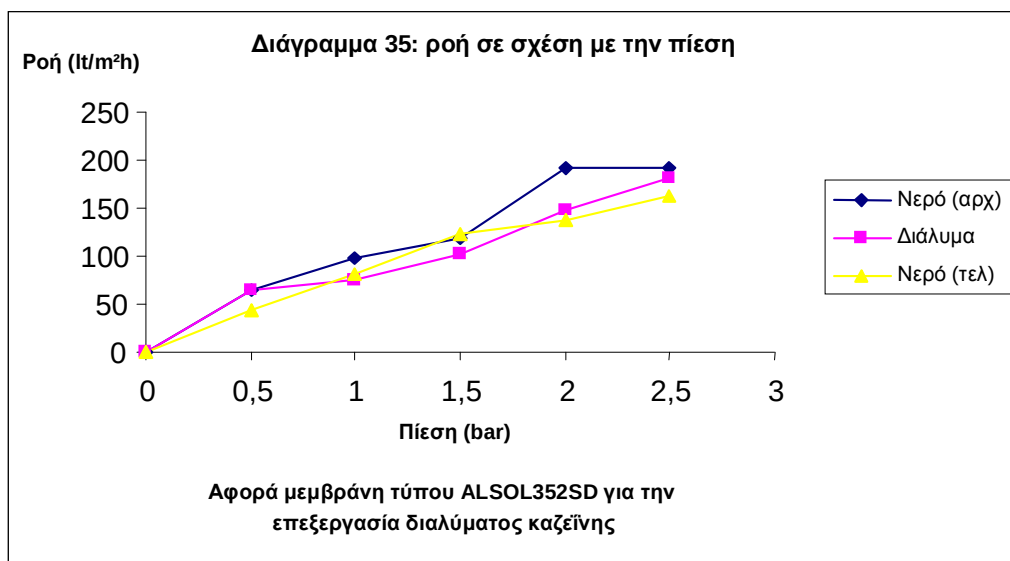
Πιθανότητα πειραματικού σφάλματος



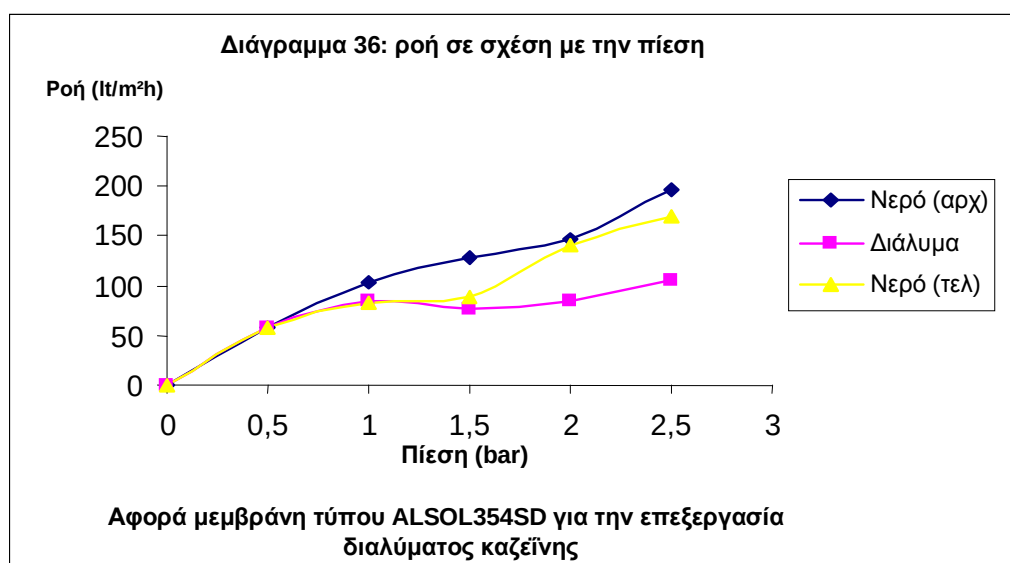
Σ' αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε την ύπαρξη του φαινομένου fouling ενώ η απότομη κλίση (πτώση ροής) του διαλύματος οφείλεται στο φαινόμενο της πόλωσης που για την πίεση >2bar είναι παρά πολύ έντονο



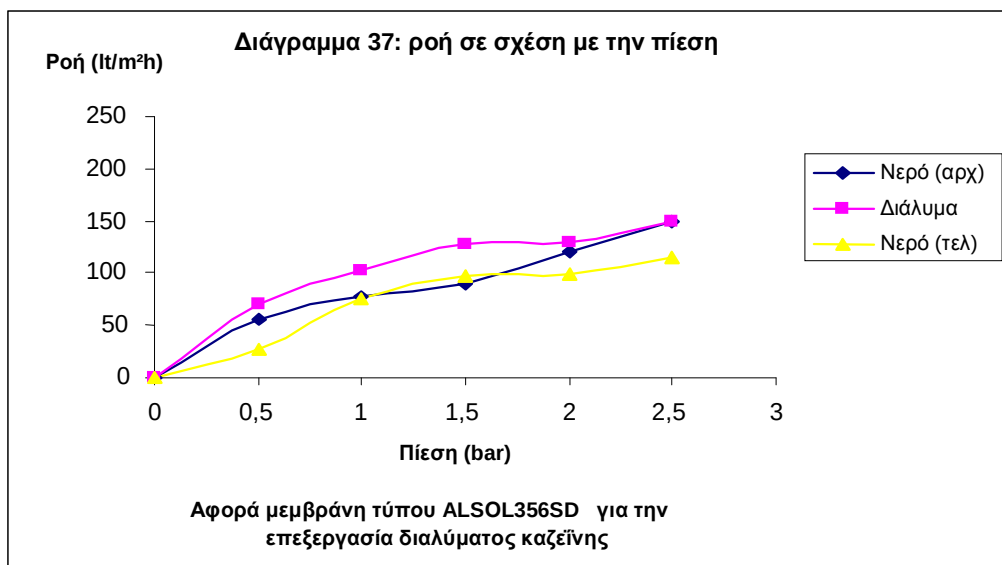
Σ' αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε την μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ των ροών του αρχικού και τελικού νερού που μεταφράζεται με μεγάλη ρύπανση της μεμβράνης εξαιτίας του φαινομένου fouling.



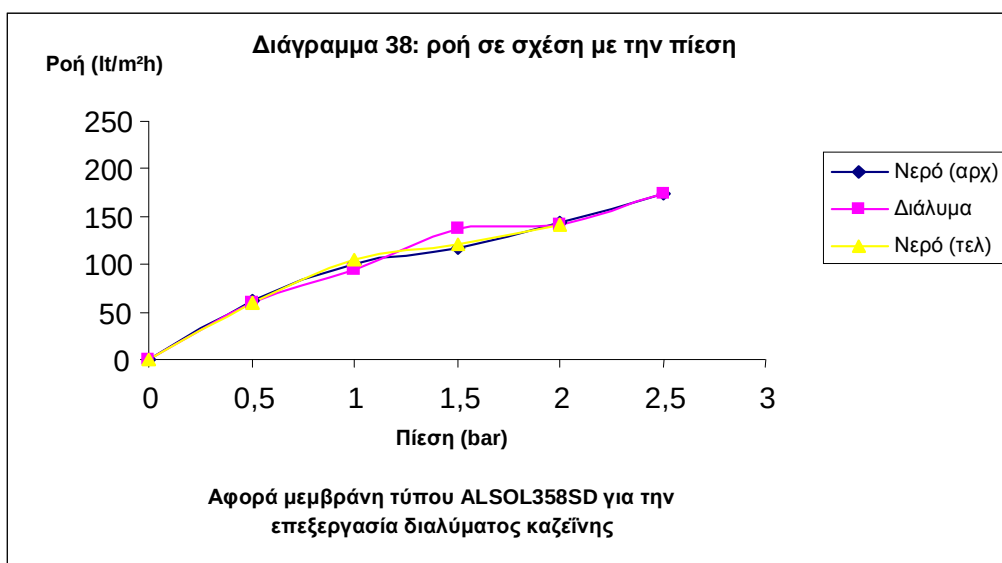
Σ' αυτό το διάγραμμα παρατηρούμε ότι η μεμβράνη έχει ρυπανθεί σε μικρό βαθμό.



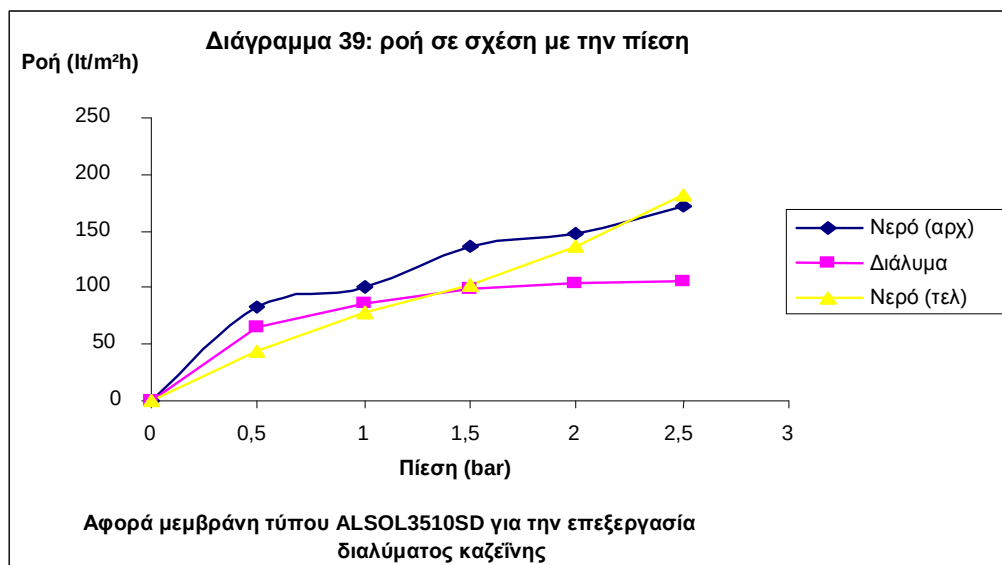
Σ' αυτό το διάγραμμα το φαινόμενο της πόλωσης είναι εμφανέςστατο για τις πιέσεις άνω των 1bar ενώ η μεμβράνη δεν δείχνει σημεία ρύπανσης.



Πιθανότητα πειραματικού σφάλματος



Σ' αυτό το διάγραμμα δεν παρατηρούμε ούτε φαινόμενα fouling αλλά ούτε και φαινόμενα πόλωσης

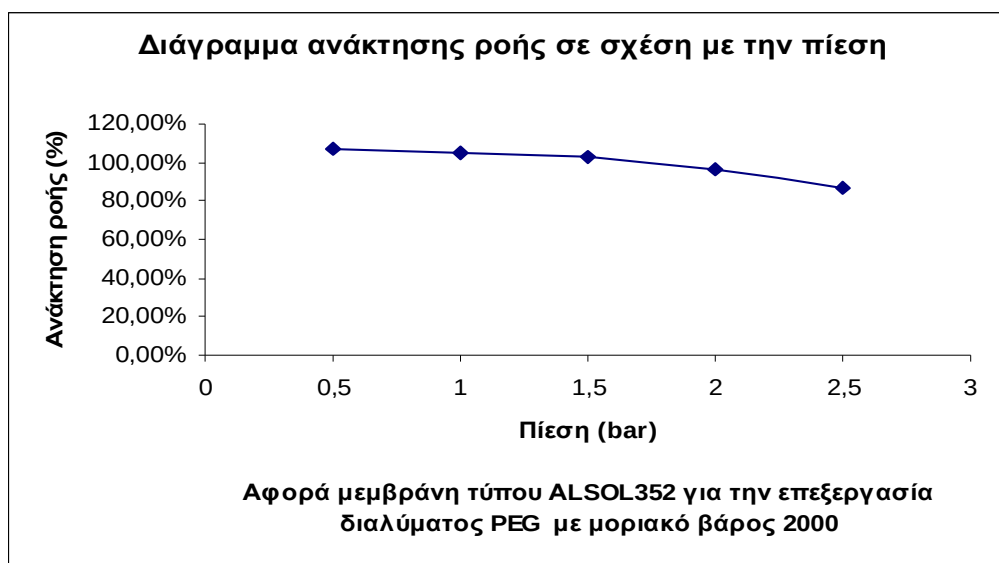


Σ' αυτό το διάγραμμα η μεμβράνη μας έχει ρυπανθεί σε σημαντικό βαθμό ενώ το φαινόμενο της πόλωσης αυξάνει όσο αυξάνει και η πίεση.

