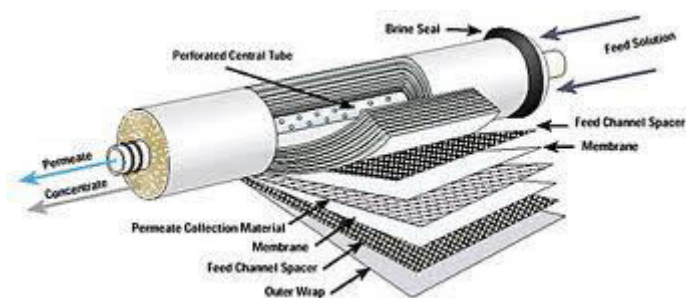




ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΓΧΟΣ ΦΡΑΓΗΣ ΣΕ ΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ



ΜΕΛΕΤΙΑΔΟΥ ΔΕΣΠΟΙΝΑ

ΤΣΙΤΣΟΠΟΥΛΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013

Έλεγχος φραγής σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών

Έλεγχος φραγής σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών

Μελετιάδου Δέσποινα

Τσιτσόπουλος Ιωάννης

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ), Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη ΤΘ 141

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

Ημερομηνία:

21/06/2013

Εισηγητής: Σαμαράς Πέτρος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την διεκπεραίωση και την τέλεση της πτυχιακής εργασίας δεν θα πρέπει να παραλείψουμε να ευχαριστήσουμε τον καθηγητή κύριο Σαμαρά Πέτρο που μας καθοδήγησε καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραματικών μετρήσεων και μας βοήθησε στην συγγραφή της πτυχιακής εργασίας μας.

Έλεγχος φραγής σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών

Μελετιάδου Δέσποινα

Τσιτσόπουλος Ιωάννης

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ), Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη ΤΘ 141

Περίληψη

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η ταχύτητα φραγής της μεμβράνης (νανοδιήθησης), κατά τη διήθηση πρότυπων τυπικών συστατικών σουσαμιού η οποία απαντώνται στα υγρά απόβλητα βιομηχανίας παραγωγής χαλβά-ταχίνι (Μελετιάδης ΑΕΒΕ).

Στόχος της μελέτης είναι η κατανόηση της απόφραξης μεμβράνης (νανοδιήθησης) που λαμβάνουν χώρα, κατά τη διήθηση των υγρών αποβλήτων και η εξαγωγή συμπερασμάτων που θα βοηθήσουν στην ανάπτυξη μεθόδων απόφραξης.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε ειδική διάταξη εργαστηριακής κλίμακας με χρήση μιας μόνο μεμβράνης (νανοδιήθησης) όπου όμως προσεγγίζεται ικανοποιητικά η λειτουργία συστημάτων μεγάλης κλίμακας.

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος καταγράφηκε πρότυπος πίνακας μετρήσεων της αρχικής λειτουργίας συσκευής βιοαντιδραστήρα. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαδοχικούς κύκλους (χρόνος λειτουργίας-εκπλυση μεμβράνης) διήθηση – απόξεση, διήθηση – πίεση (αέρα – νερού) και διήθηση χημικό διάλυμα χλωρίου .

Εξετάζοντας τη συμπεριφορά του διηθήματος ανά κύκλο λειτουργίας παρατηρείται μείωση της ποσότητας ακόμη και μετά τις πλύσεις. Βρέθηκε ότι κατά την διήθηση των υγρών αποβλήτων η ρύπανση (εσωτερική εναπόθεση στους πόρους, απόφραξη των πόρων και σχηματισμός στοιβάδας επικαθήσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης) λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κάτω από όλες τις συνθήκες λειτουργίας (συνθήκες περιβάλλοντος).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>1.Εισαγωγή.....</u>	<u>9</u>
<u>2. Σύντομη ιστορική αναδρομή.....</u>	<u>10</u>
<u>3. Διεργασίες Διαχωρισμού με Μεμβράνες.....</u>	<u>12</u>
3.1 ΔΙΗΘΗΣΗ.....	12
3.1.1 Η μεμβράνη.....	12
3.1.1.1 Ορισμός της μεμβράνης.....	12
3.1.1.2 Ταξινόμηση μεμβρανών διεργασιών μεμβρανών.....	13
3.1.2 Μικροδιήθηση.....	15
3.1.3 Υπερδιήθηση.....	15
3.1.4 Νανοδιήθηση.....	17
3.2 Αντίστροφη όσμωση.....	18
3.3 Ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis, ED).....	19
<u>4. Δομή και μέθοδοι κατασκευής μεμβρανών.....</u>	<u>20</u>
4.1 Υλικά κατασκευής μεμβρανών.....	22
4.2 Γεωμετρία και διατάξεις μεμβρανών.....	26
4.3 Μηχανισμός διήθησης.....	32
4.3.1 Διάταξη.....	32
4.3.2 Κρίσιμη ιδιότητα.....	34
4.3.4 Πόλωση συγκέντρωσης.....	34
4.3.5 Εφαρμοζόμενη πίεση.....	35
4.3.6 Περατότητα του νερού.....	36
4.3.7 Περατότητα διαλύματος.....	36
4.4.1 Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών (Membrane Bioreactors – MBRs).....	36
4.4.1.1 Τρόποι διαμόρφωσης βιοαντιδραστήρων μεμβρανών.....	39
4.4.1.2 Διάταξη.....	40
4.4.2 Λειτουργία μεμβρανών υπερδιήθησης.....	42

4.4.2.1	Λειτουργία σε περιβάλλον με πολλά στερεά	42
4.4.2.2	Διόγκωση πόρων	42
4.4.2.3	Χημική ανθεκτικότητα.....	42
4.4.3	Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών	43
4.4.3.1	Πλεονεκτήματα	44
4.4.3.2	Μειονεκτήματα	45
4.5	Κόστος και Οικονομικότητα των Μεμβρανών	46
4.5.1	Συστήματα Επαναλαμβανόμενης Περιέλιξης (Spiral Wound Elements)	46
4.5.2	Κόστος Αντικατάστασης Στοιχείων Επαναλαμβανόμενης Περιέλιξης.....	46
4.5.3	Αυλωτά Συστήματα (Tubular Systems)	47
4.5.4	Συστήματα Επίπεδης Επιφάνειας (Flat Sheet Systems).....	47
4.5.5	Συστήματα με Ίνες (Fiber Systems)	47
5. Μελέτη ρύπανσης μεμβρανών.....		48
5.1	Ρύπανση μεμβρανών	48
5.1.1	Ανόργανη ρύπανση	49
5.1.2	Οργανική ρύπανση.....	50
5.1.3	Κολλοειδής ρύπανση.....	51
5.1.4	Βιολογική ρύπανση (Biofouling).....	52
5.1.5	Συσσώρευση στερεών (FOULING).....	53
5.2	Τρόποι αντιμετώπισης της ρύπανσης.....	55
5.2.1	Οργανική ρύπανση μεμβρανών	57
5.2.1.1	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χουμικών οξέων	59
5.2.1.2	Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αλγινικού νατρίου	60
5.2.2	Αντιμετώπιση του fouling.....	62
5.3	Μέτρα Ελέγχου της Ρύπανσης των Μεμβρανών	63
6. Πειραματικό μέρος.....		66
6.1	Σκοπός Πειράματος.....	66

6.2 Εξοπλισμός και εξαρτήματα πειραματικής διάταξης	66
6.2.1 Δεξαμενή βιοαντιδραστήρα	68
6.2.2 Δεξαμενή περισυλλογής.....	71
6.3 Περιγραφή μίγματος τροφοδοσίας	71
<u>7. Αποτελέσματα και συζήτηση</u>	<u>72</u>
7.1 Έναρξη Λειτουργίας (Start up) – Λειτουργικές Διαμορφώσεις και τρόποι καθαρισμού Βιοαντιδραστήρα Εμβαπτισμένων Μεμβρανών (MBRs)	72
7.1.1 1 ^η Περίοδος Λειτουργίας (1η – 29η Μέρα Λειτουργίας)	72
7.1.2 1 ^{ος} καθαρισμός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (30η-34η ημέρα).....	74
7.1.3 2 ^η Περίοδος Λειτουργίας (34η –62η Μέρα Λειτουργίας	75
7.1.4 2 ^{ος} καθαρισμός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (63η -67η ημέρα)	78
7.1.5 3 ^η Περίοδος Λειτουργίας (67η –95η Μέρα Λειτουργίας)	78
7.1.6 3 ^{ος} καθαρισμός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (99η -103η ημέρα)	80
7.1.7 4 ^η Περίοδος Λειτουργίας (103η –107η Μέρα Λειτουργίας)	81
<u>8. Συμπεράσματα- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα</u>	<u>84</u>
8.1 Συμπεράσματα	84
8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	86
<u>8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	<u>87</u>

1.Εισαγωγή

Οι διεργασίες μεμβρανών είναι μία σχετικά νέα τεχνολογία, μιας και η εμπορική τους χρήση ξεκίνησε κατά την δεκαετία του 70. Σήμερα, χαρακτηρίζονται από ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών που συνεχώς αυξάνεται. Η ταξινόμηση τους μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με α) το υλικό κατασκευής της μεμβράνης β) τη φύση της κινούσας δύναμης, γ) τον μηχανισμό διαχωρισμού, δ) το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης κ.α.

Με τον όρο μεμβράνη χαρακτηρίζεται το ημιπερατό υλικό που επιτρέπει την εκλεκτική διέλευση του υγρού διαλύτη, ενώ παράλληλα εμποδίζει τη διέλευση (ανάλογα με τη διεργασία) των διεσπαρμένων κolloειδών ή ενυδατωμένων ιόντων. Για την περίπτωση της αφαλάτωσης, από ενεργειακής σκοπιάς ο διαχωρισμός με μεμβράνες εμφανίζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των θερμικών μεθόδων. Σε αντίθεση με την εξάτμιση και την απόσταξη, δε λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης και έτσι αποφεύγεται η κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την λανθάνουσα θερμότητα.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιείται συγκριτική μελέτη της ρύπανσης μεμβρανών. Η εργασία αποσκοπεί στον εντοπισμό και στη μελέτη της επίδρασης των κύριων παραμέτρων που καθορίζουν τη βέλτιστη μέθοδο καθαρισμού των μεμβρανών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος που επιφέρει τον βέλτιστο καθαρισμό των μεμβρανών είναι με την χρήση διαλύματος χλωρίου για την έκπλυση της μεμβράνης.

2. Σύντομη ιστορική αναδρομή

Οι πρώτοι εμπορικοί βιοαντιδραστήρες μεμβρανών αναπτύχθηκαν από την Dorr-Oliver Inc στα τέλη της δεκαετίας του 1960 και χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία απόνερων πλοίων κατά τη διάρκεια της πλεύσης (ship-board treatment). Η επεξεργασία λυμάτων αποχέτευσης με μεμβράνες της Dorr-Oliver (Membrane Sewage Treatment, MST) βασιζόταν στη χρησιμοποίηση εξωτερικών μεμβρανών υπερδιήθησης τύπου πλακών και πλαισίου που λειτουργούσαν σε υπερβολικά μεγάλες τιμές πίεσης εισόδου και εξόδου και εξαιρετικά χαμηλές τιμές ροής παραγόμενου διηθήματος. Παρά τις όποιες αδυναμίες του, το σύστημα της Dorr-Oliver ήταν πραγματικά καινοτόμο, καθώς η σύζευξη των μεμβρανών και της γνωστής μεθόδου ενεργού ιλύος επέτρεπε για πρώτη φορά τη συμπίκνωση της βιομάζας και την ταυτόχρονη παραγωγή ενός διαυγασμένου προϊόντος, απαλλαγμένου από παθογόνους μικροοργανισμούς.

Τη δεκαετία του 1970, η τεχνολογία MST εισήλθε στην Ιαπωνική αγορά έπειτα από σχετική εμπορική συμφωνία της Dorr-Oliver με τη Sanki Engineering Co Ltd και εφαρμόστηκε με σχετική επιτυχία έως τις αρχές της δεκαετίας του 1990.

Την ίδια περίπου περίοδο, η Thetford Systems, σήμερα τμήμα της Zenon Environmental, λάνσαρε στην αγορά το δικό της σύστημα διαχωρισμού βιομάζας με εξωτερικές μεμβράνες, την επονομαζόμενη διεργασία Cycle-Let για αερόβια επεξεργασία οικιακών υγρών αποβλήτων.

Το 1982, η Dorr-Oliver παρουσίασε το σύστημα αναερόβιου αντιδραστήρα μεμβρανών (Membrane Anaerobic Reactor System, MARS) για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων υψηλής οργανικής φόρτισης από τη βιομηχανία τροφίμων. Το εν λόγω σύστημα χρησιμοποιούσε εξωτερική μεμβράνη υπερδιήθησης και πετύχαινε έως και 99 % απομάκρυνση σε COD. Εξέλιξη του MARS αποτέλεσε το σύστημα αναερόβιου χωνευτή με υπερδιήθηση (Anaerobic Digester Ultra Filtration, ADUF) που αναπτύχθηκε στη Νότιο Αφρική. Η τεχνολογία ADUF κάνει χρήση σωληνοειδών μεμβρανών και λειτουργεί με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις ολικών αιωρούμενων στερεών.