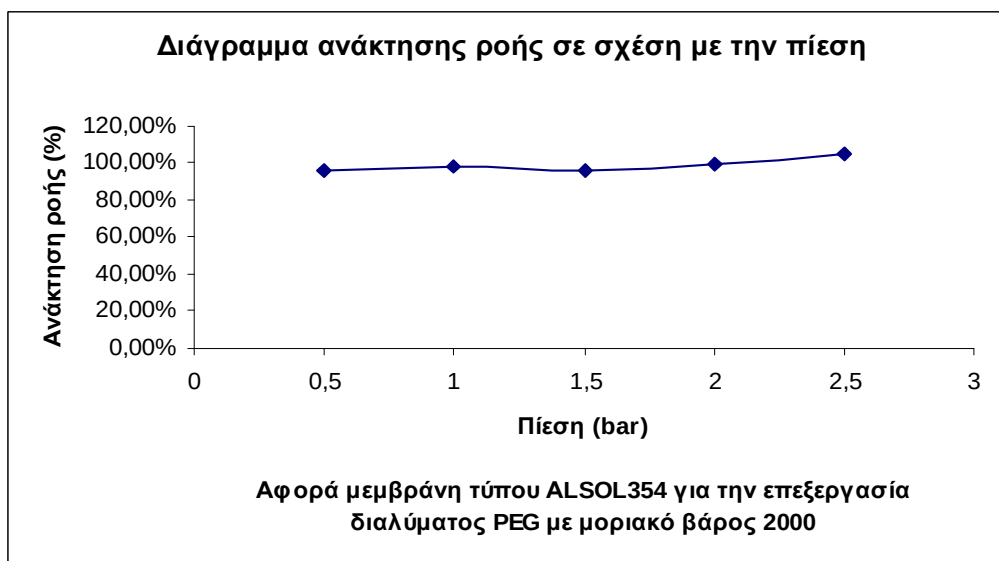
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΡΟΗΣ

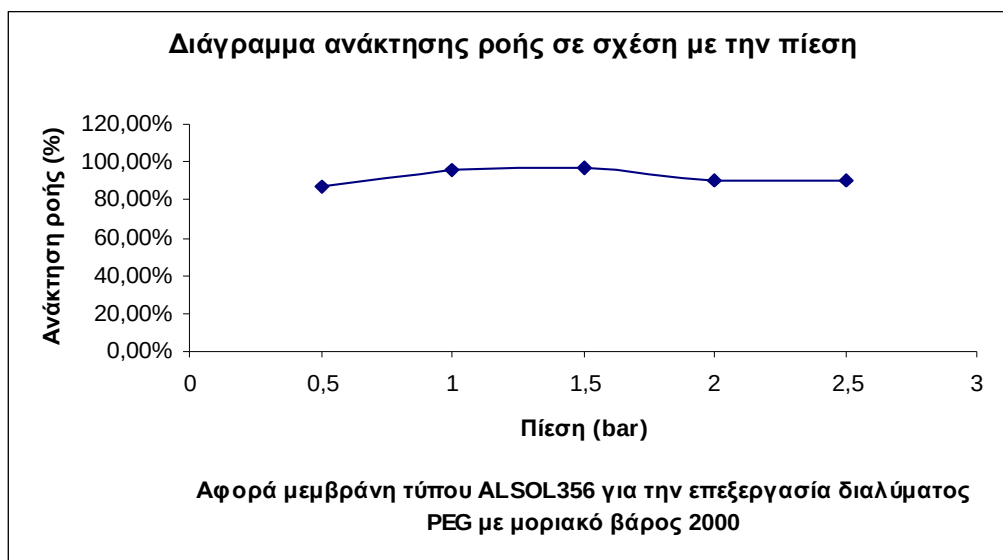
1^ο Διάγραμμα



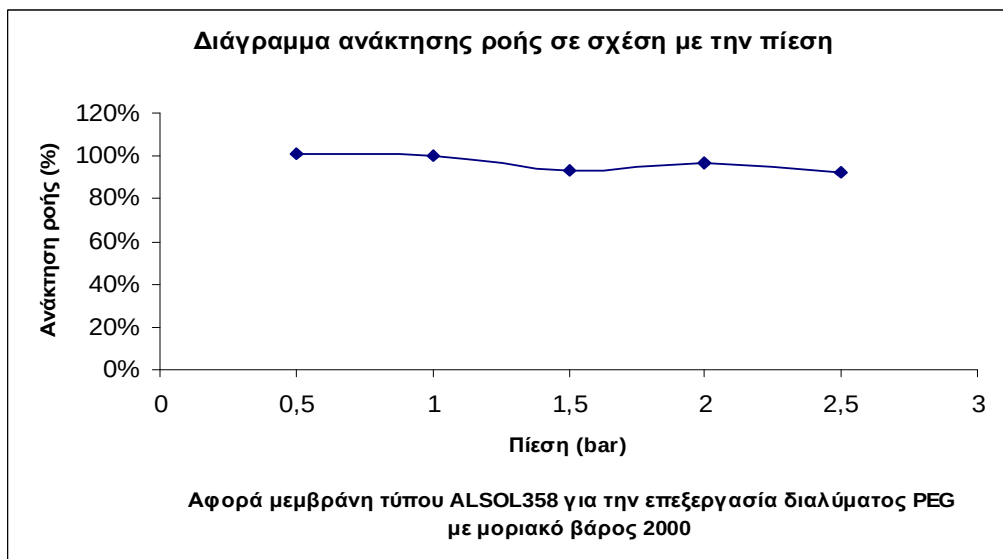
2^ο Διάγραμμα



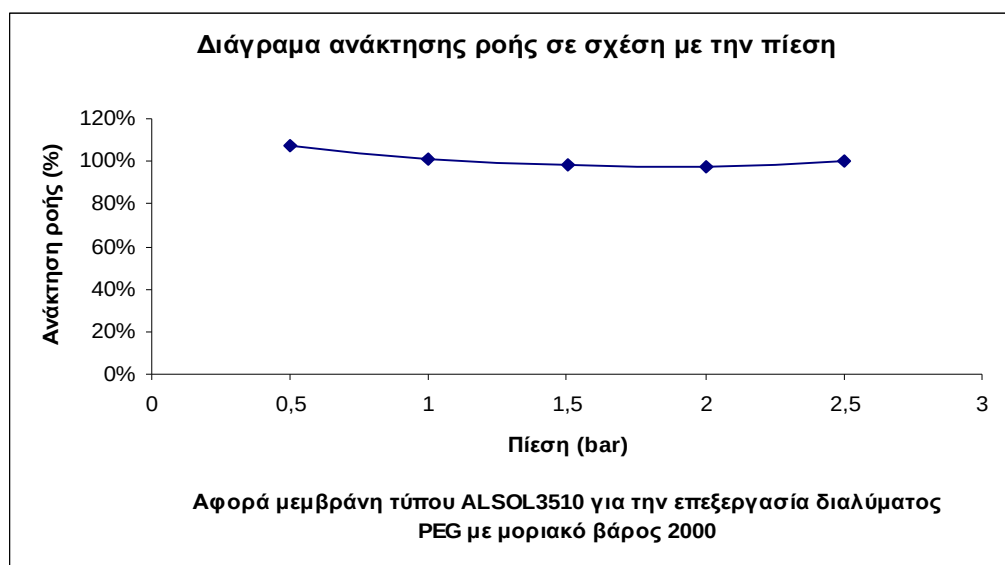
3^ο Διάγραμμα



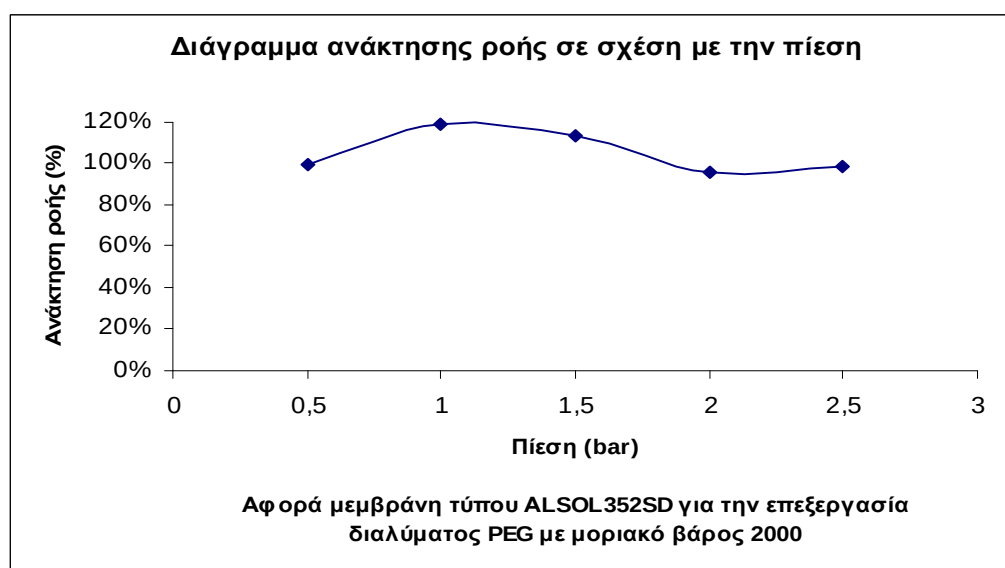
4^ο Διάγραμμα



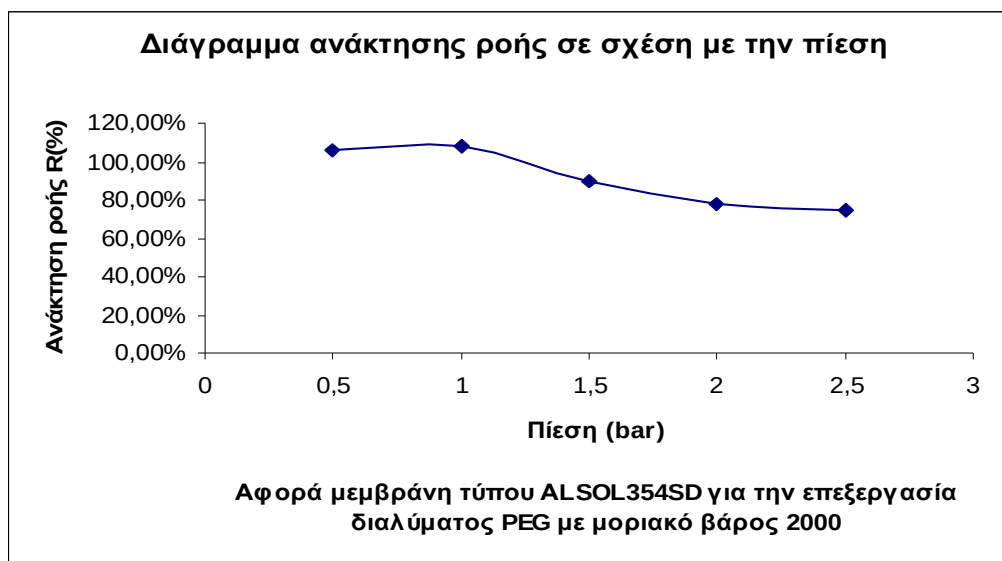
4^ο Διάγραμμα



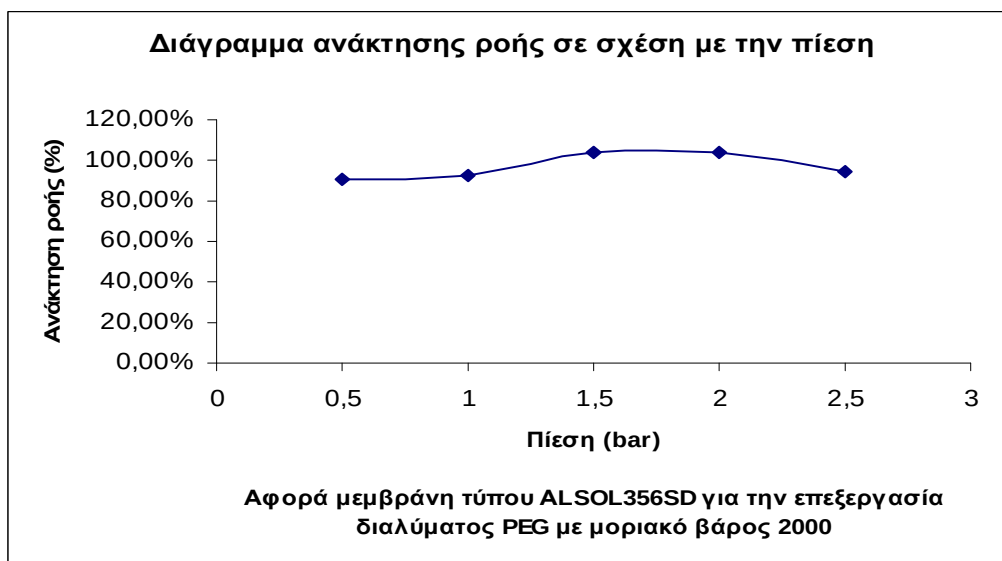
5^ο Διάγραμμα



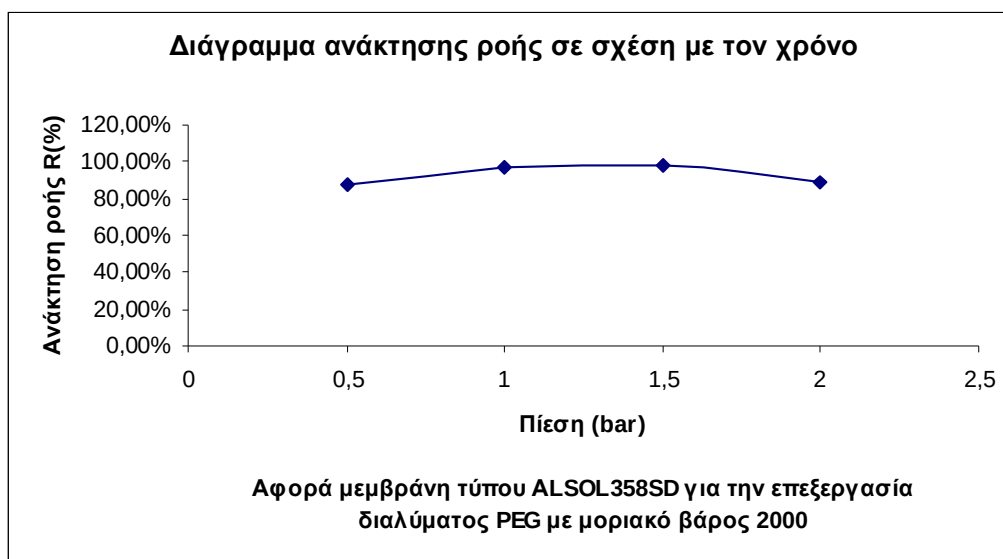
6^ο Διάγραμμα



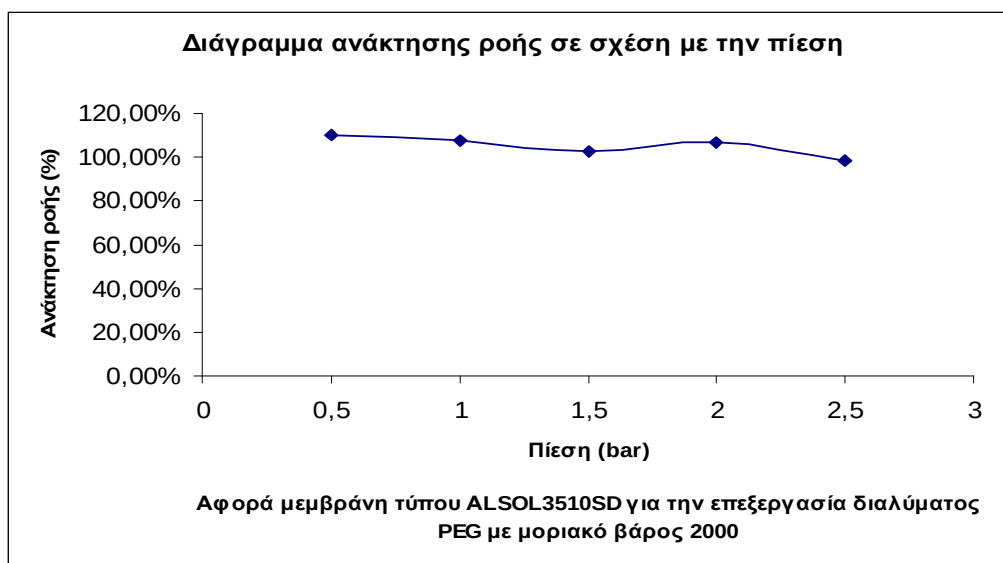
7^ο Διάγραμμα



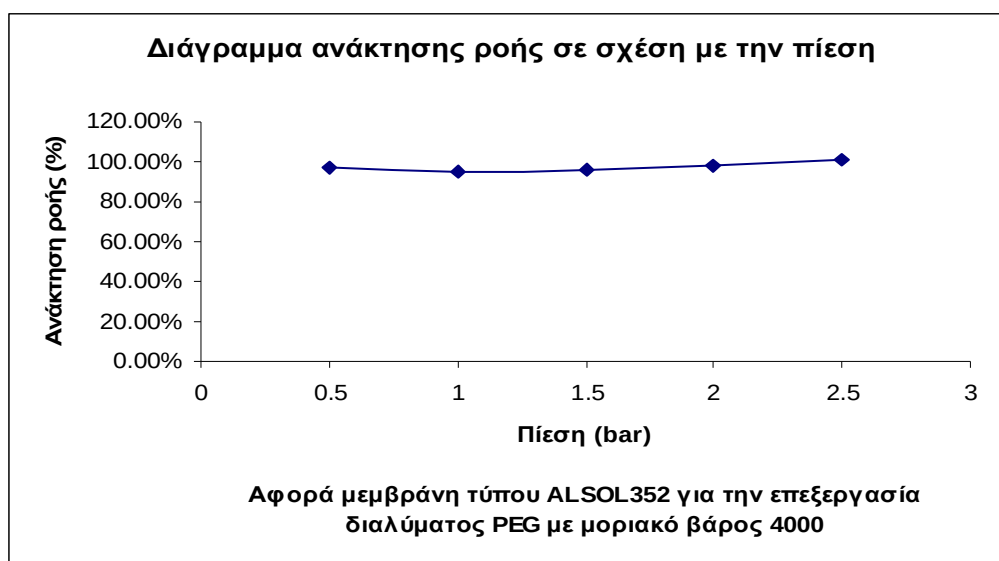
8^ο Διάγραμμα



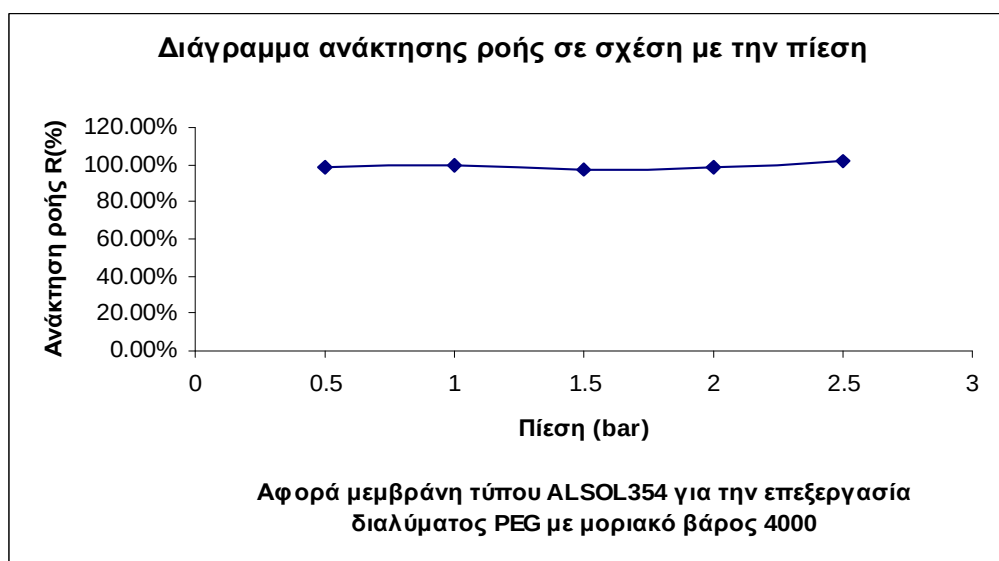
9^ο Διάγραμμα



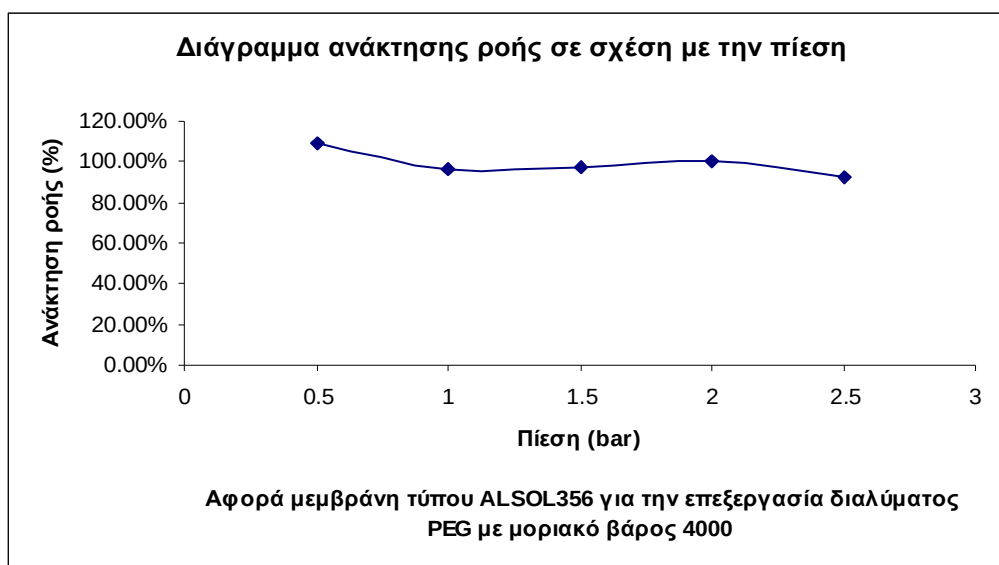
10^ο Διάγραμμα



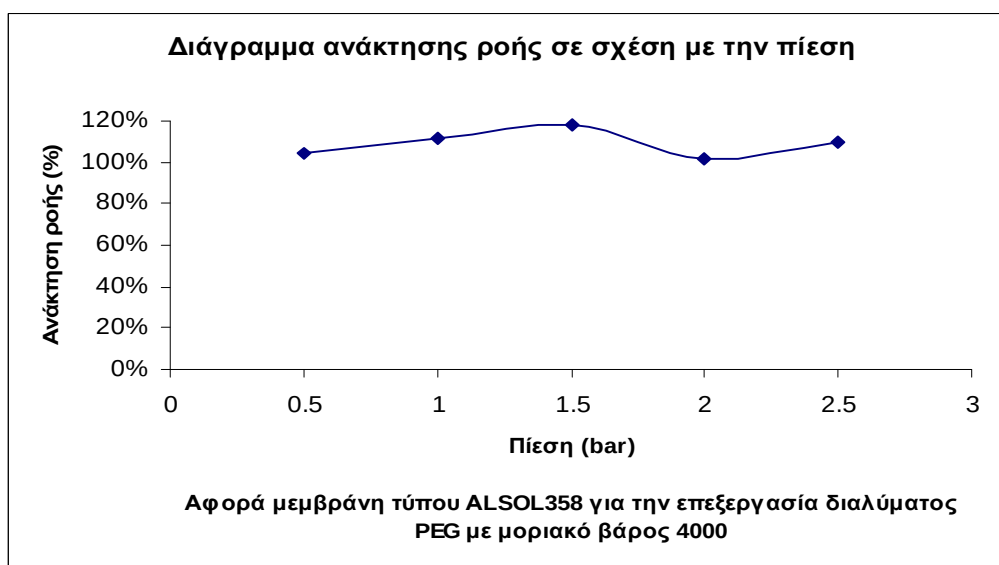
11^ο Διάγραμμα



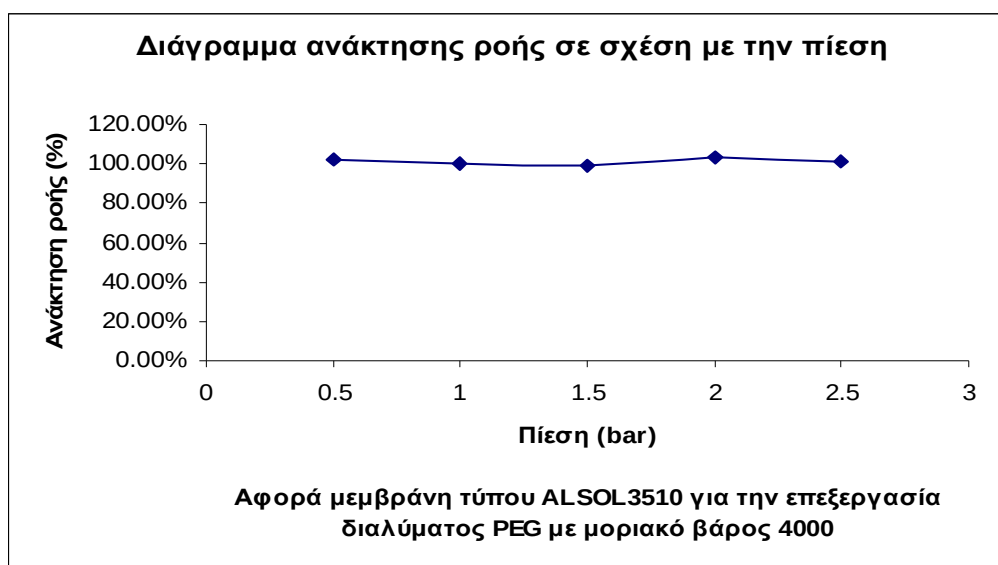
12^ο Διάγραμμα



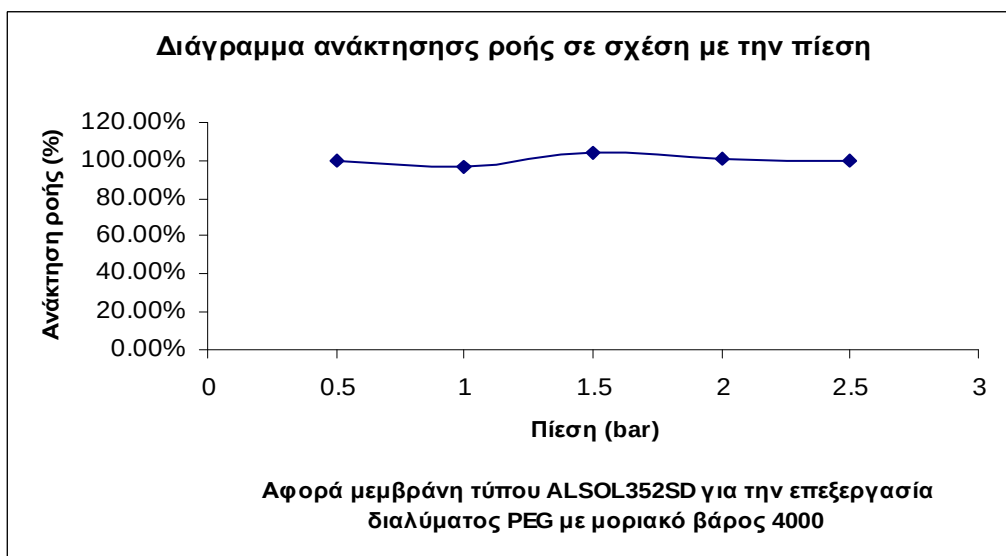
13^ο Διάγραμμα



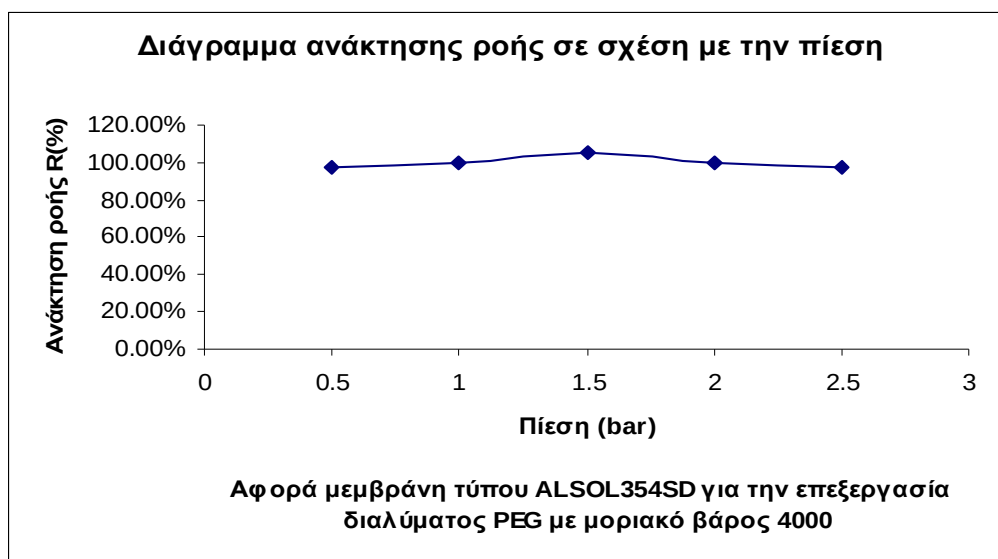
14° Διάγραμμα



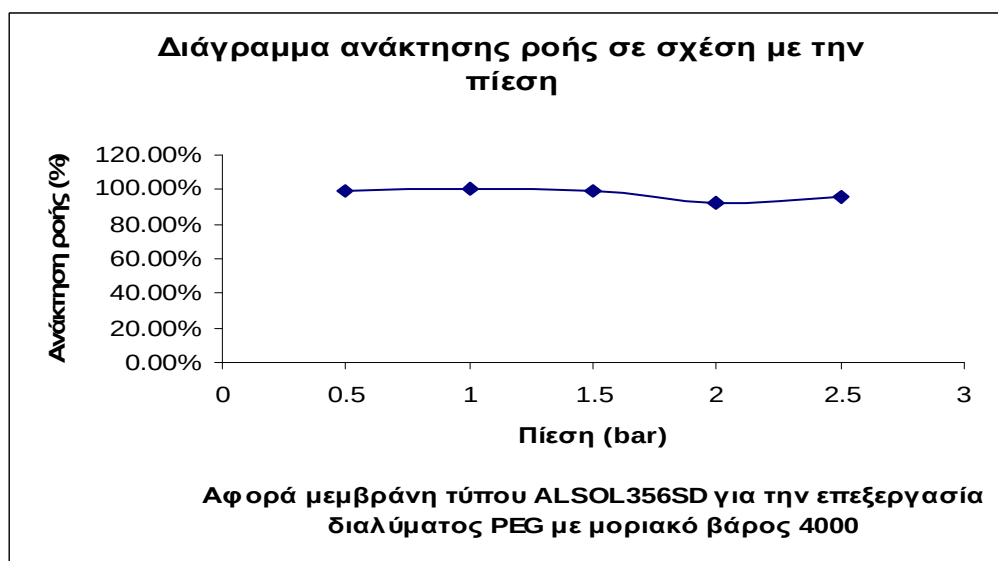
15° Διάγραμμα



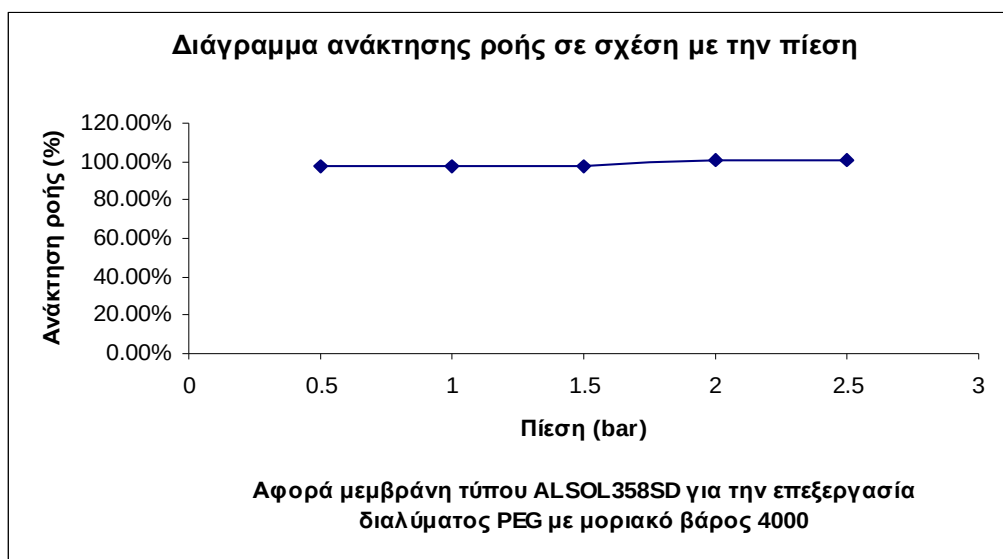
16° Διάγραμμα



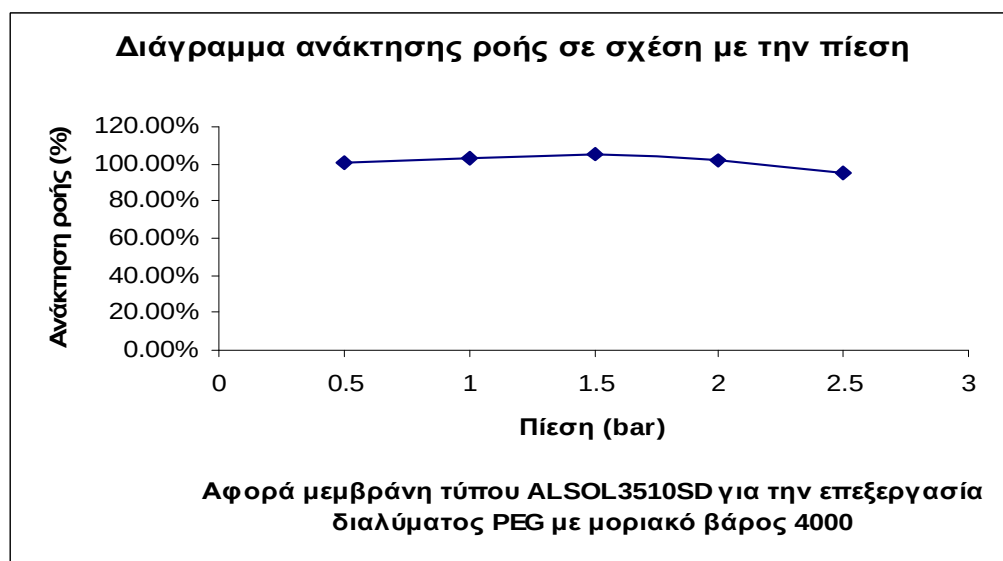
17° Διάγραμμα



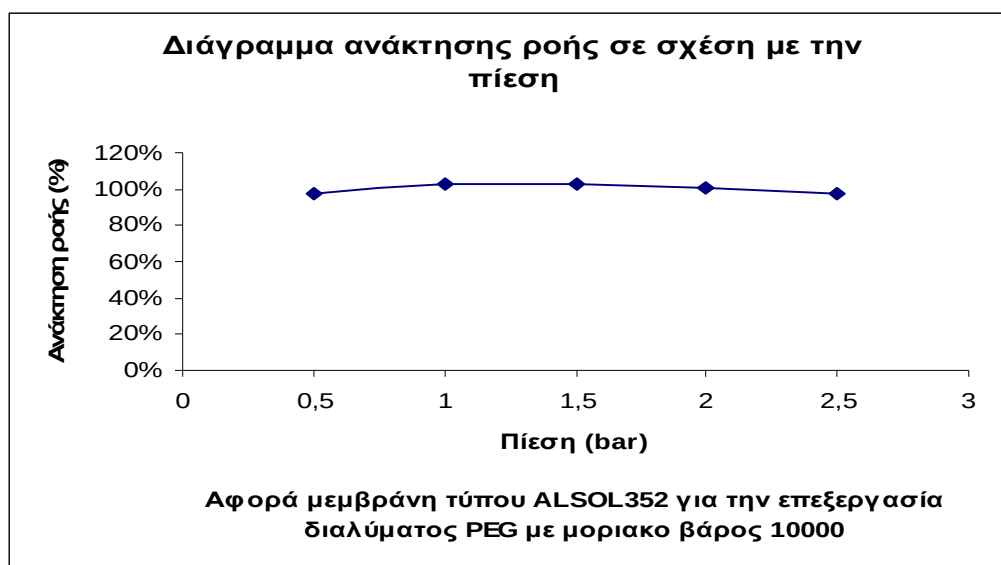
18° Διάγραμμα



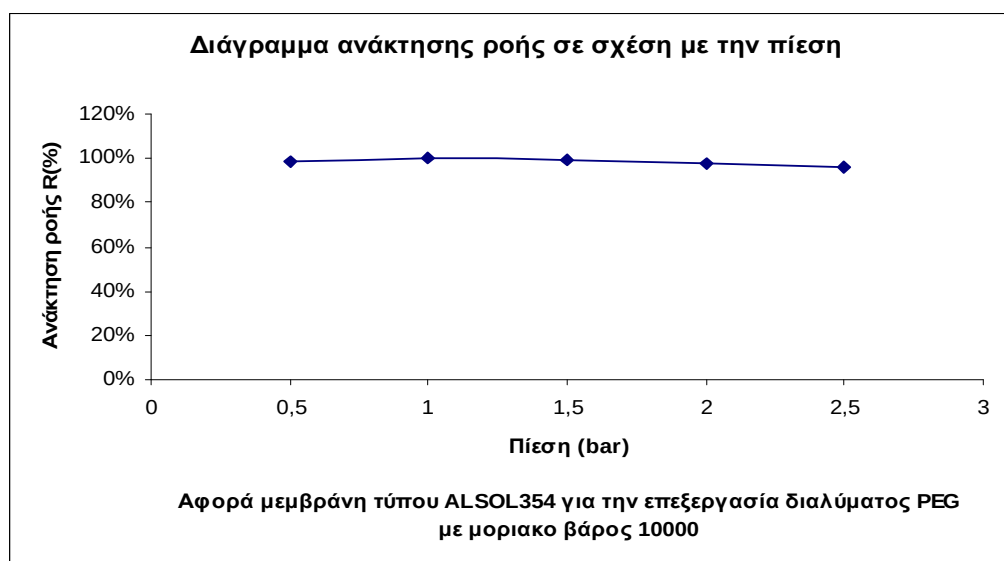
19° Διάγραμμα



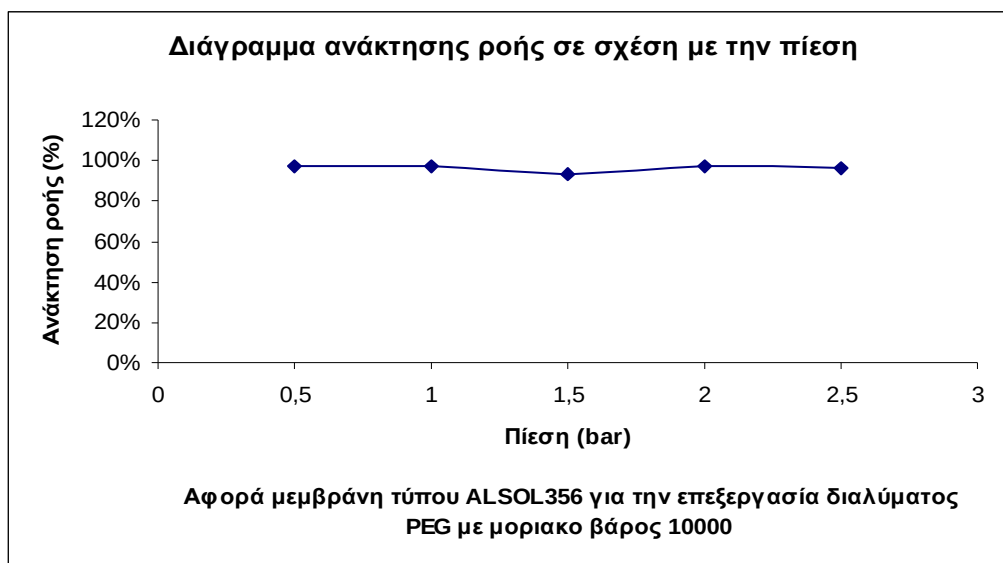
20° Διάγραμμα



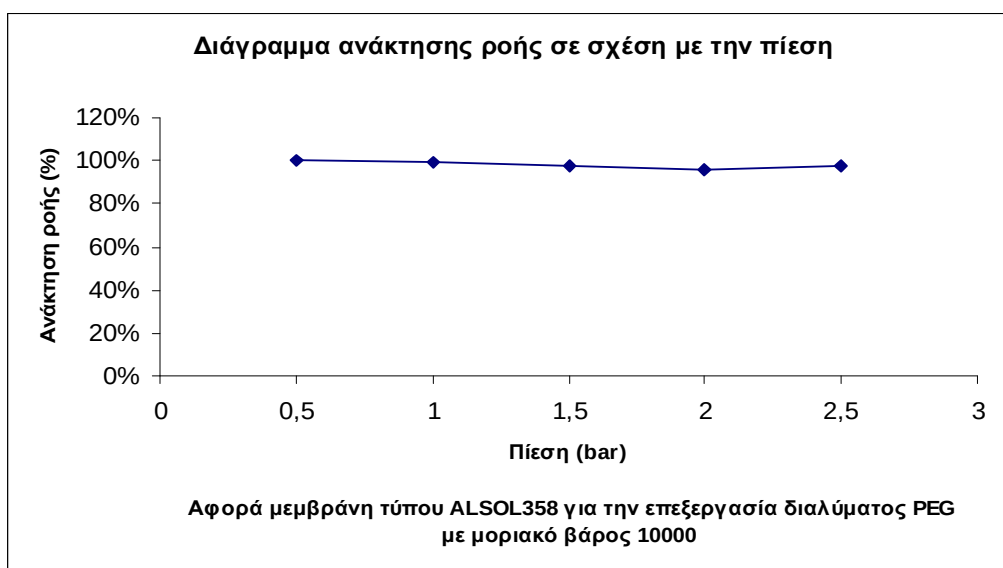