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 έως τις αρχές της δεκαετίας του 1990, η Zenon Environmental, βαδίζοντας στα χνάρια των πρωτόλειων επιτευγμάτων της Dorr-Oliver, προχώρησε στην ανάπτυξη συστημάτων επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Οι εργασίες της περιόδου αυτής, οδήγησαν το 1992 στην πρώτη εμφάνιση του συστήματος ZenoGem, κατοχυρωμένου με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας. Η ειδοποιός διαφορά του ZenoGem σε σχέση με τα προγενέστερα εμπορικά συστήματα

MBR εντοπιζόταν στη χρησιμοποίηση εμβαπτισμένων μεμβρανών υπερδιήθησης τύπου κοίλων ινών.

Το 1989, στα πλαίσια του προγράμματος Aqua Renaissance, η ιαπωνική κυβέρνηση επένδυσε από κοινού με αρκετές από τις μεγαλύτερες εταιρίες της χώρας στην ανάπτυξη μιας διεργασίας με μικρές απαιτήσεις χώρου και παραγωγή προϊόντος υψηλής ποιότητας, κατάλληλης για την ανακύκλωση νερού. Μία από τις εταιρίες που συμμετείχαν στο πρόγραμμα, η Kubota, κατασκευάστρια αγροτικών μηχανημάτων, ανέπτυξε ένα σύστημα MBR με εμβαπτισμένες μεμβράνες μικροδιήθησης τύπου πλακών και πλαισίου. Το σύστημα αυτό της Kubota έμελλε να κυριαρχήσει τα επόμενα χρόνια στην ιαπωνική αγορά.

3. Διεργασίες Διαχωρισμού με Μεμβράνες

Ο όρος διεργασίες μεμβρανών αναφέρεται σε σύγχρονες φυσικοχημικές τεχνικές διαχωρισμού που εκμεταλλεύονται τις διαφορές στην υδραυλική διαπερατότητα των διάφορων συστατικών ενός και του αυτού μείγματος (Crittenden et al., 2005). Ως τεχνικές διαχωρισμού, οι διεργασίες μεμβρανών ευρίσκουν πολλές και ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως στην παραγωγή πόσιμου νερού, στην επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, στις γεωργικές βιομηχανίες φυτικών προϊόντων, στις βιομηχανίες γάλακτος, στις βιομηχανίες φαρμάκων, στις βιομηχανίες χάρτου, στην υφαντουργία, στις βιομηχανίες ελαστικών κ.λ.π. (Λέκκας, 1996). Στη βιβλιογραφία, αντί του όρου διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (membrane separation processes) χρησιμοποιείται πολλές φορές με την ίδια σημασία ο όρος διεργασίες διήθησης μέσω μεμβρανών (membrane filtration processes).

3.1 ΔΙΗΘΗΣΗ

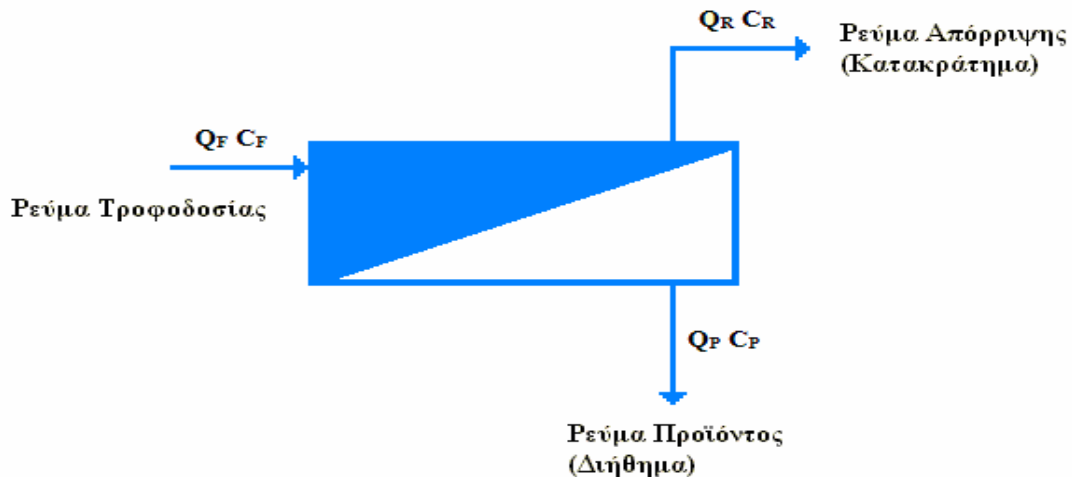
3.1.1 Η μεμβράνη

3.1.1.1 Ορισμός της μεμβράνης

Σύμφωνα με την ορολογία της IUPAC, ως *μεμβράνη (membrane)* μπορεί να ορισθεί μία δομή που διαθέτει πολύ μεγαλύτερες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της, και μέσω της οποίας δύναται να λάβει χώρα μεταφορά μάζας υπό την επίδραση μιας ποικιλίας από ωθούσες δυνάμεις (IUPAC, 1996). Διαφορετικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι οι μεμβράνες είναι λεπτά μοριακά φύλλα από πλαστικά ή κεραμικά υλικά, τα οποία διαθέτουν διακεκριμένη πορώδη δομή και επιτρέπουν επιλεκτικά τη διέλευση μέσω αυτών ορισμένων συστατικών ενός μείγματος, παρεμποδίζοντας ταυτόχρονα τη διέλευση άλλων συστατικών του ίδιου μείγματος (Αϊβαζίδης, 2000).

Στις περισσότερες διεργασίες μεμβρανών παρατηρούνται τρία ρεύματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1. Κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού, το προς επεξεργασία μείγμα ή ρεύμα τροφοδοσίας (feed stream) ωθείται μέσω αντλίας έναντι της επιφάνειας της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός ρεύματος προϊόντος (product stream) και ενός ρεύματος απόρριψης (waste stream). Ως ημιπερατός φραγμός, η μεμβράνη είναι ιδιαίτερα διαπερατή σε ορισμένα συστατικά του ρεύματος

τροφοδοσίας και λιγότερο διαπερατή (ή αδιαπερατή) σε άλλα. Τα διαπερατά συστατικά διέρχονται μέσω της μεμβράνης, ενώ τα μη διαπερατά συγκρατούνται στην πλευρά του ρεύματος τροφοδοσίας. Επομένως, το ρεύμα προϊόντος ή διήθημα (permeate) είναι σχετικά απαλλαγμένο από μη διαπερατά συστατικά, σε αντίθεση με το ρεύμα απόρριψης ή κατακράτημα (retentate) που χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση μη διαπερατών συστατικών. Εξαιτίας του γεγονότος αυτού, το ρεύμα απόρριψης αναφέρεται και ως συμπύκνωμα (concentrate).



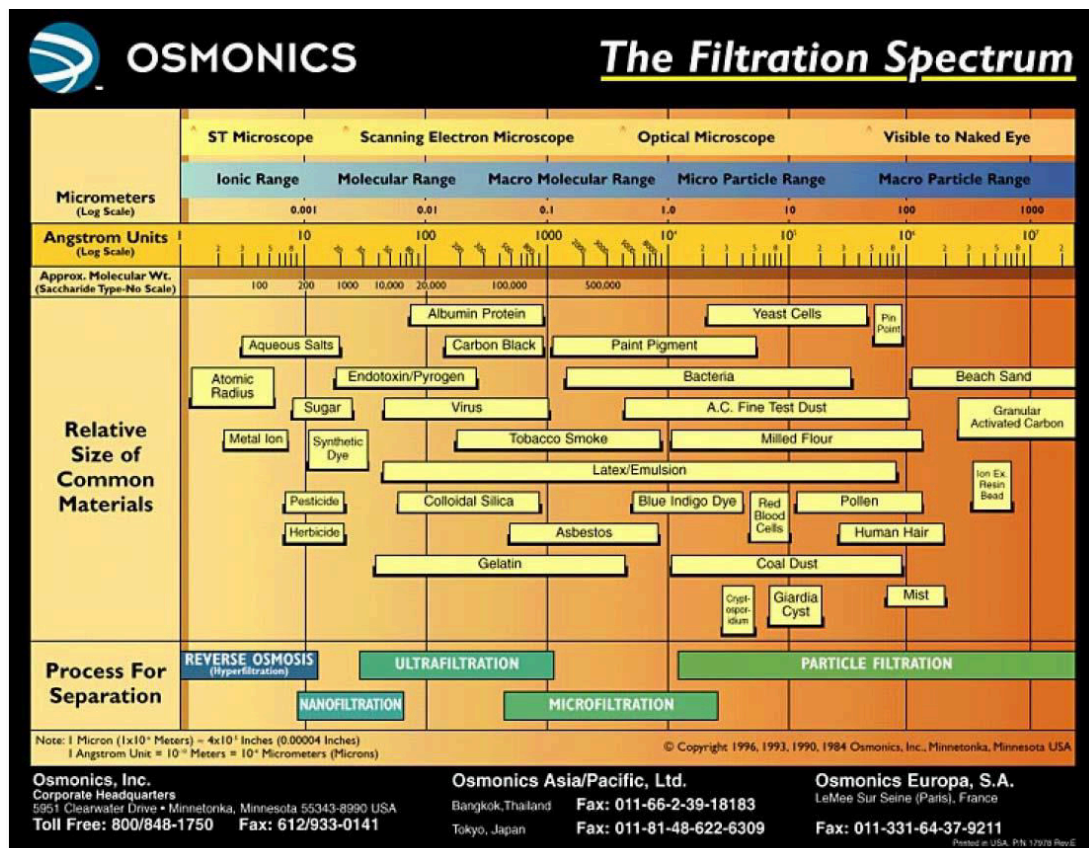
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας διαχωρισμού με την βοήθεια ημιπερατής μεμβράνης (Stephenson et al., 2001)

3.1.1.2 Ταξινόμηση μεμβρανών διεργασιών μεμβρανών

Οι μεμβράνες ταξινομούνται συνήθως βάσει των αντίστοιχων διεργασιών διαχωρισμού στις οποίες χρησιμοποιούνται. Οι διεργασίες μεμβρανών που βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν τη μικροδιήθηση, την υπερδιήθηση, τη νανοδιήθηση, την αντίστροφη όσμωση και την ηλεκτροδιαπίδυση. Στους βιοαντιδραστήρες μεμβρανών χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης.

Η διάκριση μεταξύ των διάφορων διεργασιών μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει ενός αριθμού διαφορετικών κριτηρίων, όπως το είδος του υλικού από το οποίο είναι κατασκευασμένη η μεμβράνη, η φύση της ωθούσας δύναμης, ο μηχανισμός διαχωρισμού που κυριαρχεί και, τέλος, το ονομαστικό μέγεθος του επιτευχθέντος διαχωρισμού (Metcalf & Eddy, 2003). Στο “Εγχειρίδιο Διηθήσεως με Μεμβράνες” (Handbook of Membrane Filtration) της εταιρίας Osmonics Inc, οι τέσσερις βασικές

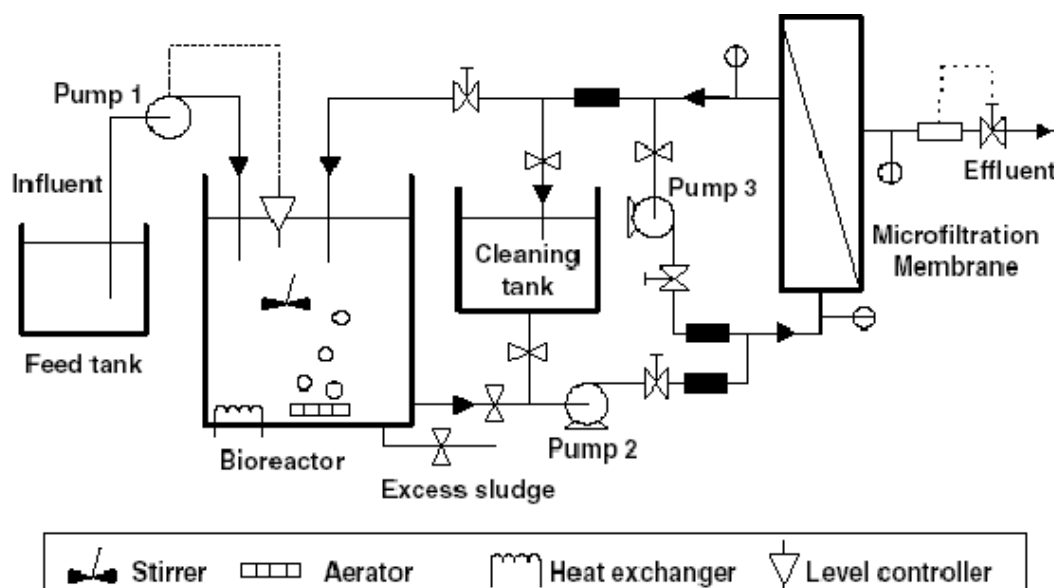
διεργασίες μεμβρανών περιγράφονται ως ακολούθως (σχήμα 3.2), (Osmonics, 2001):



Σχήμα 3.2: Φάσμα διήθησης. Διακρίνεται η υπερδιήθηση και το εύρος του μεγέθους των πόρων σε διάφορους τύπους διήθησης (Osmonics Inc., 1996).

3.1.2 Μικροδιήθηση

Μικροδιήθηση ονομάζεται η διήθηση διαμέσου μεμβράνης όπου το εύρος του μεγέθους των πόρων αυτής είναι από 0,1 – 1 μm . Ο συνδυασμός μικροδιήθησης με τη διεργασία του παρατεταμένου αερισμού έχει δοκιμαστεί ικανοποιητικά σε εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων για περισσότερα από 10 χρόνια. Ο συνδυασμός ονομάζεται “βιοαντιδραστήρας μεμβράνης μικροδιήθησης” (MMB). Μια τέτοια μονάδα σε πιλοτικό στάδιο φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων στερεών σε ένα ρευστό, την κατακράτηση συγκεκριμένων βακτηριδίων, γαλακτωμάτων κλπ. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης είναι κατασκευασμένες από πολυμερή, κεραμικά μίγματα (οξειδία), ανοξείδωτο χάλυβα και σε μερικές περιπτώσεις οξειδία του αλουμινίου. Οι πιέσεις λειτουργίας που χρησιμοποιούνται είναι χαμηλές, συνήθως μεταξύ 0,5 έως 2,0 bar.



Σχήμα 3.3 : Πιλοτική μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με μικροδιήθηση (MMB)

3.1.3 Υπερδιήθηση

Το εύρος της χρήσης της στην επεξεργασία νερού και λυμάτων ολοένα αυξάνεται. Η τεχνολογία επεξεργασίας υγρών αποβλήτων υπερδιήθηση είναι πλέον από τις πιο προηγμένες. Σήμερα λειτουργούν εκατοντάδες μονάδες επεξεργασίας

νερού και λυμάτων σε ολόκληρο τον κόσμο με ραγδαία ανάπτυξη και στον Ευρωπαϊκό χώρο. Πολλά συστήματα με μεμβράνες υπερδιήθησης λειτουργούν κυρίως σε Ευρώπη, Ιαπωνία και βόρειο Αμερική (Reemtsa *et al.*, 2002). Στην Ελλάδα δεν έχουν γίνει ακόμα σημαντικά βήματα στην επεξεργασία λυμάτων με παρόμοιες διεργασίες. Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών υπερδιήθησης είναι από 0,1 μέχρι 0,01 μm και σπάνια μικρότερο από 0,005 μm . Οι συγκεκριμένες διαστάσεις ενδείκνυται για την διήθηση των μορίων του νερού αλλά και τη συγκράτηση των μικροβίων. Αναλυτικές περιγραφές της συγκεκριμένης διεργασίας δίδονται παρακάτω (πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Είδος μεμβρανών ανάλογα με το είδος των λυμάτων

	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη Οσμωση
Μεμβράνη	Συμμετρική / Ασυμμετρική	Ασυμμετρική	Ασυμμετρική	Ασυμμετρική
Πάχος Λεπτό υμένιο	10-150 μm	150-250 μm 1 μm	150 μm 1 μm	150 μm 1 μm
Εύρος μεγέθους συγκρατούμενων συστατικών	> 0.1 μm	0.01-0.1 μm	0.001-0.01 μm	< 0.001 μm
Συγκρατούμενα συστατικά	Σωματίδια Άργιλος Βακτήρια	Μακρομόρια Πολυσακχαρίτες Πρωτεΐνες Ιοί	HMWC Μono-, δι- και ολιγοσακχαρίτες Πολυσθενή αρνητικά ιόντα	HMWC LMWC Χλωριούχο νάτριο Γλυκόζη Αμινοξέα
Υλικά κατασκευής	CA Λεπτό υμένιο	CA Λεπτό υμένιο	Κεραμικά PSU, PVDF, CA Λεπτό υμένιο	Κεραμικά PP, PSU PVDF
Γεωμετρία μεμβράνης	Σωληνοειδής Κοίλων ινών	Σωληνοειδής Κοίλων ινών Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλαισίου	Σωληνοειδής Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλαισίου	Σωληνοειδής Σπειροειδούς περιέλιξης Πλακών και πλαισίου

Εύρος λειτουργίας	TMP	< 2 bar	1-10 bar	5-35 bar	15-150 bar
------------------------------	------------	---------	----------	----------	------------

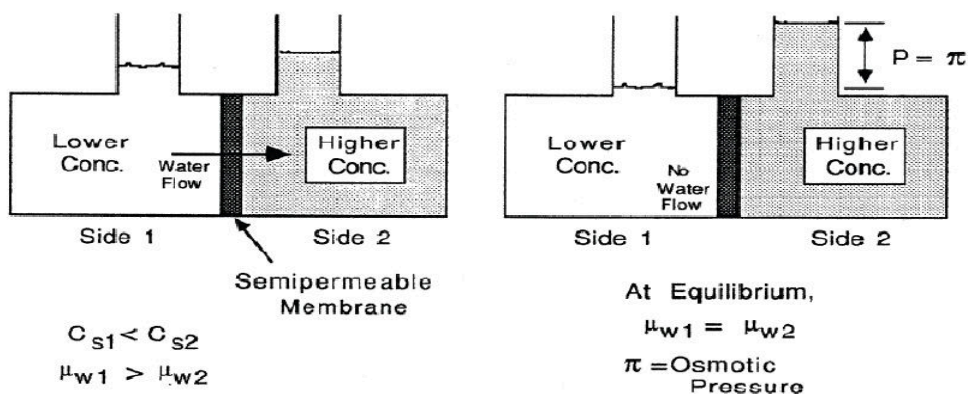
3.1.4 Νανοδιήθηση

Νανοδιήθηση είναι η διήθηση διαμέσου μεμβράνης όπου το εύρος των πόρων αυτής είναι από 0,001-0,01 μm . Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χαρακτηρίζονται από μέγεθος πόρου περίπου 1nm. Αυτός είναι ουσιαστικά ο λόγος που δόθηκε η ονομασία νανοδιήθηση στις μεμβράνες αυτής της περιοχής διαχωρισμού. Κατασκευάζονται από συνθετικά υλικά και είναι συνήθως ηλεκτρικά φορτισμένες. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να διαχωρίζουν και να απορρίπτουν σε μεγάλο βαθμό τα δισθενή ιόντα αλάτων, ενώ ταυτοχρόνως επιτρέπουν την περατότητα σε μονοσθενή ιόντα. Επίσης, έχουν υψηλή ικανότητα διαχωρισμού οργανικών ουσιών με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 200. Η νανοδιήθηση είναι μια μέθοδος διήθησης με εφαρμογή πίεσεως. Οι πιέσεις που εφαρμόζονται στα συστήματα νανοδιήθησης κυμαίνονται μεταξύ 10 έως και 30 bar. Την τελευταία δεκαετία, έχει γίνει σημαντική έρευνα στην παραγωγή μεμβρανών νανοδιήθησης και έχουμε πλέον αξιόπιστα τελικά προϊόντα μεμβρανών με πραγματικά βελτιωμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας. Η εφαρμογή της στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι δοκιμασμένη επιτυχώς (Weber *et al.*, 2003). Στην συγκεκριμένη διεργασία υπάρχουν αυστηρά όρια και περιορισμοί στην εφαρμογή χημικών, μηχανικών και θερμικών καταπονήσεων. Αυτοί οι περιορισμοί, σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος έχουν περιορίσει τις εφαρμογές της νανοδιήθησης σε μεγάλη κλίμακα, όπως αυτήν της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (Weber *et al.*, 2003). Η επίλυση των συγκεκριμένων προβλημάτων γίνεται με τη χρήση κεραμικών μεμβρανών οι οποίες έχουν την δυνατότητα να αντέχουν χημικές, θερμικές και μηχανικές πιέσεις. Το κόστος όμως παραμένει υψηλό συγκριτικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένου μεθόδους με διήθηση (υπερδιήθησης). Οι μεμβράνες νανοδιήθησης χρησιμοποιούνται πολύ αποτελεσματικά για την αφαίρεση των ιόντων από το νερό. Μια εφαρμογή της νανοδιήθησης είναι η αφαίρεση χλωριούχου νατρίου από τα νερά των γεωτρήσεων ή γενικότερα τα υφάλμυρα νερά.

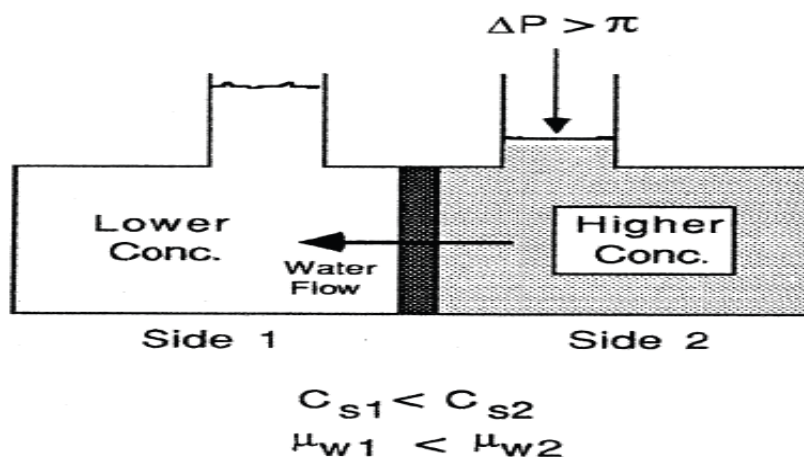
Διάφορα ρευστά όπως το αίμα περιέχουν μείγματα βιομορίων μεγέθους 1-10 μm , τα οποία πρέπει να διαχωριστούν και να καθαριστούν πριν τις εξετάσεις στο αίμα. Σε τέτοιες περιπτώσεις ο διαχωρισμός γίνεται εφικτός με τη νανοδιήθηση. Οι μεμβράνες της νανοδιήθησης είναι οι πιο ευπαθείς στη συσσώρευση στερεών στην επιφάνειά τους. Αυτό σημαίνει ότι η συχνότητα έκπλυσης πρέπει να είναι υψηλή για να αποφευχθεί η πιθανότητα θραύσης ή έμφραξης.

3.2 Αντίστροφη όσμωση

Μέσω των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης επιτυγχάνουμε το διαχωρισμό των διαλυμένων ουσιών ενός υγρού. Είναι γνωστή η ικανότητα αυτών των μεμβρανών στο διαχωρισμό και την απόρριψη τόσο του χλωριούχου νατρίου όσο και άλλων αλάτων, μικρού κυρίως μοριακού βάρους. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι, η ικανότητα απόρριψης της πλειονότητας των διαθέσιμων μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης ως προς το χλωριούχο νάτριο είναι μεγαλύτερη από 98% ενώ για τα περισσότερα ανόργανα άλατα υπερβαίνει συνήθως το 99%. Στην περιοχή της αντίστροφης ώσμωσης ο μηχανισμός διαχωρισμού ή απόρριψης της μεμβράνης είναι περισσότερο σύνθετος σε σχέση με την υπερδιήθηση και βασίζεται σε φαινόμενα διάχυσης ή σε ηλεκτροχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υλικού της μεμβράνης και του υγρού προς επεξεργασία. Οι μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης κατασκευάζονται κυρίως από συνθετικά υλικά (λεπτό συνθετικό στρώμα) όπως είναι τα πολυμερή πολυαμιδίου (PA). Οι παλαιότερες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από οξική κυτταρίνη (Cellulose acetate). Τονίζεται ότι, τα τελευταία τρία χρόνια είχαμε μία εισαγωγή στην αγορά νέων μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης με βελτιωμένα χαρακτηριστικά λειτουργίας ιδιαίτερα ως προς την αντοχή και αντίσταση στην ρύπανση (fouling) αλλά και νέα σχεδίαση με σκοπό την μείωση της βιολογικής προσβολής των μεμβρανών. Η ώσμωση είναι ένα φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο ο διαλύτης (συνήθως νερό) περνάει διαμέσου μιας ημιπερατής μεμβράνης από την πλευρά με τη μικρότερη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας προς τη πλευρά του πυκνότερου διαλύματος. Σε κατάσταση ισορροπίας, η διαφορά πίεσης ανάμεσα στις δύο πλευρές της μεμβράνης ισούται με την ωσμωτική πίεση. Για να αντιστρέψουμε την ροή του διαλύτη πρέπει να εφαρμόσουμε μία πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική. Το φαινόμενο αντίστροφης ροής διαλύτη από το πυκνότερο στο αραιότερο διάλυμα με εφαρμογή πίεσης μεγαλύτερη της ωσμωτικής πίεσης ονομάζεται “αντίστροφη ώσμωση”. Οι πόροι των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται για την αντίστροφη ώσμωση είναι της τάξεως $\leq 0,001 \mu\text{m}$. Η μεμβράνη της αντίστροφης ώσμωσης έχει μια σειρά ιδιοτήτων. Αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από χημική σύσταση του υλικού της μεμβράνης (σχεδόν πάντα πολυμερές). Τα συγκεκριμένα φαινόμενα περιγράφονται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα 3.4, 3.5).



Σχήμα 3.4 : Φαινόμενο ώσμωσης και κατάσταση ισορροπίας. Διακρίνεται η ωσμωτική πίεση (Williams, 2003).



Σχήμα 3.5: Εφαρμογή πίεσης και δημιουργία αντίστροφης ώσμωσης (Williams, 2003).

Η συνολική ροή στο σύστημα αποτελείται από τρεις ροές. Την εισροή, την εκροή και την εισροή με υψηλή συγκέντρωση (εσωτερικά του συστήματος).