21° Διάγραμμα



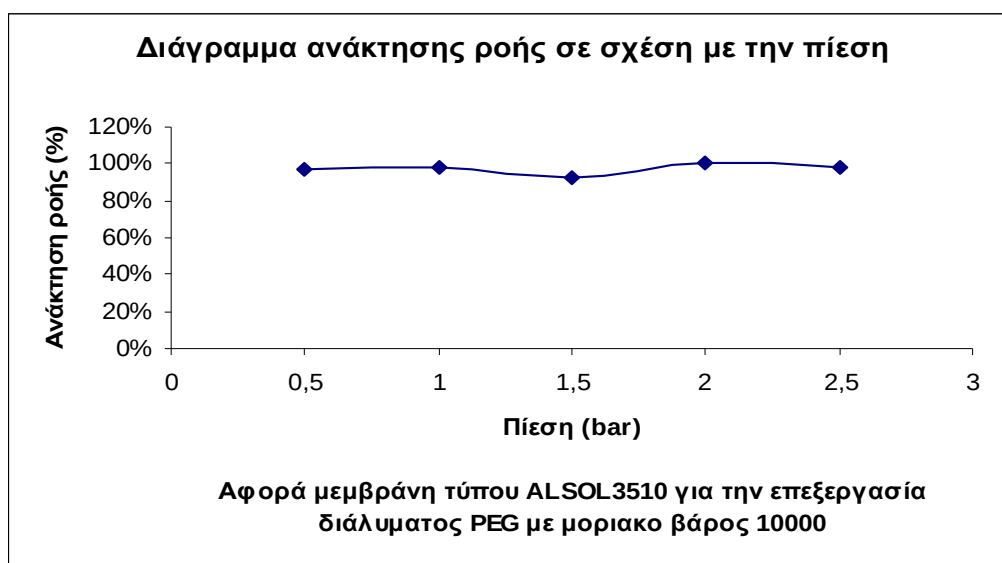
22° Διάγραμμα



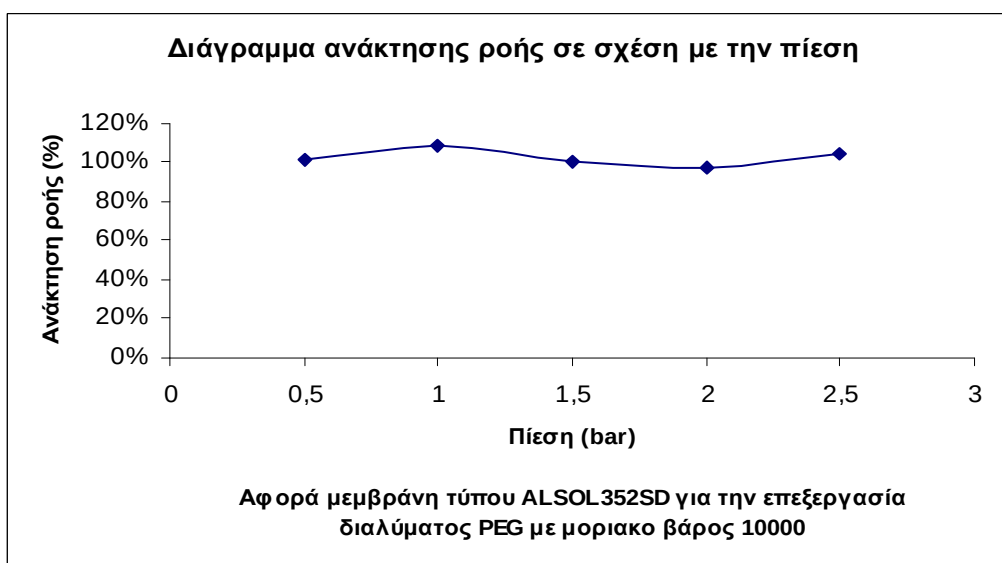
23° Διάγραμμα



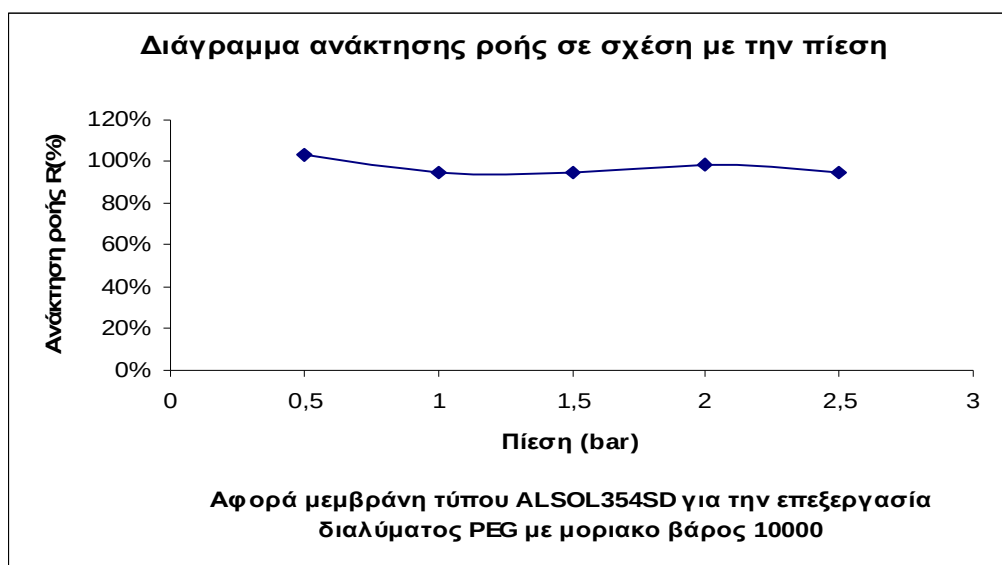
24° Διάγραμμα



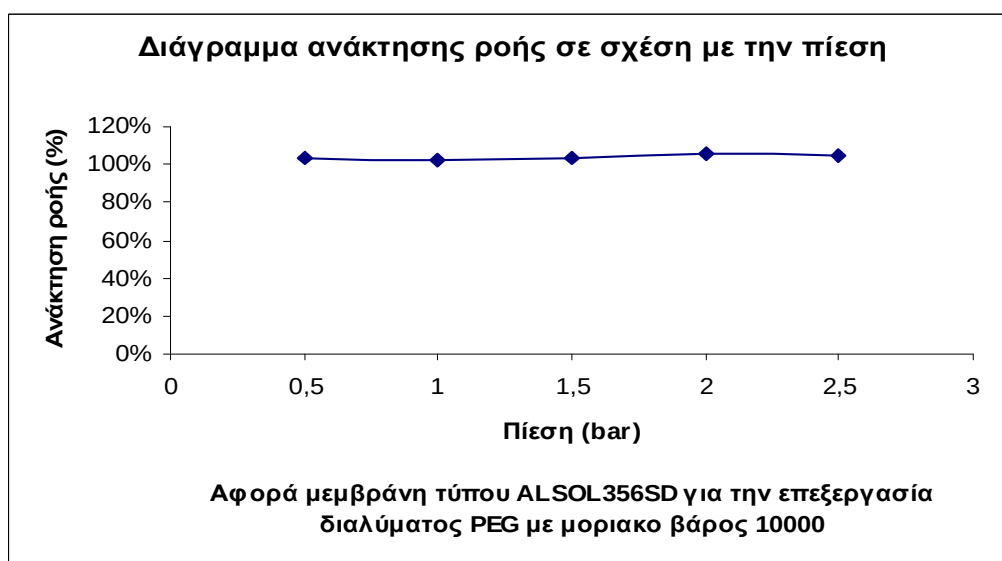
25° Διάγραμμα



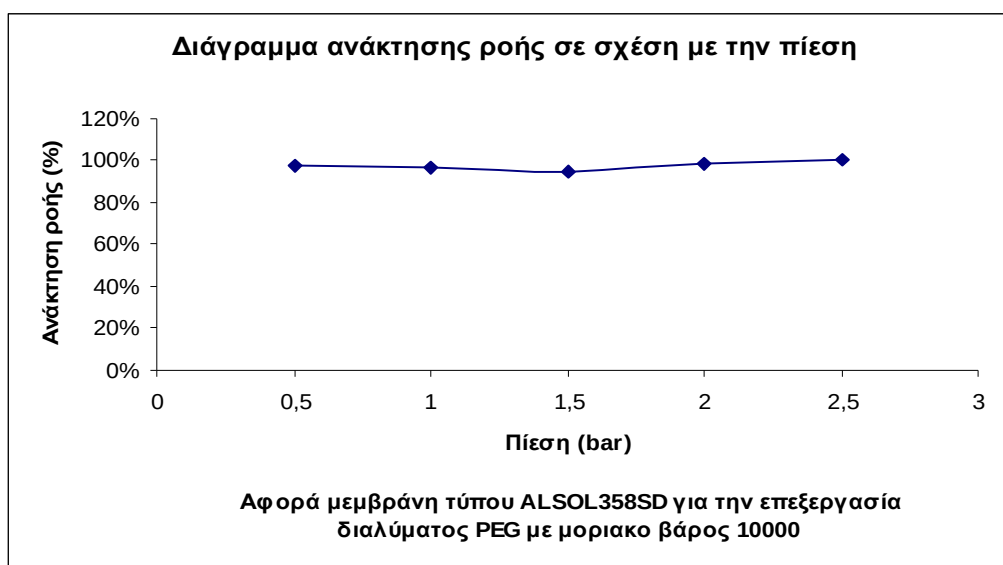
26° Διάγραμμα



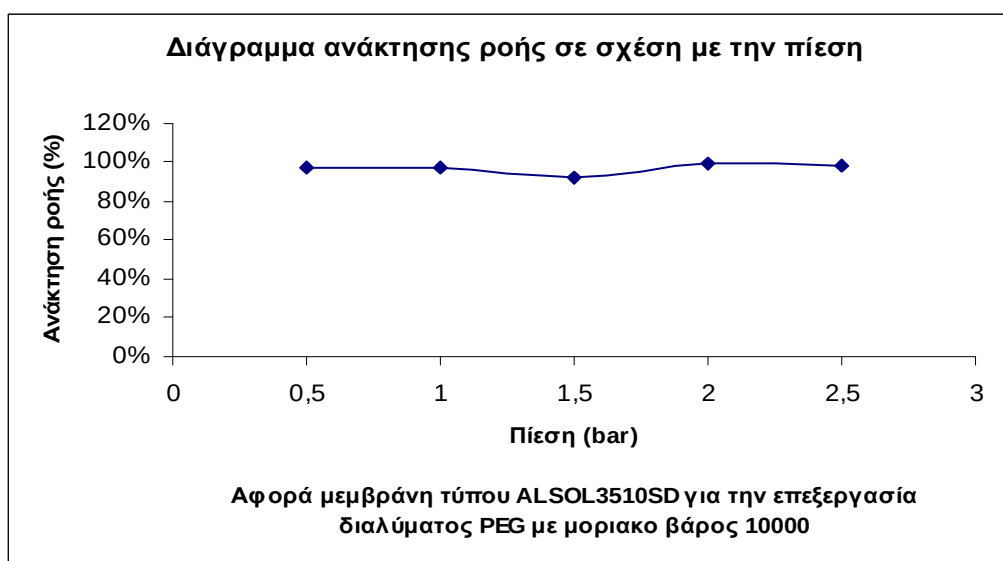
27° Διάγραμμα



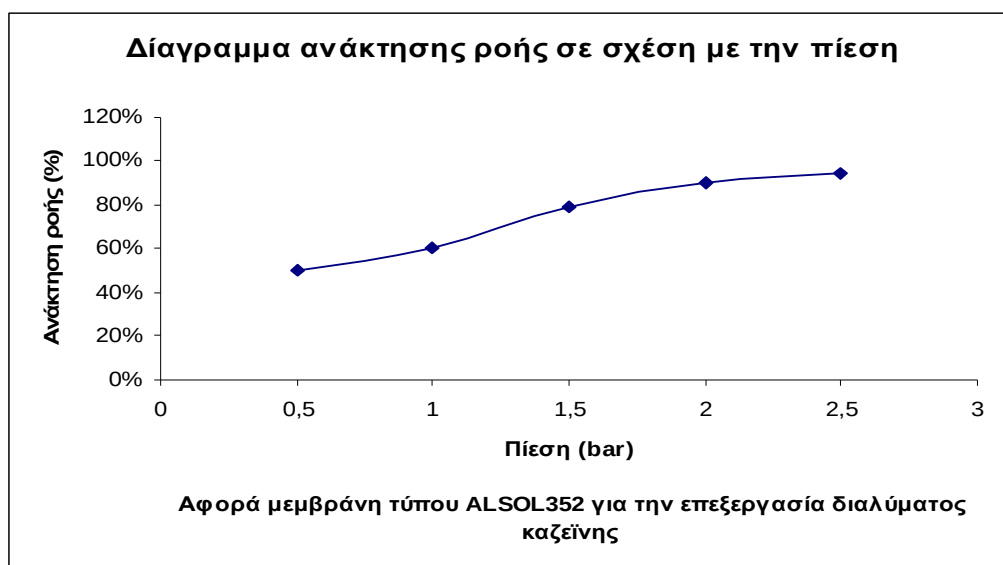
28° Διάγραμμα



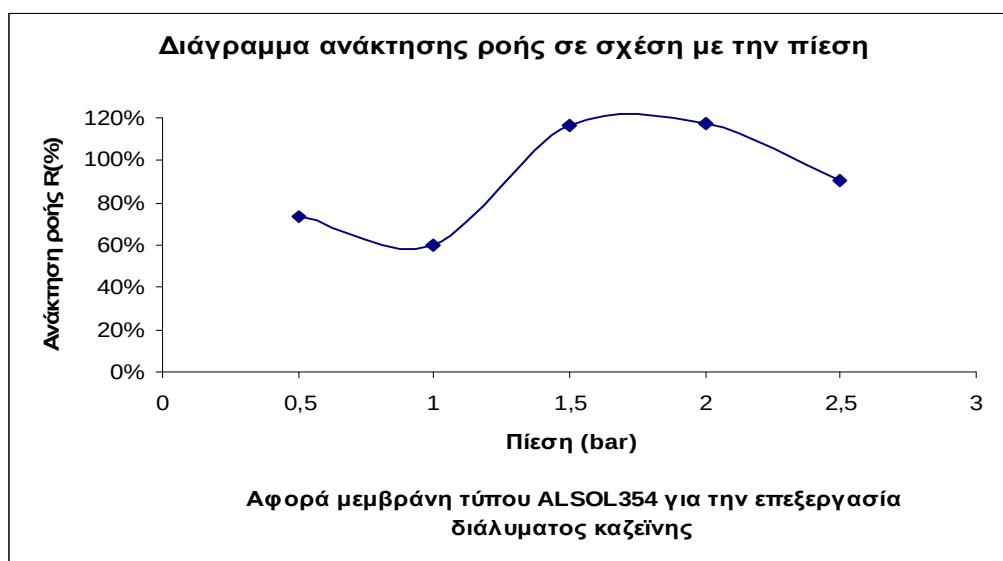
29° Διάγραμμα



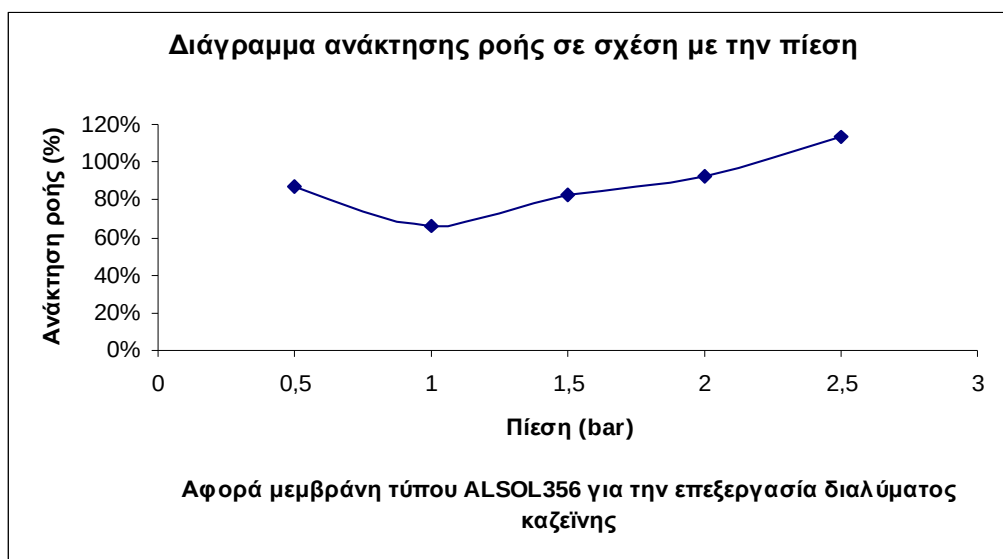
30° Διάγραμμα



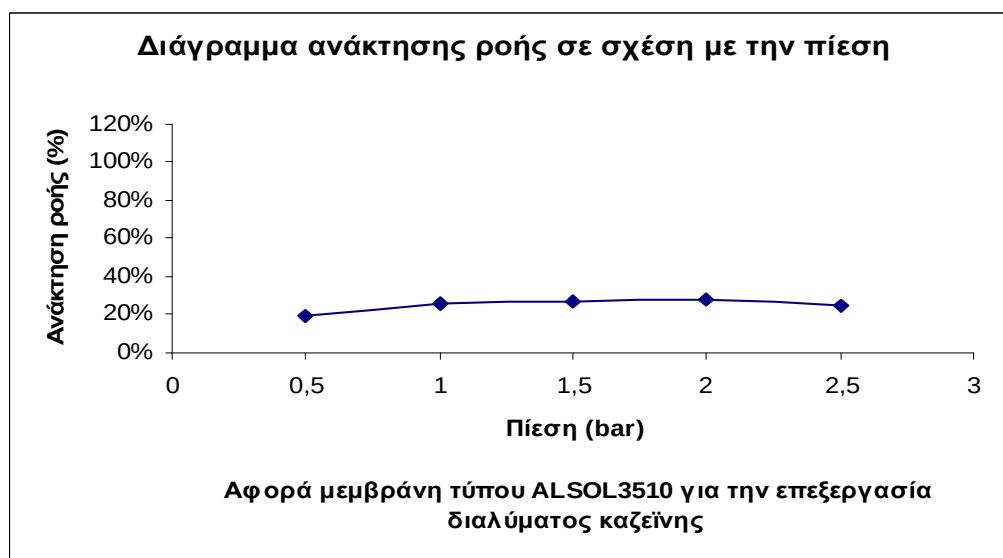
31° Διάγραμμα



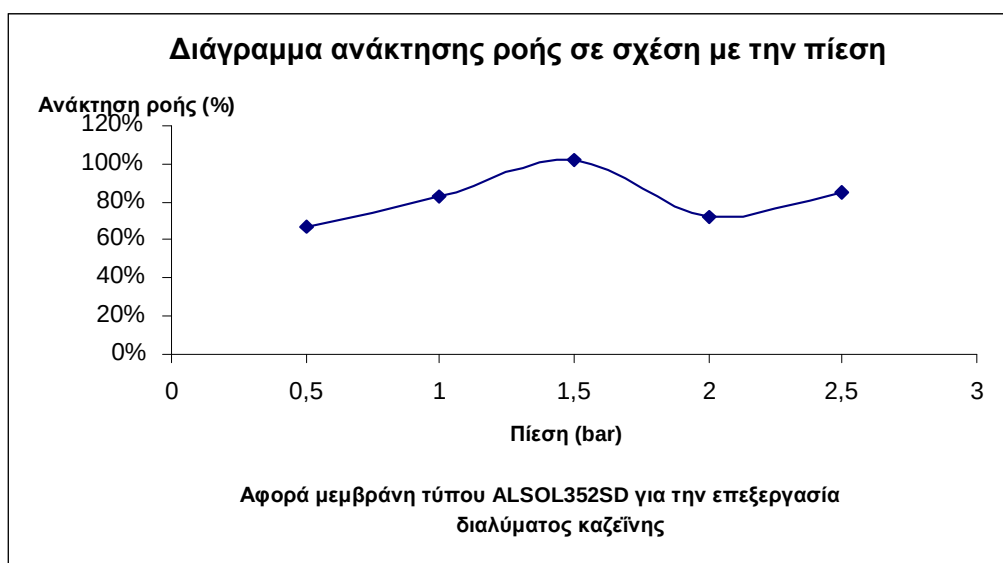
32° Διάγραμμα



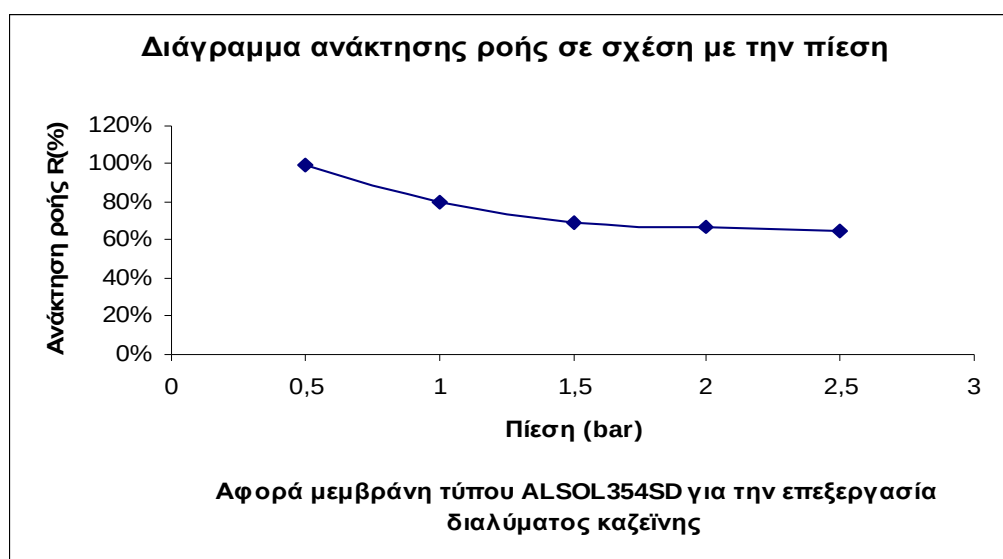
33° Διάγραμμα



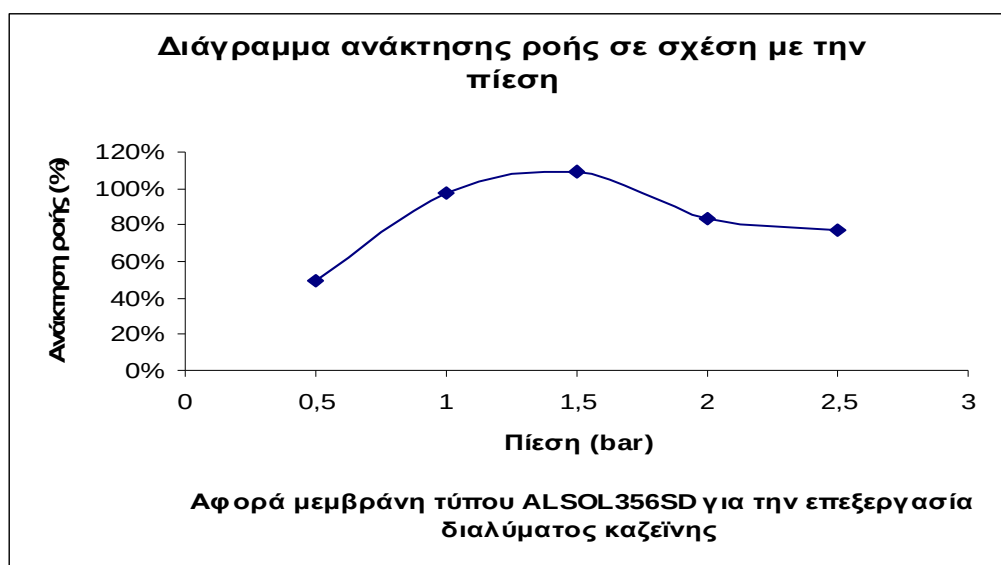
34° Διάγραμμα



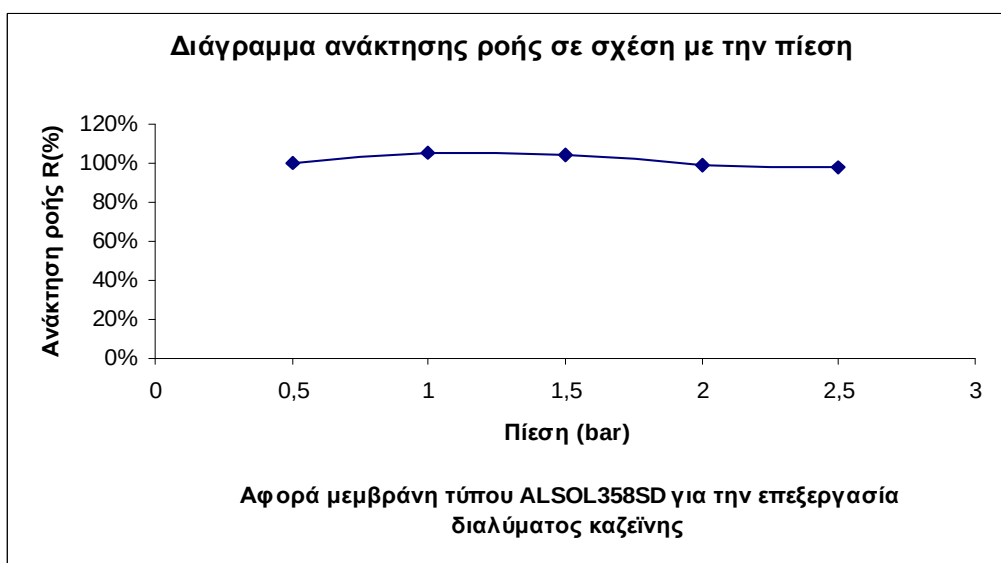
35° Διάγραμμα



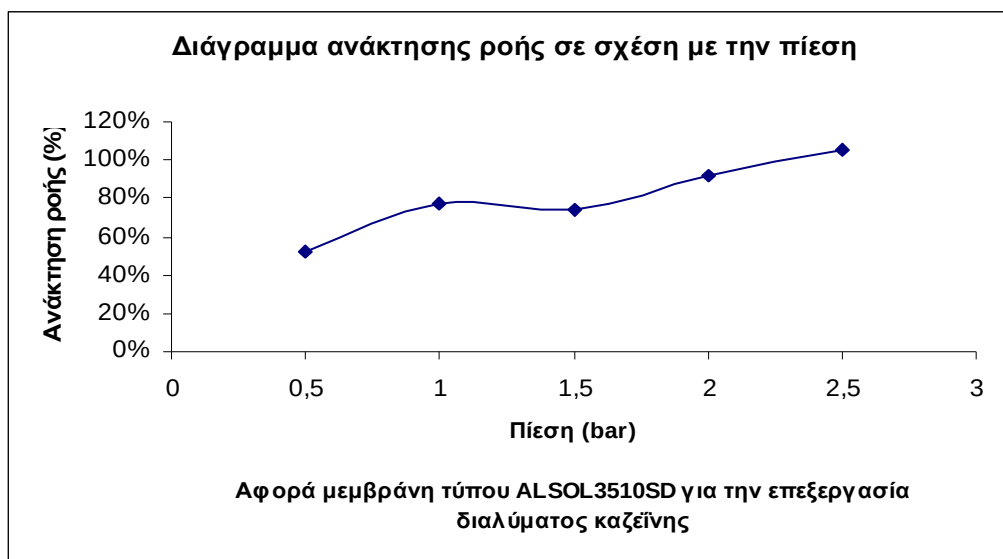
36° Διάγραμμα



37° Διάγραμμα



38° Διάγραμμα



ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 2000 και Πίεση 0,5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	13	44	0,0037333	63,14407	12	53	0,003481	67,73	107,2625698
ALSOL354	12	23	0,0033972	69,39136	12	65	0,003514	67,087	96,6798419
ALSOL356	11	32	0,0031444	74,96964	13	1	0,003614	65,231	87,00999231