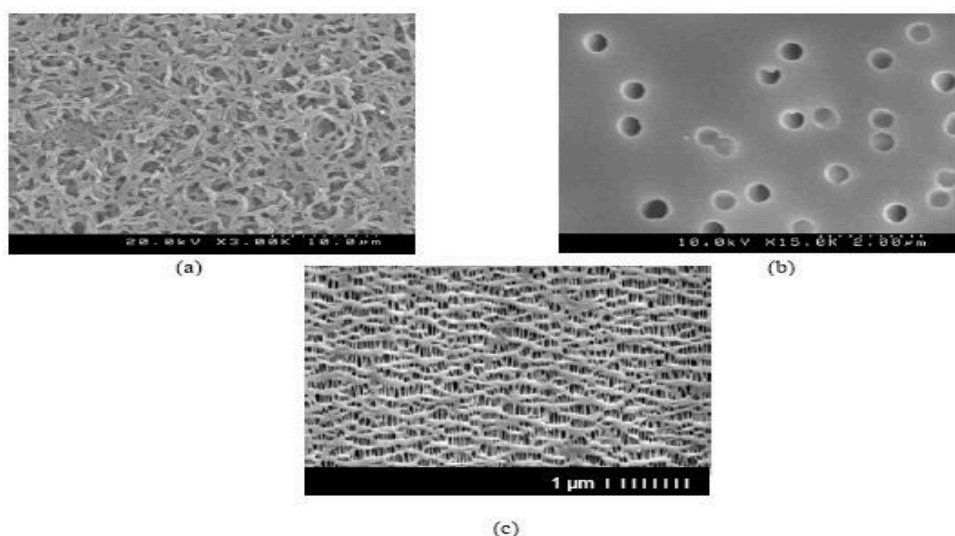
3.3 Ηλεκτροδιαπίδυση (electrodialysis, ED)

Είναι η διεργασία μεμβρανών ιοντοανταλλαγής (απλές ή διπολικές μεμβράνες), η οποία καθιστά δυνατό το διαχωρισμό, τη συμπύκνωση και τον καθαρισμό επιλεγμένων ιόντων ενός υδάτινου μείγματος (Αίβαζίδης, 2000).

4. Δομή και μέθοδοι κατασκευής μεμβρανών

Η δομή, το πορώδες και τα χαρακτηριστικά μεταφορά μάζας των περισσότερων μεμβρανών MF είναι λίγο ως πολύ σταθερά σε ολόκληρη τη διατομή των μεμβρανών. Τέτοιου είδους μεμβράνες με ομοιογενή δομή διατομής ονομάζονται συμμετρικές (symmetrical) ή ισοτροπικές (isotropic). Ο όρος ισοτροπικές σημαίνει ότι, τουλάχιστο θεωρητικά, οι μεμβράνες MF διαχωρίζουν κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο, ανεξάρτητα από τη διεύθυνση ροής του ρεύματος τροφοδοσίας (π.χ. από πάνω προς τα κάτω ή από κάτω προς τα πάνω για επίπεδες μεμβράνες). Οι ισοτροπικές μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες υποκατηγορίες. Έτσι, οι ισοτροπικές μεμβράνες μπορεί να είναι μικροπορώδεις ή πυκνές. Οι μικροπορώδεις μεμβράνες αποτελούνται συνήθως από άκαμπτα πολυμερή υλικά με μεγάλα διάκενα που σχηματίζουν αλληλοσυνδεόμενους πόρους. Οι πλέον κοινές μικροπορώδεις μεμβράνες είναι οι λεγόμενες μεμβράνες αναστροφής φάσεων (phase inversion membranes). Η κατασκευή των μεμβρανών αυτών στηρίζεται στη διαμόρφωση σε καλούπι (casting) ενός υμενίου από ένα διάλυμα πολυμερούς και διαλύτη και στην ακόλουθη εμβάπτιση του υμενίου σε ένα μη διαλύτη για το πολυμερές. Μιας και τα περισσότερα πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες εφαρμογές είναι υδρόφοβα, το νερό αποτελεί το συνηθέστερο μη διαλύτη. Κατά την επαφή τους με το νερό, τα μόρια του πολυμερούς καταβυθίζονται προς σχηματισμό της μεμβράνης. Ένας άλλος τύπος μικροπορώδους μεμβράνης είναι η λεγόμενη μεμβράνη εγχαραγμένων διαύλων (track-etched membrane). Η κατασκευή της μεμβράνης αυτής πραγματοποιείται με βομβαρδισμό (ακτινοβόληση) ενός υμενίου από πολυμερές υλικό με δέσμη ιόντων που επιτίθενται στις αλυσίδες του πολυμερούς, αφήνοντας πίσω τους “τραυματισμένα” μόρια. Εν συνεχεία, το υμένιο διέρχεται μέσω ενός όξινου διαλύματος εγχάραξης που προκαλεί διάλυση των “τραυματισμένων” μορίων προς σχηματισμό κυλινδρικών πόρων, πολλοί από τους οποίους είναι κάθετοι στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ένας λιγότερο κοινός τύπος μικροπορώδους μεμβράνης είναι η λεγόμενη μεμβράνη διογκωμένου υμενίου (expanded-film membrane). Οι μεμβράνες της κατηγορίας αυτής είναι προσανατολισμένα κρυσταλλικά πολυμερή με διάκενα που σχηματίζονται με διαδοχική εφαρμογή των διεργασιών εξώθησης και επιμήκυνσης. Αρχικά, το πολυμερές υλικό υποβάλλεται με κατάλληλο τρόπο σε εξώθηση πλησίον του σημείου τήξης του. Εν συνεχεία, το προϊόν της προηγούμενης διεργασίας ψύχεται, σκληραίνεται δια πυρακτώσεως και υποβάλλεται σε επιμήκυνση που φτάνει το 300 % του αρχικού του μήκους. Η διεργασία της επιμήκυνσης

δημιουργεί σχισμοειδείς πόρους, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 200 έως 2,500 Å. Στο Σχήμα 4.1 φαίνονται μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής σάρωσης των τριών παραπάνω τύπων ισοτροπικών μεμβρανών.



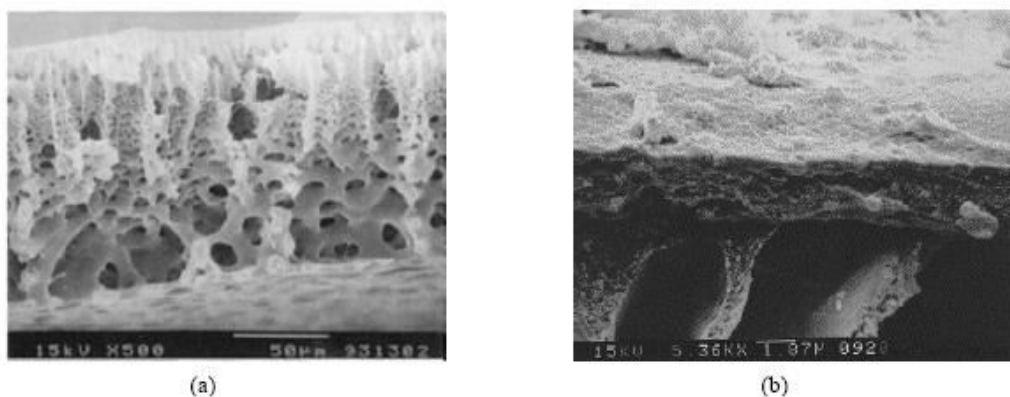
Σχήμα 4.1: Φωτογραφίες SEM της άνω επιφάνειας μιας (a) μεμβράνης αναστροφής φάσεων, (b) μεμβράνης εγχαραγμένων διαύλων και (c) μεμβράνης διογκωμένου υμενίου (Sagle and Freeman, 2001)

Σε αντίθεση με τις μεμβράνες MF, οι μεμβράνες UF δεν εμφανίζουν ομοιογενή δομή σε ολόκληρη τη διατομή τους, δηλαδή η μορφολογία τους διαφέρει σημαντικά κατά μήκος του πάχους τους. Τέτοιου είδους μεμβράνες ονομάζονται ασυμμετρικές (asymmetrical) ή ανισοτροπικές (anisotropic) και αποτελούνται από μία ενεργό στιβάδα (active layer) και μία στιβάδα υποστήριξης (support layer).

Στις ανισοτροπικές μεμβράνες, ο διαχωρισμός πραγματοποιείται στην ενεργό στιβάδα, η οποία είναι ένας λεπτός φλοιός με χαμηλό πορώδες και πολύ μικρούς κενούς χώρους. Το χαμηλό πορώδες και οι μικροί πόροι δημιουργούν σημαντική αντίσταση στη ροή που πρέπει να ελαχιστοποιηθεί κατασκευάζοντας την ενεργό στιβάδα όσο λεπτότερη γίνεται. Η ενεργός στιβάδα είναι τόσο λεπτή που δεν έχει καθόλου μηχανική αντοχή. Έτσι, η υπόλοιπη μεμβράνη αποτελείται από μία εξαιρετικά πορώδη στιβάδα που παρέχει μηχανική υποστήριξη και δημιουργεί ελάχιστη υδραυλική αντίσταση. Το πάχος της στιβάδας υποστήριξης σχεδόν αντιστοιχεί στο συνολικό πάχος της μεμβράνης. Από τα προηγούμενα, γίνεται φανερό ότι στις ανισοτροπικές μεμβράνες ο βαθμός συγκράτησης και οι μηχανικές ιδιότητες είναι δυνατό να σχεδιαστούν ξεχωριστά. Προφανώς, η διήθηση μέσω μιας ανισοτροπικής μεμβράνης δεν είναι ίδια και στις δύο διευθύνσεις. Έτσι, η διήθηση στην “εσφαλμένη” διεύθυνση μπορεί να προκαλέσει έμφραξη των πόρων της

στιβάδας υποστήριξης, καθώς και αποκόλληση της ενεργού στιβάδας από την υπόλοιπη μεμβράνη. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι ανισοτροπικών μεμβρανών, οι μεμβράνες διαχωρισμού φάσεων (phase separation membranes) και οι σύνθετες μεμβράνες λεπτού υμενίου (thin film composite membranes). Οι μεμβράνες διαχωρισμού φάσεων αναφέρονται συχνά και ως μεμβράνες Loeb-Sourirajan, από τα ονόματα των ερευνητών που τις ανέπτυξαν πρώτοι. Οι μεμβράνες Loeb-Sourirajan είναι ομοιογενείς ως προς τη χημική τους σύσταση, αλλά όχι και ως προς τη δομή τους. Η κατασκευή τους βασίζεται σε διάφορες τεχνικές αναστροφής φάσεων, όπως αυτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως (π.χ. έγχυση διαλύματος σε καλούπι ακολουθούμενη από καταβύθιση του πολυμερούς και εξάτμιση του διαλύτη), με τη διαφορά ότι, εδώ, το μέγεθος των πόρων και το πορώδες μεταβάλλονται κατά μήκος του πάχους της μεμβράνης. Τέλος, οι σύνθετες μεμβράνες λεπτού υμενίου είναι ανομοιογενείς, τόσο χημικά όσο και δομικά. Η κατασκευή τους βασίζεται σε διάφορες μεθόδους που περιλαμβάνουν διεπιφανειακό πολυμερισμό, επίχριση με κατάλληλα διαλύματα, πολυμερισμό πλάσματος, επιφανειακή κατεργασία κ.λ.π.

Στο Σχήμα 4.2 φαίνονται μικροφωτογραφίες ηλεκτρονικής σάρωσης των δύο παραπάνω τύπων, ανισοτροπικών μεμβρανών.



Σχήμα 4.2: Φωτογραφίες SEM της διατομής μιας (a) ανισοτροπικής μικροπορώδους μεμβράνης και (b) ανισοτροπικής σύνθετης μεμβράνης λεπτού υμενίου (Sagle and Freeman, ...)

4.1 Υλικά κατασκευής μεμβρανών

Η απόδοση των μεμβρανών εξαρτάται άμεσα από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υλικών κατασκευής τους. Ως ιδανικό θεωρείται το υλικό εκείνο που είναι σε θέση να παράγει υψηλούς όγκους διηθήματος χωρίς να φράσσει ή να ρυπαίνεται και,

επιπλέον, διαθέτει μεγάλη φυσική διάρκεια, είναι χημικά σταθερό και ανθεκτικό, δε βιοαποικοδομείται και, τέλος, έχει χαμηλό κόστος. Η απουσία ενός τέτοιου ιδανικού υλικού, οδήγησε τη βιομηχανία μεμβρανών στη χρησιμοποίηση μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών, τόσο οργανικών όσο και ανόργανων. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεμβρανών είναι η υδροφοβικότητα (hydrophobicity). Η εν λόγω ιδιότητα συνδέεται έντονα με την τάση των μεμβρανών για έμφραξη. Έτσι, τα υδρόφιλα υλικά, τα υλικά δηλαδή που αρέσκονται στην επαφή τους με το νερό, εμφανίζουν μικρή τάση για έμφραξη, σε αντίθεση με τα υδρόφοβα υλικά που δύναται να φράσσουν εκτεταμένα. Η υδροφοβικότητα ποσοτικοποιείται με μετρήσεις της γωνίας επαφής (contact angle measurements), κατά τις οποίες ένα σταγονίδιο νερού ή μία φυσαλίδα αέρα τοποθετείται έναντι της επιφάνειας της μεμβράνης και μετράται η γωνία μεταξύ επιφάνειας και νερού ή αέρα. Οι υδρόφοβες επιφάνειες εμφανίζουν μεγάλες γωνίες επαφής (το σταγονίδιο νερού απλώνεται στην επιφάνεια), ενώ οι υδρόφιλες επιφάνειες εμφανίζουν μικρές γωνίες επαφής (το σταγονίδιο νερού διατηρεί τη σφαιρικότητά του). Αν και η ακριβής τιμή της γωνίας επαφής εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τεχνική μέτρησης και διάφορες άλλες παραμέτρους (π.χ. επιφανειακή τραχύτητα), συνήθως κυμαίνεται από περίπου 40° με 50° για την οξική κυτταρίνη έως περίπου 110° για το πολυπροπυλένιο. Στην περίπτωση των οργανικών υλικών, η υδροφοβικότητα είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη χημική σύσταση του εκάστοτε πολυμερούς. Έτσι, πολυμερή που διαθέτουν ιονισμένες λειτουργικές ομάδες, πολικές ομάδες, ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και υδροξυ- ομάδες, τείνουν να είναι ιδιαίτερος υδρόφιλα. Δυστυχώς, οι χημικές ιδιότητες που ενισχύουν την υδροφιλικότητα έχουν την τάση να ελαττώνουν τη χημική, μηχανική και θερμική σταθερότητα, καθώς τα μόρια του νερού δρουν ως πλαστικοποιητές για τα υδρόφιλα υλικά. Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη βιομηχανία μεμβρανών περιλαμβάνουν το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλιδενοφθορίδιο (PVDF), τις πολυσουλφόνες (PSU) και πολυαιθερικές σουλφόνες (PES) και την οξική κυτταρίνη (CA), αν και ορισμένοι κατασκευαστές μεμβρανών δεν αποκαλύπτουν λεπτομέρειες σχετικά με τη χημεία των υλικών τους. Στον Πίνακα 4.1 γίνεται μία σύντομη συγκριτική παρουσίαση των προαναφερθέντων οργανικών υλικών. Άλλα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή μεμβρανών είναι χλωριούχα πολυβινύλια, πολυαμίδια, πολυακρυλικά, συμπολυμερή του ακρυλονιτριλίου και του βινυλοχλωριδίου, πολυβινυλική αλκοόλη, καθώς και ακετυλιωμένη κυτταρίνη. Τέλος, μεταξύ των ανόργανων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών κυριαρχούν το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) και του ζirkονίου (ZrO_2). Οι μεμβράνες

Έλεγχος φραγής σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών

από ανόργανα πυροσσωματωμένα υλικά χαρακτηρίζονται από εξαιρετική θερμική και χημική σταθερότητα, το κόστος όμως κατασκευής τους είναι ιδιαίτερος υψηλό.

Πίνακας 4.1 : Χαρακτηριστικά των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων οργανικών υλικών στη βιομηχανία μεμβρανών (Crittenden et al., 2005)

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

4.2 Γεωμετρία και διατάξεις μεμβρανών

Η γεωμετρία της μεμβράνης, ο τρόπος δηλαδή με τον οποίο μορφώνεται και διατάσσεται, είναι καθοριστικής σημασίας για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας της διεργασίας διαχωρισμού. Η βασική δομική μονάδα ενός συστήματος διαχωρισμού με μεμβράνες αναφέρεται στην αγγλική βιβλιογραφία ως membrane module (στα ελληνικά ο εν λόγω όρος θα μπορούσε να αποδοθεί ως πακέτο μεμβρανών, αν και δεν έχει γίνει μέχρι σήμερα ακριβής απόδοσή του), και προκύπτει από την επισύρρευση πολλών (από μερικές δεκάδες μέχρι αρκετές εκατοντάδες ή χιλιάδες) ανεξάρτητων, μεταξύ τους, μεμβρανικών στοιχείων (membrane elements), που είναι οι μεμβράνες αυτές καθαυτές. Από την ενσωμάτωση πολλών ανεξάρτητων μεταξύ τους modules σε μία ενιαία και συμπαγή κατασκευή προκύπτει τελικά η ολοκληρωμένη διάταξη διαχωρισμού.

Για ένα μεμονωμένο μεμβρανικό στοιχείο, η βέλτιστη γεωμετρία ή διαμόρφωση είναι εκείνη που εμφανίζει τα κάτωθι χαρακτηριστικά (Stephenson et al., 2001):

- Μεγάλη επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα συνολικού όγκου module.
- Υψηλός βαθμός τύρβης για αποτελεσματικότερη μεταφορά μάζας στην πλευρά τροφοδοσίας.
- Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση ανά μονάδα όγκου παραγόμενου προϊόντος (διηθήματος).
- Χαμηλό κόστος ανά μονάδα επιφάνειας μεμβράνης.
- Χαμηλή πτώση πίεσης.
- Ευκολία στον καθαρισμό ή την αντικατάσταση των μεμβρανών.
- Ευκολία ενσωμάτωσης σε module.

Ορισμένα από τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά είναι αμοιβαίως αποκλειόμενα. Για παράδειγμα, η δημιουργία έντονα τυρβώδους ροής συνεπάγεται αύξηση της ενεργειακής κατανάλωσης. Επιπλέον, ο απευθείας μηχανικός καθαρισμός των μεμβρανών είναι δυνατός μόνο σε μονάδες με μικρό λόγο επιφάνειας προς συνολικό όγκο, όπου είναι εύκολη η πρόσβαση των μεμβρανών. Τέλος, δεν είναι δυνατή η επίτευξη μεγάλου λόγου επιφάνειας μεμβράνης ανά συνολικό όγκο module δίχως τη χρησιμοποίηση στενών καναλιών τροφοδοσίας, κάτι που επηρεάζει αρνητικά τις συνθήκες καθαρισμού και τη δημιουργία τύρβης.

Επί του παρόντος, στο χώρο των διεργασιών διαχωρισμού με μεμβράνες χρησιμοποιούνται πέντε βασικές διατάξεις μεμβρανών (membrane configurations),

καθεμιά με τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς της. Οι διατάξεις αυτές, οι οποίες βασίζονται είτε σε επίπεδη είτε σε κυλινδρική γεωμετρία, είναι (Metcalf & Eddy, 2003):

- Σωληνωτή (ή σωληνοειδής) διάταξη. (σχήμα 4.3)
- Διάταξη πλακών και πλαισίου. (σχήμα 4.4)
- Διάταξη κοίλων ινών. (σχήμα 4.5)
- Διάταξη σπειροειδούς περιέλιξης. (σχήμα 4.6)
- Διάταξη κασέτας πτυχωτών φίλτρων.

Στη σωληνωτή διάταξη (tubular, TU), η μεμβράνη αποτελεί την εσωτερική επιφάνεια ενός σωλήνα υποστήριξης από πορώδη ανοξείδωτο χάλυβα ή ενισχυμένες ίνες γυαλιού και διάμετρο της τάξης των 1-2.5 mm ή και μεγαλύτερη. Πολλοί τέτοιοι σωλήνες τοποθετούνται σε κατάλληλα κυλινδρικά περιβλήματα ευρισκόμενα υπό πίεση (Σχήμα 4.3). Η ροή του ρεύματος τροφοδοσίας είναι αξονική, ενώ το διήθημα ακολουθεί ακτινική ροή και εξάγεται από τα τοιχώματα του σωλήνα. Το συμπύκνωμα συνεχίζει να κινείται στο σωλήνα κατά την αξονική διεύθυνση. Η σωληνωτή διάταξη χρησιμοποιείται γενικά για την επεξεργασία υγρών με υψηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και έντονο δυναμικό έμφραξης. Στα πλεονεκτήματά της περιλαμβάνονται η δυνατότητα καλού ελέγχου της ροής και η μεγάλη ευκολία καθαρισμού. Από την άλλη μεριά, ο ρυθμός παραγωγής διηθήματος σε σχέση με το συνολικό όγκο της διάταξης είναι χαμηλός, ενώ το κόστος των μεμβρανών είναι γενικά μεγάλο. Η διάταξη πλακών και πλαισίου (plate and frame, PF) δομείται από modules που αποτελούνται από σειρά επίπεδων μεμβρανικών φύλλων και πλακών υποστήριξης (Σχήμα 4.4). Το προς επεξεργασία υγρό κινείται μεταξύ των στενών καναλιών που σχηματίζονται από τις γειτονικές πλάκες στήριξης των μεμβρανών. Εμφανίζονται προβλήματα έμφραξης των διαύλων ροής, η διάταξη μπορεί όμως να αποσυναρμολογηθεί και να καθαριστεί μηχανικά. Αναφέρεται και ως διάταξη επίπεδων φύλλων (flat sheet, FS). Η διάταξη κοίλων ινών (hollow fibers, HF) δομείται από modules που προκύπτουν από την επισώρευση εκατοντάδων ή χιλιάδων τριχοειδών μεμβρανικών σωληνίσκων διαμέτρου 0.2-0.5 mm. Η όλη διάταξη περικλείεται από κέλυφος ευρισκόμενο υπό πίεση. Η τροφοδοσία μπορεί να γίνει από την εξωτερική (ροή από έξω προς τα μέσα) ή από την εσωτερική (ροή από μέσα προς τα έξω) επιφάνεια των ινών. Στα πλεονεκτήματα της εν λόγω διάταξης περιλαμβάνονται η μεγάλη επιφάνεια μεμβράνης ανά μονάδα συνολικού όγκου, η δυνατότητα καλού ελέγχου της ροής και το σχετικά χαμηλό κόστος. Από την άλλη μεριά, εμφανίζονται προβλήματα έμφραξης και δυσκολία στον καθαρισμό, ο οποίος κατά βάση επιτυγχάνεται με αντιστροφή της ροής. Στη διάταξη σπειροειδούς περιέλιξης (spiral wound, SW), ένα εύκαμπτο πλέγμα διαχωρισμού ροής (για το διήθημα) τοποθετείται μεταξύ δύο επίπεδων μεμβρανικών φύλλων. Οι μεμβράνες

στεγανοποιούνται σε τρεις πλευρές, ενώ ένας διάτρητος σωλήνας συλλογής του διηθήματος προσαρμόζεται στην πλευρά των μεμβρανών που παραμένει ανοιχτή. Μετά την προσθήκη ενός δεύτερου εύκαμπτου πλέγματος διαχωρισμού ροής (για την τροφοδοσία), τα επίπεδα φύλλα τυλίγονται γύρω από το διάτρητο σωλήνα συλλογής, σχηματίζοντας ένα συμπαγές κυλινδρικό σάντουιτς (Σχήμα 4.5). Η ονομασία της διάταξης αυτής, οφείλεται στο γεγονός ότι οι γραμμές ροής του διηθήματος έχουν ελικοειδή μορφή. Τέλος, η διάταξη κασέτας πτυχωτών φίλτρων (pleated-cartridge filters) χρησιμοποιείται αποκλειστικά σε εφαρμογές μικροδιήθησης. Οι διατάξεις αυτού του είδους προορίζονται συνήθως, βάσει σχεδιασμού, για μία και μόνο χρήση. Στον Πίνακα 4.2 γίνεται μία σύντομη συγκριτική παρουσίαση των πέντε βασικών διατάξεων μεμβρανών.

Πίνακας 4.2: Σύντομη παρουσίαση των πέντε βασικών διατάξεων μεμβρανών.

Διάταξη	Λόγος επιφάνειας προς όγκο (m ² /m ³)	Κόστος	Δημιουργία τύρβης	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Εφαρμογές
Σωληνωτή	20-30	Πολύ υψηλό	Πολύ καλή	Εύκολος μηχανικός καθαρισμός Ανοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις TSS	Υψηλό κόστος επένδυσης και αντικατάστασης μεμβρανών	Διήθηση κάθετης ροής Υγρά με υψηλά TSS
Πλάκες και πλαίσιο	400-600	Υψηλό	Μέτρια	Δυνατότητα αποσυναρμολόγησης για καθαρισμό	Περίπλοκη σχεδίαση Δεν καθαρίζεται με αντίστροφη πλύση	UF, RO
Κοίλες ίνες	5,000-40,000	Πολύ χαμηλό	Πολύ φτωχή	Συμπαγής δομή Καθαρισμός με αντίστροφη πλύση Ανοχή σε υψηλά επίπεδα κολλοειδών	Ευαισθησία σε απότομες μεταβολές της πίεσης	MF, UF
Σπειροειδής περιέλιξη	800-1,000	Χαμηλό	Φτωχή	Χαμηλό ενεργειακό κόστος Στιβαρή και συμπαγής δομή	Δυσκολία καθαρισμού Δεν καθαρίζεται με αντίστροφη πλύση	UF, RO
Κασέτα πτυχωτών φίλτρων	800-1,000	Χαμηλό	Πολύ φτωχή	Στιβαρή κατασκευή Συμπαγής δομή	Εύκολη έμφραξη Αδυναμία καθαρισμού	MF νεκρού άκρου