ALSOL358	13	23	0,003675	64,14636	13	13	0,003647	64,635	100,7616146
ALSOL3510	13	27	0,0036861	63,953	12	38	0,003439	68,551	107,1890145
ALSOL352SD	14	43	0,0040083	58,81194	12	45	0,003458	68,165	115,9036145
ALSOL354SD	13	58	0,0037722	62,4931	12	71	0,003531	66,771	106,8450039
ALSOL356SD	12	32	0,0034222	68,88444	13	62	0,003783	62,31	90,45521292
ALSOL358SD	10	99	0,0030528	77,22077	12	46	0,003461	68,11	88,20224719
ALSOL3510SD	11	7	0,003075	76,66272	12	60	0,0035	67,354	87,85714286

Πίνακας 2. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 2000 και Πίεση 1 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	9	0	0,0025	94,29514	9	58	0,002661	88,586	93,94572025
ALSOL354	9	3	0,0025083	93,98187	9	18	0,00255	92,446	98,36601307
ALSOL356	8	80	0,0024444	96,43822	9	15	0,002542	92,749	96,17486339
ALSOL358	8	62	0,0023944	98,45201	8	62	0,002394	98,452	100
ALSOL3510	8	79	0,0024417	96,54793	8	70	0,002417	97,547	101,0344828
ALSOL352SD	11	33	0,0031472	74,90347	9	52	0,002644	89,145	119,012605
ALSOL354SD	9	17	0,0025472	92,54703	8	49	0,002358	99,96	108,0094229
ALSOL356SD	8	52	0,0023667	99,60755	9	27	0,002575	91,549	91,90938511
ALSOL358SD	8	68	0,0024111	97,77146	9	6	0,002517	93,671	95,80573951
ALSOL3510SD	9	20	0,0025556	92,24525	8	54	0,002372	99,374	107,7283372