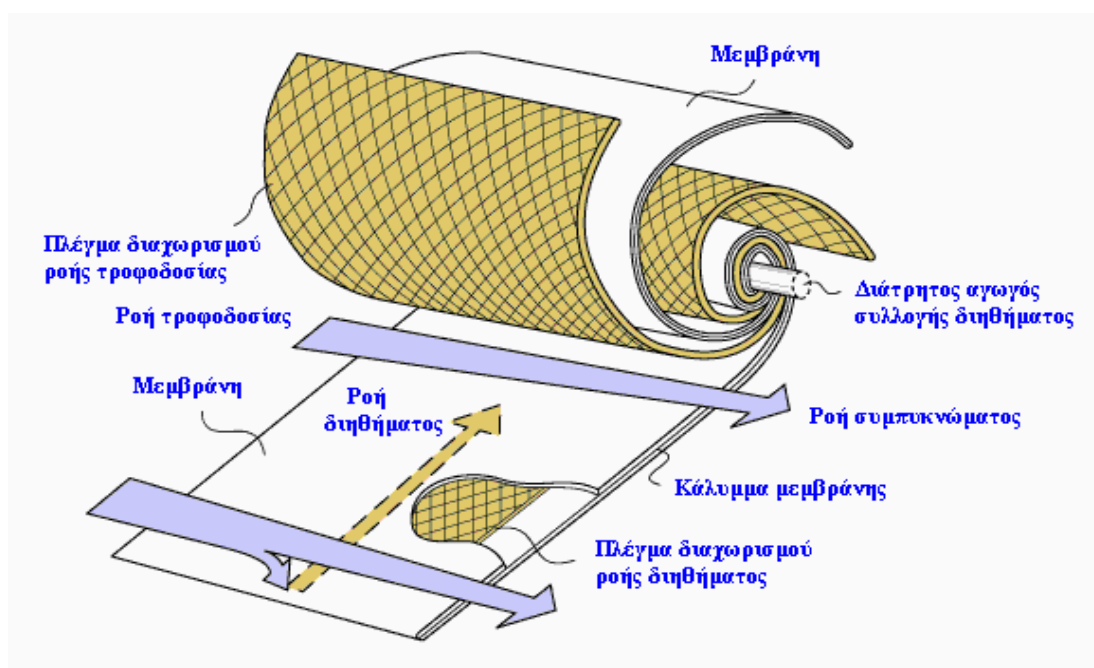
Σχήμα 4.3: Διατάξεις σωληνοειδών μεμβρανών (membrane.en.alibada.com)



Σχήμα 4.4: Διάταξη μεμβρανών τύπου πλακών και πλαισίου (www.ecologixsystems.com)



Σχήμα 4.5: Διάταξη (κασέτα) εμβαπτισμένων μεμβρανών τύπου κοίλων ινών (www.zenon.com)



Σχήμα 4.6: Σχηματική απεικόνιση διάταξης μεμβρανών σπειροειδούς περιέλιξης (www.mtrinc.com)

4.3 Μηχανισμός διήθησης

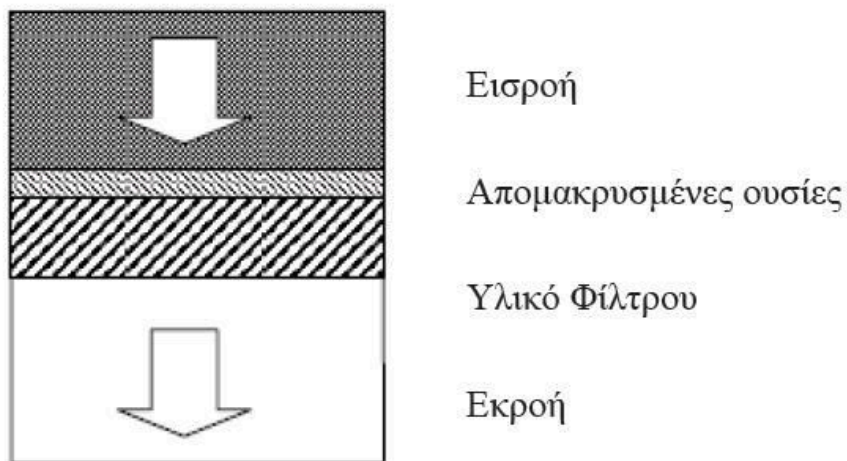
Παράμετροι

Τα βασικότερα στοιχεία της μεμβράνης με βάση τη ροή από τους πόρους αυτής είναι:

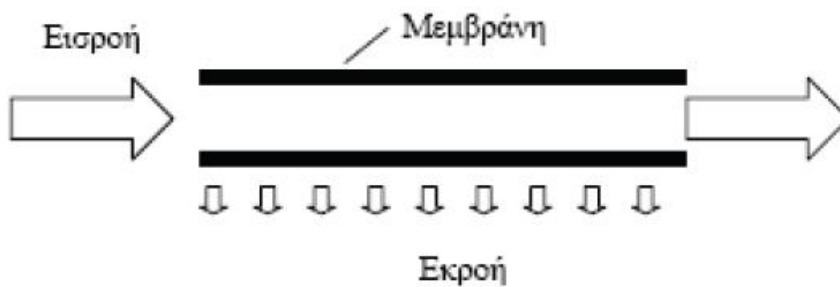
- Η αντοχή της μεμβράνης
- Η απαιτούμενη εφαρμοζόμενη δύναμη προς 1m^2 της μεμβράνης
- Οι υδροδυναμικές συνθήκες στην επιφάνεια της μεμβράνης
- Η πλήρωση και η κένωση/καθαριότητα της μεμβράνης
- Ειδική παροχή διηθήματος (ΕΠΔ) (ποσότητα υγρού που περνάει ανά μονάδα εμβαδού μεμβράνης στη μονάδα του χρόνου συνήθως $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{sec}$)

4.3.1 Διάταξη

Στις περισσότερες μεμβράνες υπάρχουν τριών τύπων ροές. Η εισροή, η ροή του διαχωρισμού (ή συμπύκνωμα) και η εκροή. (σχήμα 4.7 , σχήμα 4.8)

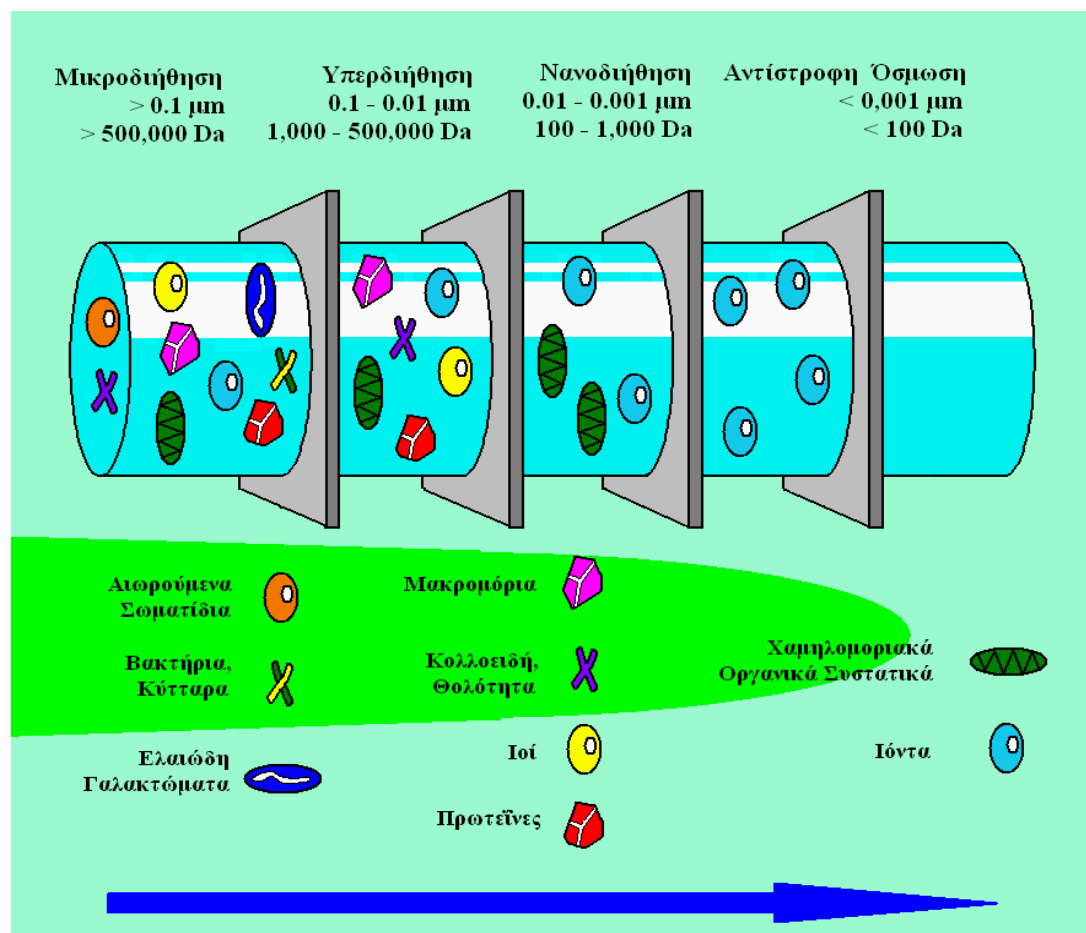


Σχήμα 4.7: Λειτουργία μεμβράνης με διάταξη “Dead-end”



Σχήμα 4.8: Λειτουργία μεμβράνης με διάταξη “Crossflow”

Πίνακας 4.3: Σύγκριση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών (Osmonics HandBook, 2001)

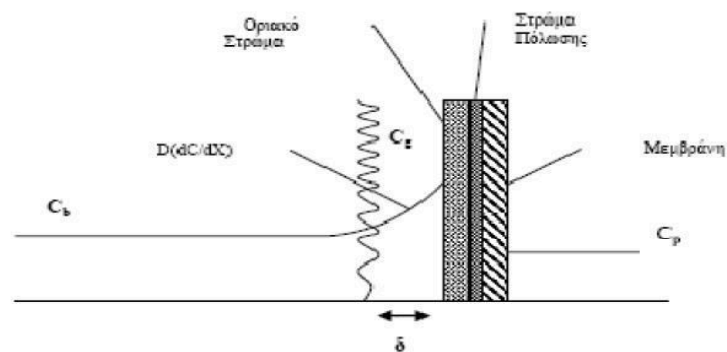


4.3.2 Κρίσιμη ιδιότητα

Η σημαντική ιδιότητα για το διαχωρισμό με υπερδιήθηση είναι η διάμετρος (μέγεθος) των διαχωριζομένων σωματιδίων, δεδομένου ότι ο κύριος μηχανισμός είναι η διήθηση. Αυτό φυσικά συνδέεται και με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, μετελική επίδραση στην ημιπερατότητα της μεμβράνης υπερδιήθησης. Επίσης σημαντικός παράγοντας είναι η συγκέντρωση του διαλύματος που διαχωρίζεται, η εφαρμοζόμενη πίεση ή η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης, εκτός από δρώσα δύναμη, αποτελεί επίσης μια κρίσιμη ιδιότητα της διεργασίας. Θεωρητικά η κρίσιμη ιδιότητα για την μεταφορά μάζας ενός συστατικού είναι πάντοτε το ηλεκτροχημικό δυναμικό (Gekas *et al.*, 2002).

4.3.4 Πόλωση συγκέντρωσης

Πόλωση συγκέντρωσης είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγραφεί η τάση της διαλυμένης ουσίας να συσσωρεύεται πάνω στη μεμβράνη. Η συσσώρευση είναι αναγκαστικά συνάρτηση της ροής από τους πόρους της μεμβράνης. Για τις περιπτώσεις της λειτουργίας υπό πίεση με διάταξη “cross flow” συμβαίνει ακριβώς το ίδιο πράγμα. Με την αύξηση της ροής αυξάνεται και η συσσώρευση των στερεών. Η μείωση της ροής σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους θα εξομαλύνει τη λειτουργία. Απαραίτητη, όμως, με βάση όλα τα παραπάνω καθίσταται η αντίστροφη πλύση της μεμβράνης. Η αντίστροφη πλύση, έστω και για πολύ μικρές χρονικές περιόδους σε πολύ χαμηλές ροές, θα αφαιρέσει τα στερεά από την επιφάνεια της μεμβράνης και θα μειώσει την πιθανότητα σπασίματος. Παράλληλα το σύστημα θα υποχρεούται να δουλεύει σε σταθερές ροές με διακοπή της λειτουργίας και εφαρμογή αντίστροφης πλύσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα. (σχήμα 4.9)



Σχήμα 4.9: Πόλωση συγκέντρωσης σε μεμβράνη υπερδιήθησης

4.3.5 Εφαρμοζόμενη πίεση

Η συνολική αντίσταση της μεμβράνης στην περατότητα ενός ρευστού βασίζεται σε ένα αριθμό παραμέτρων. Η σωστή διαχείριση των παραμέτρων βοηθούν στον σωστό σχεδιασμό και λειτουργία της μεμβράνης. Τέτοιοι παράμετροι είναι:

- Η συγκέντρωση των διαλυμένων ουσιών (RO & UF) ή των ιόντων (ED) κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης.
- Η δημιουργία επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης από μακρομόρια που δεν μπορούν να περάσουν από τους πόρους.
- Η συσσώρευση στερεών στην μεμβράνη (MF).
- Η συσσώρευση των διαχωριζομένων στερεών πάνω ή μέσα στους πόρους της μεμβράνης.

Κύριος μηχανισμός, όπως αναφέρεται παραπάνω είναι η διήθηση (Sieving effect). Αυτό που έχει μεγαλύτερη διάμετρο από τη διάμετρο των πόρων συγκρατείται. Η διήθηση είναι τριών ειδών:

1. Επιφανειακή διήθηση
2. Διήθηση σε βάθος
3. Δημιουργία πλακούντα (Cake filtration). Μετά το φράξιμο των πόρων δεν αφήνει να περάσει κάτι που θα περνούσε αν δεν είχε σχηματιστεί ο πλακούντας. Δρῶσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης ή η κλήση της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης (Gekas *et al.*, 2002). Όμως σπάνια η διαφορά πίεσης είναι η μόνη δρῶσα δύναμη. Δευτερεύουσες δρῶσες δυνάμεις μπορεί να προέρχονται από την πύκνωση της συγκέντρωσης και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταφερόμενων μορίων και του υλικού της μεμβράνης. Πύκνωση έχουμε όταν τα συσσωρευμένα στερεά βρίσκονται σε εν διαλύσει κατάσταση. Σ' αυτή την περίπτωση δεν έχουμε δημιουργία πλακούντα, αλλά μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων στερεών (Gekas *et al.*, 2002).

4.3.6 Περατότητα του νερού

Αν χρησιμοποιήσουμε μόνο καθαρό νερό ως τροφοδοσία, τότε η μόνη αντίσταση στο πέρασμα του νερού θα είναι η ίδια η μεμβράνη. Η ροή σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται ροή καθαρού νερού (pure water flow) ή περατότητα του νερού (water permeability, L_v) και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό της μεμβράνης. Στην πλειοψηφία των εφαρμογών υπερδιήθησης το νερό είναι ο διαλύτης. Η περατότητα του νερού μετράται πριν και μετά τη χρήση για να καθοριστεί αν η μεμβράνη επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. Η διαφορά οφείλεται στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης και των χαρακτηριστικών της (fouling effects) με τη χρήση. Η δρώσα δύναμη για τη μεταφορά του νερού είναι η διαφορά της πίεσης εγκάρσια της μεμβράνης.

4.3.7 Περατότητα διαλύματος

Όταν έχουμε διάλυμα η ταχύτητα ροής του περάσματος θα είναι μικρότερη από αυτή του καθαρού νερού. Η μείωση της ροής μπορεί να οφείλεται στην πόλωση της συγκέντρωσης, στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης (fouling) και ίσως στη μεταβολή του ιξώδους. Στην περίπτωση που δεν έχει μειωθεί η απόδοση της μεμβράνης (fouling), η περατότητα της μεμβράνης, παραμένει η ίδια και η μείωση της ταχύτητας ροής μπορεί να ερμηνευτεί ως μείωση της δρώσας δύναμης κατά ένα ποσό (π.χ. η ωσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση των τοιχωμάτων μείον την ωσμωτική πίεση της διαλυμένης ουσίας στη συγκέντρωση τροφοδοσίας).

4.4.1 Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών (Membrane Bioreactors – MBRs)

Γενικά

Πιλοτικές δοκιμές σχετικά με την απορρύπανση των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις διάφορες διεργασίες αλλά και με την ανάκτηση νερού-χημικών μέσων για ανακύκλωση, μπορούν να πραγματοποιηθούν βάσει των δυνατοτήτων της τεχνολογίας μεμβρανών. Υπάρχουν πολλές εφαρμογές της τεχνολογίας μεμβρανών στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Οι μεμβράνες αποτελούν εναλλακτική λύση ως προς τις κλασσικές βιολογικές και φυσικοχημικές μεθόδους επεξεργασίας, όπως καταβύθιση ή χημική καθίζηση, συσσωμάτωση, αερισμός και προσρόφηση. Οι

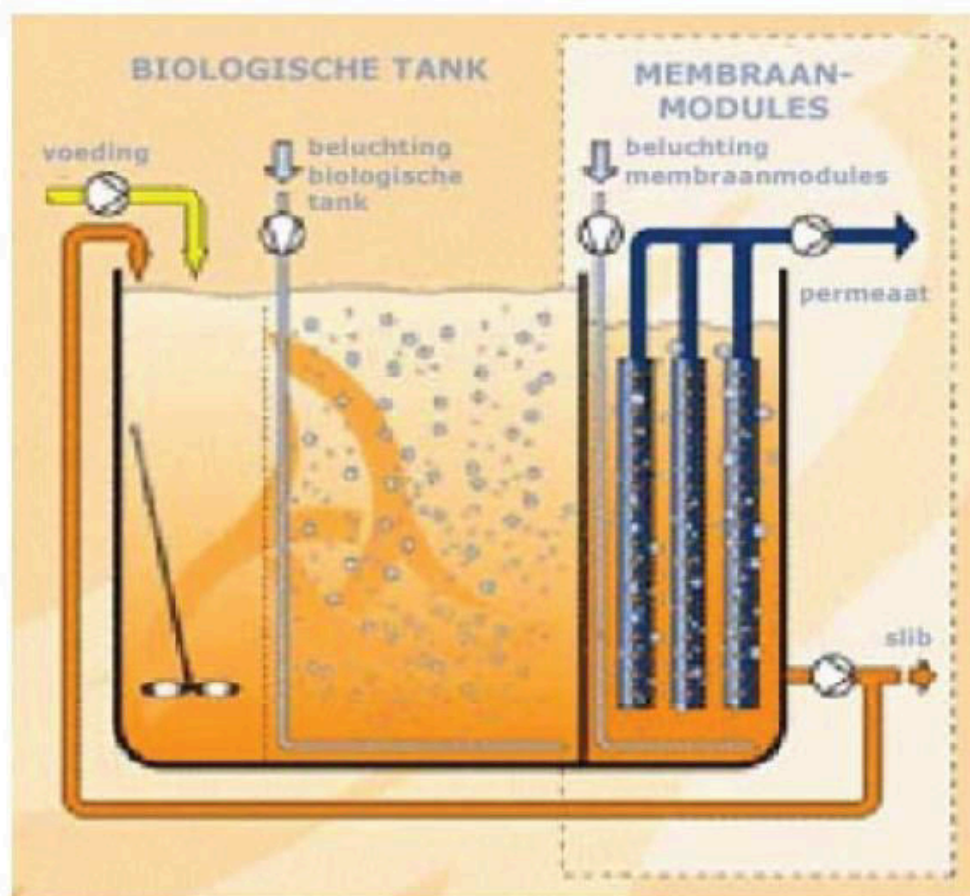
κλασσικές μέθοδοι παρουσιάζουν περιορισμένη δυνατότητα για πλήρη απορρύπανση των υγρών αποβλήτων και ιδιαίτερα μειωμένα χαρακτηριστικά ανάκτησης και ανακύκλωσης στην παραγωγική διαδικασία χρήσιμων χημικών μέσων και νερού καλής ποιότητας. Η μέθοδος διήθησης που χρησιμοποιείται περισσότερο στην τεχνολογία περιβάλλοντος είναι η υπερδιήθηση. Οι περισσότερες εφαρμογές βιοαντιδραστήρων με διήθηση διαμέσου μεμβρανών έχουν γίνει με την χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης.

Περιγραφή

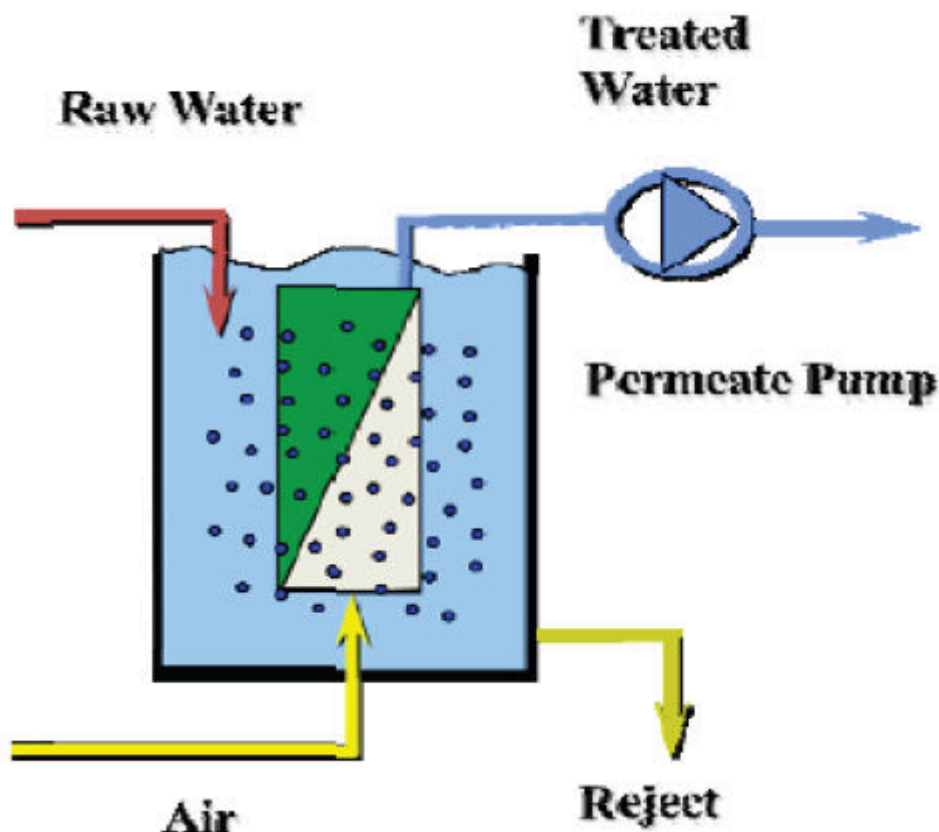
Μια διάταξη για την περίπτωση όπου η εκροή της δεξαμενής αερισμού περνάει μέσα από το στάδιο της μεμβράνης και μετά ανακυκλοφορούνται τα συγκεντρωμένα στερεά, πίσω στη δεξαμενή αερισμού. Αυτή η διάταξη ονομάζεται “παράπλευρης ροής” (sidestream) (σχήμα 4.11). Μια άλλη διάταξη για ένα σύστημα MBR είναι αυτό όπου η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στη δεξαμενή αερισμού (βιοαντιδραστήρας). Αυτή η διάταξη ονομάζεται “εμβυθιζόμενη” (submersed) (σχήμα 4.12). Η αεριζόμενη βιομάζα βρίσκεται μέσα στην ίδια δεξαμενή. Και στις δύο περιπτώσεις η πίεση λειτουργίας ή διαμεμβρανική πίεση (TMP) και η κίνηση στη μεμβράνη δημιουργούνται από μία αντλία. Ο διαχωρισμός γίνεται μέσα στη δεξαμενή αερισμού με διήθηση. Τα συσσωρευμένα στερεά στην επιφάνεια της μεμβράνης αφαιρούνται μέσω της τριβής και της περατότητα του ατμοσφαιρικού αέρα πάνω στην μεμβράνη ο οποίος χρησιμοποιείται για τον αερισμό στην δεξαμενή αερισμού. Η επεξεργασία νερού με υπερδιήθηση παρέχει νερό υψηλής ποιότητας (με εφαρμογή κενού σε βυθισμένες μεμβράνες στο νερό). Οι μεμβράνες διαθέτουν μέγεθος πόρων από 0,01 μm, και μπορούν να αφαιρέσουν από το νερό στερεά, πρωτόζωα, βακτήρια, και τους περισσότερους ιούς. Οι μεμβράνες αποτελούνται από πολλές κυλινδρικές ίνες στις οποίες ασκείται κενό από μία αντλία. Το επεξεργασμένο νερό τραβιέται μέσα από τις κοίλες της μεμβράνης και συγκεντρώνεται σε μια δεξαμενή.

Στις μεμβράνες κατά τη χρήση τους δεν εφαρμόζονται υπερβολικές πιέσεις ή απότομες αλλαγές πίεσεως. Η έκπλυση της μεμβράνης επιτυγχάνεται με αντίστροφη πλύση σε πολύ χαμηλή πίεση λόγω της υψηλής διαπερατότητας της μεμβράνης. Με την εφαρμογή αυτού του συστήματος καταργείται το στάδιο της τελικής καθίζησης από τη συμβατική μέθοδο επεξεργασίας. Το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης είναι τέτοιο ώστε να εξασφαλίζει την συνολική απομάκρυνση των στερεών. Κατά τη διήθηση απομακρύνονται επίσης από την εκροή τα παθογόνα και οι ιοί. Ένα μεγάλο θετικό στις εφαρμογές συστημάτων MBR είναι η ελάχιστη απαίτηση χώρου εγκατάστασης. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχει πολύ υψηλή συγκέντρωση ιλύος στο

χώρο του βιοαντιδραστήρα έτσι ώστε να μειώνεται ο απαιτούμενος όγκος αυτού (Cornel *et al.*, 2003).



Σχήμα 4.11 : Διάταξη MBR sidestream



Σχήμα 4.12: Διάταξη MBR submersed

4.4.1.1 Τρόποι διαμόρφωσης βιοαντιδραστήρων μεμβρανών

Ο MBR διαχωρισμού βιομάζας (biomass separation MBR), ο πλέον κοινός τύπος MBR, προκύπτει από την ενσωμάτωση ενός αντιδραστήρα αιωρούμενης βιομάζας και μιας μονάδας διήθησης μέσω μεμβρανών σε μία ενιαία διεργασία. Η τοποθέτηση της μονάδας των μεμβρανών μπορεί να γίνει είτε εξωτερικά του αντιδραστήρα, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος “εξωτερικός MBR” (external MBR) ή “MBR παράπλευρης ροής” (side-stream MBR), είτε απευθείας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οπότε προκύπτει ο λεγόμενος “MBR βυθιζόμενων ή εμβαπτιζόμενων μεμβρανών” (submerged/immersed MBR – SMBR). Οι δύο βασικοί αυτοί τρόποι διαμόρφωσης των συστημάτων MBR απεικονίζονται παραστατικά στο σχήμα 4.13.