Πίνακας 3. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 2000 και Πίεση 1.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	7	46	0,0020722	113,7609	7	25	0,002014	117,06	102,8965517
ALSOL354	6	98	0,0019389	121,584	7	28	0,002022	116,57	95,87912088
ALSOL356	7	2	0,00195	120,8912	7	23	0,002008	117,38	97,09543568
ALSOL358	6	82	0,0018944	124,4364	7	29	0,002025	116,41	93,55281207
ALSOL3510	7	13	0,0019806	119,0261	7	25	0,002014	117,06	98,34482759
ALSOL352SD	9	31	0,0025861	91,15535	8	18	0,002272	103,75	113,8141809
ALSOL354SD	6	55	0,0018194	129,5658	7	26	0,002017	116,89	90,22038567
ALSOL356SD	6	93	0,001925	122,4612	6	67	0,001853	127,23	103,898051
ALSOL358SD	7	17	0,0019917	118,3621	7	34	0,002039	115,62	97,68392371
ALSOL3510SD	7	18	0,0019944	118,1973	6	99	0,001942	121,41	102,7181688

Πίνακας 4. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 2000 και Πίεση 2 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	6	3	0,001675	140,739	6	23	0,001731	136,22	96,78972713
ALSOL354	6	29	0,0017472	134,9215	6	30	0,00175	134,71	99,84126984
ALSOL356	5	92	0,0016444	143,3541	6	58	0,001828	128,98	89,96960486
ALSOL358	5	96	0,0016556	142,392	6	19	0,001719	137,1	96,28432956
ALSOL3510	5	93	0,0016472	143,1124	6	10	0,001694	139,12	97,21311475
ALSOL352SD	7	68	0,0021333	110,5021	8	4	0,002233	105,55	95,52238806
ALSOL354SD	6	33	0,0017583	134,0689	6	40	0,001778	132,6	98,90625
ALSOL356SD	6	50	0,0018056	130,5625	6	26	0,001739	135,57	103,8338658
ALSOL358SD	5	61	0,0015583	151,2756	6	31	0,001753	134,49	88,90649762
ALSOL3510SD	6	15	0,0017083	137,9929	5	78	0,001606	146,83	106,4013841

Πίνακας 5. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 2000 και Πίεση 2.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	5	19	0,0014417	163,5176	5	95	0,001653	142,63	87,22689076
ALSOL354	5	71	0,0015861	148,6263	5	46	0,001517	155,43	104,5787546
ALSOL356	5	18	0,0014389	163,8333	5	72	0,001589	148,37	90,55944056
ALSOL358	5	11	0,0014194	166,0776	5	55	0,001542	152,91	92,07207207
ALSOL3510	5	23	0,0014528	162,267	5	24	0,001456	161,96	99,80916031
ALSOL352SD	7	49	0,0020806	113,3052	7	62	0,002117	111,37	98,29396325
ALSOL354SD	5	91	0,0016417	143,5967	5	89	0,001636	144,08	100,3395586
ALSOL356SD	5	10	0,0014167	166,4032	5	43	0,001508	156,29	93,92265193
ALSOL358SD	4	77	0,001325	177,9154	5	62	0,001561	151,01	84,87544484
ALSOL3510SD	5	16	0,0014333	164,4683	5	24	0,001456	161,96	98,47328244

Πίνακας 6. Μέσος όρος της ανάκτησης ροής για όλες τις πιέσεις του Μοριακού Βάρους 200

Μεμβράνες	Ανάκτηση Ροής (%)
	Μέσος Όρος
ALSOL352	97,62429194
ALSOL354	99,06900005
ALSOL356	92,16186736
ALSOL358	96,53416567
ALSOL3510	100,71812
ALSOL352SD	108,5093503
ALSOL354SD	100,8641242
ALSOL356SD	96,80383335
ALSOL358SD	91,09477057
ALSOL3510SD	100,6356631

Πίνακας 7. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 4000 και Πίεση 0.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	12	49	0,00346944	67,94686	12	82	0,0035611	66,19784	97,425897
ALSOL354	12	13	0,00336944	69,96342	12	32	0,0034222	68,88444	98,4577922
ALSOL356	13	14	0,00365	64,58571	12	4	0,0033444	70,4864	109,136213
ALSOL358	12	37	0,00343611	68,60601	11	85	0,0032917	71,61656	104,388186
ALSOL3510	12	52	0,00347778	67,78405	12	28	0,0034111	69,10882	101,954397
ALSOL352SD	13	5	0,003625	65,03113	12	98	0,0036056	65,38184	100,539291
ALSOL354SD	12	96	0,0036	65,48274	13	26	0,0036833	64,00123	97,7375566
ALSOL356SD	12	81	0,00355833	66,24952	12	89	0,0035806	65,83835	99,3793638
ALSOL358SD	12	33	0,003425	68,82857	12	60	0,0035	67,35367	97,8571429
ALSOL3510SD	12	80	0,00355556	66,30127	12	70	0,0035278	66,82333	100,787402

Πίνακας 8. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 4000 και Πίεση 1 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	8	61	0,00239167	98,56635	9	28	0,0025778	91,45003	92,7801724
ALSOL354	8	78	0,00243889	96,65789	8	80	0,0024444	96,43822	99,7727273
ALSOL356	9	0	0,0025	94,29514	9	33	0,0025917	90,95995	96,4630225
ALSOL358	8	97	0,00249167	94,61051	8	60	0,0023889	98,68096	104,302326
ALSOL3510	8	77	0,00243611	96,76811	8	74	0,0024278	97,10026	100,343249
ALSOL352SD	8	91	0,002475	95,24762	9	27	0,002575	91,54868	96,1165049
ALSOL354SD	8	80	0,00244444	96,43822	8	78	0,0024389	96,65789	100,22779
ALSOL356SD	9	6	0,00251667	93,67067	8	93	0,0024806	95,0343	101,455767
ALSOL358SD	9	12	0,00253333	93,05442	9	37	0,0026028	90,57164	97,3319104
ALSOL3510SD	9	21	0,00255833	92,14509	8	82	0,00245	96,21953	104,421769

Πίνακας 9. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 4000 και Πίεση 1.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	6	98	0,00193889	121,584	7	30	0,0020278	116,2543	95,6164384
ALSOL354	7	1	0,00194722	121,0637	7	21	0,0020028	117,7054	97,2260749
ALSOL356	7	28	0,00202222	116,5737	7	48	0,0020778	113,4567	97,3262032
ALSOL358	7	16	0,00198889	118,5274	6	60	0,0018333	128,5843	108,484848
ALSOL3510	7	29	0,002025	116,4138	7	35	0,0020417	115,4634	99,1836735
ALSOL352SD	7	47	0,002075	113,6086	7	19	0,0019972	118,0329	103,894298
ALSOL354SD	7	77	0,00215833	109,2222	7	36	0,0020444	115,3066	105,570652
ALSOL356SD	7	12	0,00197778	119,1933	7	20	0,002	117,8689	98,8888889
ALSOL358SD	7	24	0,00201111	117,2177	7	39	0,0020528	114,8385	97,97023
ALSOL3510SD	7	51	0,00208611	113,0035	7	12	0,0019778	119,1933	105,477528

Πίνακας 10. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 4000 και Πίεση 2 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	6	2	0,00167222	140,9728	6	15	0,0017083	137,9929	97,8861789
ALSOL354	6	14	0,00170556	138,2176	6	29	0,0017472	134,9215	97,6152623
ALSOL356	6	54	0,00181667	129,764	6	53	0,0018139	129,9627	100,153139
ALSOL358	6	10	0,00169444	139,124	6	0	0,0016667	141,4427	101,666667
ALSOL3510	6	13	0,00170278	138,4431	5	93	0,0016472	143,1124	103,372681
ALSOL352SD	6	38	0,00177222	133,0182	6	34	0,0017611	133,8575	100,630915
ALSOL354SD	6	37	0,00176944	133,227	6	36	0,0017667	133,4365	100,157233
ALSOL356SD	5	97	0,00165833	142,1535	6	45	0,0017917	131,5746	92,5581395
ALSOL358SD	6	22	0,00172778	136,4399	6	20	0,0017222	136,88	100,322581
ALSOL3510SD	6	22	0,00172778	136,4399	6	12	0,0017	138,6693	101,633987

Πίνακας 11. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 4000 και Πίεση 2.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	5	48	0,00152222	154,8643	5	45	0,0015139	155,7168	100,550459
ALSOL354	5	68	0,00157778	149,4113	5	58	0,00155	152,0889	101,792115
ALSOL356	5	34	0,00148333	158,9244	5	90	0,0016389	143,84	90,5084746
ALSOL358	5	47	0,00151944	155,1474	5	58	0,00155	152,0889	98,0286738
ALSOL3510	5	53	0,00153611	153,4641	5	45	0,0015139	155,7168	101,46789
ALSOL352SD	5	61	0,00155833	151,2756	5	63	0,0015639	150,7382	99,6447602
ALSOL354SD	5	65	0,00156944	150,2047	5	81	0,0016139	146,0682	97,2461274
ALSOL356SD	5	53	0,00153611	153,4641	5	79	0,0016083	146,5728	95,5094991
ALSOL358SD	5	60	0,00155556	151,5458	5	54	0,0015389	153,1871	101,083032
ALSOL3510SD	5	33	0,00148056	159,2226	5	60	0,0015556	151,5458	95,1785714

Πίνακας 12. Μέσος όρος της ανάκτησης ροής για όλες τις πιέσεις του Μοριακού Βάρους 4000

Μεμβράνες	Ανάκτηση Ροής (%)
	Μέσος Όρος
ALSOL352	96,85182908
ALSOL354	98,97279428
ALSOL356	98,71741045
ALSOL358	103,37414
ALSOL3510	101,2643783
ALSOL352SD	100,1651537
ALSOL354SD	100,1878718
ALSOL356SD	97,5583317
ALSOL358SD	98,91297928
ALSOL3510SD	101,4998513

Πίνακας 13. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 10000 και Πίεση 0.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	13	7	0,0036306	64,93162	13	34	0,0037056	63,61741	97,97601199
ALSOL354	12	66	0,0035167	67,03446	12	86	0,0035722	65,99194	98,44479005
ALSOL356	12	27	0,0034083	69,16514	12	62	0,0035056	67,24693	97,22662441
ALSOL358	12	61	0,0035028	67,30026	12	63	0,0035083	67,19369	99,84164687
ALSOL3510	12	33	0,003425	68,82857	12	69	0,003525	66,87599	97,16312057
ALSOL352SD	12	63	0,0035083	67,19369	12	46	0,0034611	68,11046	101,364366
ALSOL354SD	13	1	0,0036139	65,23108	12	58	0,0034944	67,46075	103,418124
ALSOL356SD	12	67	0,0035194	66,98155	12	19	0,0033861	69,61906	103,9376538
ALSOL358SD	12	51	0,003475	67,83823	12	79	0,0035528	66,35311	97,81078968
ALSOL3510SD	12	57	0,0034917	67,51442	12	80	0,0035556	66,30127	98,203125

Πίνακας 14. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 10000 και Πίεση 1 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	8	79	0,0024417	96,54793	8	54	0,0023722	99,37427	102,9274005
ALSOL354	8	63	0,0023972	98,33793	8	62	0,0023944	98,45201	100,1160093
ALSOL356	8	52	0,0023667	99,60755	8	79	0,0024417	96,54793	96,92832765
ALSOL358	8	92	0,0024778	95,14084	8	97	0,0024917	94,61051	99,4425864
ALSOL3510	8	78	0,0024389	96,65789	9	1	0,0025028	94,19049	97,4472808
ALSOL352SD	8	69	0,0024139	97,65895	8	85	0,0024583	95,89337	98,1920904
ALSOL354SD	8	83	0,0024528	96,11057	9	29	0,0025806	91,35159	95,04843918
ALSOL356SD	8	72	0,0024222	97,32297	8	49	0,0023583	99,95952	102,7090695
ALSOL358SD	8	61	0,0023917	98,56635	8	88	0,0024667	95,5694	96,95945946
ALSOL3510SD	8	71	0,0024194	97,43471	8	92	0,0024778	95,14084	97,64573991

Πίνακας 15. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 10000 και Πίεση 1.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	7	38	0,00205	114,9941	7	21	0,0020028	117,7054	102,3578363
ALSOL354	6	98	0,0019389	121,584	7	4	0,0019556	120,5478	99,14772727
ALSOL356	7	8	0,0019667	119,8667	7	49	0,0020806	113,3052	94,52603471
ALSOL358	7	9	0,0019694	119,6976	7	29	0,002025	116,4138	97,25651578
ALSOL3510	7	16	0,0019889	118,5274	7	77	0,0021583	109,2222	92,14929215
ALSOL352SD	7	25	0,0020139	117,056	7	18	0,0019944	118,1973	100,9749304
ALSOL354SD	7	49	0,0020806	113,3052	7	89	0,0021917	107,561	94,93029151
ALSOL356SD	7	23	0,0020083	117,3798	6	97	0,0019361	121,7584	103,7302726
ALSOL358SD	7	9	0,0019694	119,6976	7	41	0,0020583	114,5285	95,68151147
ALSOL3510SD	7	40	0,0020556	114,6833	7	78	0,0021611	109,0818	95,11568123

Πίνακας 16. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 10000 και Πίεση 2 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	6	19	0,0017194	137,1012	6	12	0,0017	138,6693	101,1437908
ALSOL354	6	21	0,001725	136,6596	6	35	0,0017639	133,6467	97,79527559
ALSOL356	6	48	0,0018	130,9655	6	65	0,0018472	127,6175	97,44360902
ALSOL358	6	17	0,0017139	137,5456	6	41	0,0017806	132,3957	96,25585023
ALSOL3510	6	50	0,0018056	130,5625	6	51	0,0018083	130,3619	99,84639017
ALSOL352SD	6	10	0,0016944	139,124	6	28	0,0017444	135,1364	97,13375796
ALSOL354SD	6	45	0,0017917	131,5746	6	52	0,0018111	130,162	98,92638037
ALSOL356SD	6	57	0,001825	129,1714	6	24	0,0017333	136,0026	105,2884615
ALSOL358SD	6	38	0,0017722	133,0182	6	49	0,0018028	130,7637	98,30508475
ALSOL3510SD	6	71	0,0018639	126,4763	6	68	0,0018556	127,0444	100,4491018

Πίνακας 17. Αναλυτικές μετρήσεις για μοριακό βάρος 10000 και Πίεση 2.5 bar

Membranes	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Time (sec)	Time (centisecond)	Time (hour)	Flux (L/m ² /h)	Recovery Flux (%)
ALSOL352	5	52	0,0015333	153,7421	5	64	0,0015667	150,471	97,87234043
ALSOL354	5	52	0,0015333	153,7421	5	74	0,0015944	147,8495	96,16724739
ALSOL356	5	70	0,0015833	148,8871	5	90	0,0016389	143,84	96,61016949
ALSOL358	5	63	0,0015639	150,7382	5	75	0,0015972	147,5924	97,91304348
ALSOL3510	5	72	0,0015889	148,3665	5	80	0,0016111	146,3201	98,62068966
ALSOL352SD	5	69	0,0015806	149,1487	5	44	0,0015111	156,003	104,5955882
ALSOL354SD	5	67	0,001575	149,6748	5	97	0,0016583	142,1535	94,97487437
ALSOL356SD	5	52	0,0015333	153,7421	5	29	0,0014694	160,4265	104,3478261
ALSOL358SD	5	55	0,0015417	152,911	5	50	0,0015278	154,3011	100,9090909
ALSOL3510SD	5	81	0,0016139	146,0682	5	61	0,0015583	151,2756	103,5650624

Πίνακας 18. Μέσος όρος της ανάκτησης ροής για όλες τις πιέσεις του Μοριακού Βάρους 10000

Μεμβράνες	Ανάκτηση Ροής (%)
	Μέσος Όρος
ALSOL352	100,455476
ALSOL354	98,33420992
ALSOL356	96,54695306
ALSOL358	98,14192855
ALSOL3510	97,04535467
ALSOL352SD	100,4521466
ALSOL354SD	97,45962189
ALSOL356SD	104,0026567
ALSOL358SD	97,93318725
ALSOL3510SD	98,99574207