Ο MBR διαχωρισμού βιομάζας δεν πρέπει να συγχέεται με τη χρησιμοποίηση μεμβρανών για τριτοβάθμια επεξεργασία εκροών, έπειτα από βιολογική επεξεργασία και καθίζηση. Στον MBR παράπλευρης ροής, η μονάδα των μεμβρανών είναι ανεξάρτητη από το βιοαντιδραστήρα. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο βιοαντιδραστήρα όπου αναμιγνύεται με τη βιομάζα. Στη συνέχεια, το μίκτο υγρό εξαναγκάζεται με τη

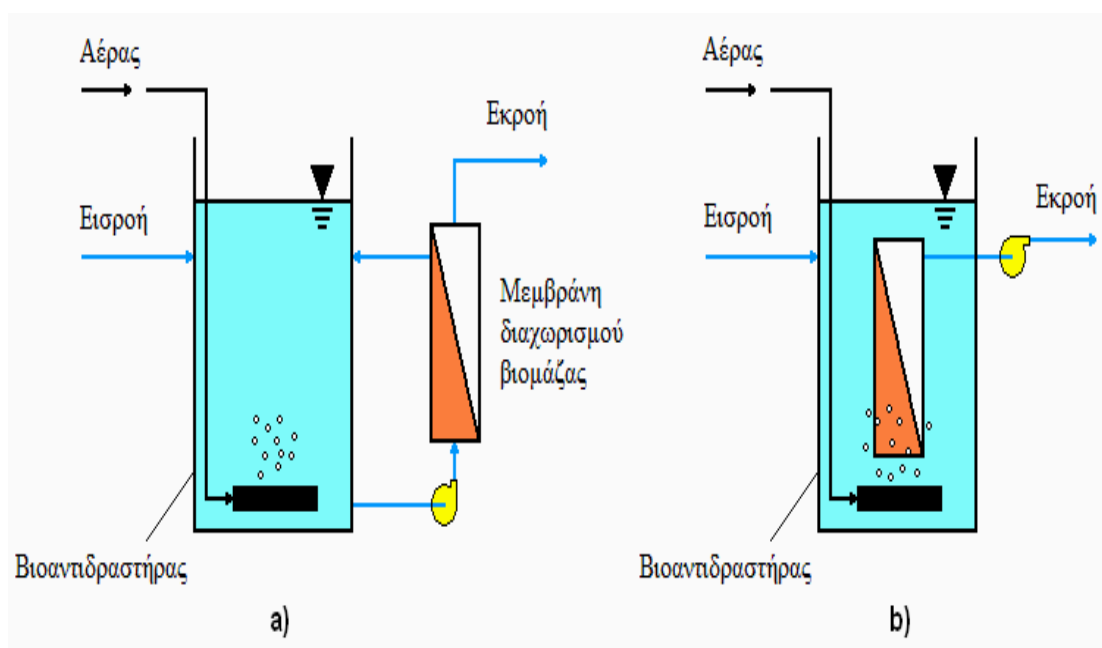
βοήθεια αντλίας να διατρέξει ένα βρόχο ανακυκλοφορίας, στον οποίο παρεμβάλλεται η μονάδα των μεμβρανών. Το παραγόμενο διήθημα οδηγείται προς περαιτέρω επεξεργασία (π.χ. απολύμανση) ή απορρίπτεται απευθείας σε κάποιον αποδέκτη, ενώ το κατακράτημα επιστρέφει μέσω του βρόχου στο βιοαντιδραστήρα. Για το διαχωρισμό της βιομάζας χρησιμοποιούνται συνήθως σωληνοειδείς διατάξεις μεμβρανών που λειτουργούν υπό καθεστώς cross-flow. Η δημιουργία διαμεμβρανικής πίεσης (TMP), αλλά και η ρύθμιση των υδροδυναμικών συνθηκών στο εσωτερικό των σωληνοειδών μεμβρανών γίνεται μέσω αντλίας. Στον MBR βυθιζόμενων μεμβρανών δεν υπάρχει βρόχος ανακυκλοφορίας, καθώς ο διαχωρισμός πραγματοποιείται μέσα στον ίδιο τον αντιδραστήρα. Ως εκ τούτου, το καθεστώς ροής είναι υποχρεωτικά dead-end. Υπό αυτές τις συνθήκες, η διαμεμβρανική πίεση (TMP) λειτουργίας προκύπτει από το υδραυλικό ύψος του υγρού πάνω από τη μεμβράνη. Σε ορισμένα συστήματα, η αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP) λειτουργίας υποβοηθείται από την εφαρμογή ήπιας αναρρόφησης μέσω αντλίας κενού.

4.4.1.2 Διάταξη

Δύο βασικές διατάξεις χρησιμοποιούνται συνήθως για τα συστήματα MBR. Στην πρώτη η μεμβράνη βρίσκεται εμβυθιζόμενη στην δεξαμενή των λυμάτων και στην δεύτερη βρίσκεται εξωτερικά αυτής σε διάταξη παράπλευρης ροής. Στη παρούσα μελέτη εστιάζουμε στην πρώτη.

- Εμβυθισμένες μεμβράνες (submerged membranes), εφαρμόζονται κυρίως στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Στην περίπτωση αυτή η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα, οπότε η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες, ενώ δεν υπάρχει κύκλωμα ανακυκλοφορίας, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα. Οι μεμβράνες υποβάλλονται σε κενό (<0,5 bar) για την απόληψη του κατεργασμένου νερού, ενώ συμπιεσμένος αέρας εισάγεται στη βάση του στοιχείου της μεμβράνης. Καθώς οι φυσαλίδες αέρα ανεβαίνουν, παρέχουν το απαιτούμενο οξυγόνο για τις αερόβιες συνθήκες και παράλληλα καθαρίζουν την επιφάνεια των μεμβρανών από τα σωματίδια, μειώνοντας έτσι την αναπόφευκτη επιδείνωση της ικανότητας διήθησης.
- Εξωτερικές μεμβράνες παράλληλης/παράπλευρης ροής (sidestream), οι οποίες εφαρμόζονται κυρίως για βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς θεωρούνται

αντιοικονομικές για τα αστικά απόβλητα, εξαιτίας του υψηλού ενεργειακού κόστους που απαιτείται για να επιτευχθούν οι επιθυμητές ταχύτητες. Στην περίπτωση αυτή, οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές δράσεις πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες, ενώ η βιομάζα τροφοδοτείται, υπό πίεση, σε ένα κύκλωμα ανακυκλοφορίας μέσα στο οποίο περιέχονται οι μονάδες των μεμβρανών και στο οποίο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορεί στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς. Παρά το υψηλό ενεργειακό κόστος, η διάταξη αυτή απαιτεί μικρότερη έκταση, το οποίο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα για τις βιομηχανικές μονάδες, έχει μικρότερο κόστος κατασκευής και επιπλέον μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών (μέχρι και 30 g/L) [Ζαχαρίας (2005), Li et al. (2008)].



Σχήμα 4.13: Σχηματική απεικόνιση a) MBR παράπλευρης ροής, b) MBR βυθιζόμενων μεμβρανών (Submerged Membrane Batch Reactor – SMBR) (Metcalf & Eddy, 2003)

4.4.2 Λειτουργία μεμβρανών υπερδιήθησης

4.4.2.1 Λειτουργία σε περιβάλλον με πολλά στερεά

Οι μεμβράνες βυθίζονται μέσα στη δεξαμενή όπου υπάρχουν αιωρούμενα στερεά χωρίς να δημιουργούνται προβλήματα στη λειτουργία τους. Οι ροές λειτουργίας είναι ανεξάρτητες από το ποσοστό των στερεών και από τη στροβιλότητα της παροχής. Αυτή η ιδιότητα δύναται να κρατήσει σταθερό το σύστημα ακόμα και σε περιπτώσεις που υπάρχουν προβλήματα στην προκαθίζηση. Με το να είναι βυθισμένες οι μεμβράνες έχουν τη δυνατότητα να λειτουργούν με πολύ μικρή εφαρμογή κενού, σε αντίθεση με άλλες μεμβράνες όπου λειτουργούν υπό υψηλή πίεση. Η εφαρμογή κενού είναι της τάξης των 10 – 50 kPa (1,5 – 7,5 psi). Το κόστος επίτευξης αυτού του κενού είναι πολύ χαμηλό. Η διήθηση δεν επιτρέπει την περατότητα των στερεών με αποτέλεσμα να καθιστά την ποιότητα της εκροής ανεξάρτητη από τα χαρακτηριστικά καθιζήσεως της βιομάζας (Lim *et al.*, 2004).

4.4.2.2 Διόγκωση πόρων

Η έκπλυση της μεμβράνης δημιουργεί αμελητέα διόγκωση των πόρων της μεμβράνης. Η διόγκωση u964 των πόρων επιτρέπει σε μεγαλύτερα από τις προδιαγραφές σωματίδια να διαπερνούν τη μεμβράνη. Διόγκωση των πόρων συμβαίνει όταν η μεμβράνη υπόκειται σε υψηλές πιέσεις, ειδικά κατά την έκπλυση αυτής. Οι βυθιζόμενες μεμβράνες δημιουργούν υψηλής και σταθερής ποιότητας εκροή χωρίς διόγκωση στους πόρους μιας και δεν χρησιμοποιείται υψηλή πίεση. Οι μεμβράνες έχουν σχεδιαστεί να είναι υπερβολικά διαπερατές και να έχουν υψηλή αντοχή σε σπασίματα, χωρίς να μειώνεται η ροή από αυτές (Zenon, 2000).

4.4.2.3 Χημική ανθεκτικότητα

Οι μεμβράνες είναι γενικά ανθεκτικές στο ενεργό χλώριο σε συγκέντρωση μέχρι 1.000 mg/L. Αυτό δίνει τη δυνατότητα της απολύμανσης πριν από τη επεξεργασία για καλύτερο μικροβιακό έλεγχο. Ακόμη είναι ανθεκτικές και σε όλα τα τυπικά οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται. Αυτό σημαίνει ότι είναι αδύνατο να γίνει χλωρίωση πριν από την επεξεργασία. Εκτός εάν συμπεριληφθεί στάδιο

απομάκρυνσης του χλωρίου με ενεργό άνθρακα (AC) είτε με τη χρήση όξινου θειώδους νατρίου. Η αντοχή στο χλώριο βοηθάει στην εύκολη απολύμανση της μεμβράνης. Η μεμβράνη είναι ανθεκτική στις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτήν τη μορφή επεξεργασίας. Τα όρια που δεν πρέπει να υπερβαίνονται αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα 4.4. Η μεμβράνη είναι σχεδιασμένη να αντέχει μεγαλύτερες τιμές από τις παρακάτω σαν επίπεδο ασφαλείας στη χρήση (Zenon, 2003).

Πίνακας 4.4: Αντοχή της κοίλης μεμβράνης (hollow fiber) σε χημικές ουσίες (Zenon, 2003)

Τύπος Μέγιστη συγκέντρωση
Χλώριο 1,000 mg/L
Sodium Hypochlorite 1,000 mg/L
Χλωραμίνες 1,000 mg/L
Υδροξείδιο του νατρίου 100 mg/L ή pH < 10.5 στους 40oC
Ενεργός Άνθρακας σε σκόνη Απεριόριστο
Θειικό αργίλιο Απεριόριστο σε pH 4.5 – 8.5
Τριχλωριούχος σίδηρος Απεριόριστο σε pH 3.5 – 9.0
Υπερμαγγανικό κάλιο < 100 mg/L
Πολυαργιλικό χλώριο Απεριόριστο σε pH 4.5 – 8.5

4.4.3 Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών

Ο διαχωρισμός της βιομάζας με την βοήθεια των διεργασιών της υπερδιήθησης και της μικροδιήθησης παρουσιάζει κάποια σημαντικά *πλεονεκτήματα* (Ehrig, 2003):

1. Με τις μεθόδους αυτές μπορούμε να διαχωρίσουμε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βιομάζας από το μικό υγρό,

2. Με τις μεθόδους αυτές έχουμε την δυνατότητα να εξασφαλίσουμε την ποιότητα της εξόδου του διευγασμένου υγρού καθώς όλη η βιομάζα συγκρατείται στο εσωτερικό της δεξαμενής,
3. Με τις μεθόδους αυτές διασπώνται τα συσσωματώματα βιομάζας, αυξάνοντας έτσι την ενεργό επιφάνεια των διαθέσιμων μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος και με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η αύξηση της απόδοσης του εγκατεστημένου συστήματος επεξεργασίας, ιδιαίτερα κατά την διάρκεια της νιτροποίησης.

Εκτός όμως των πλεονεκτημάτων που προκύπτουν από την ανάπτυξη των διεργασιών υπερδιήθησης και μικροδιήθησης, είναι σημαντικό να αναφέρουμε τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των Βιοαντιδραστήρων Μεμβρανών όπως αυτά εξάγονται από την χρήση τέτοιων συστημάτων στην επεξεργασία διαφόρων ειδών υγρών αποβλήτων.

4.4.3.1 Πλεονεκτήματα

1. Υψηλής ποιότητας εκροή, ελεύθερη στερεών,
2. Δυνατότητα απολύμανσης εκροής χωρίς χρήση χημικών,
3. Στους Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών λαμβάνει χώρα συνδυασμένη *απομάκρυνση COD, στερεών και θρεπτικών σε μία ενιαία μονάδα* με αλληπάλληλα στάδια αερόβιων – αναερόβιων – ανοξικών σταδίων με μεγάλες δυνατότητες ευελιξίας στον προγραμματισμό λειτουργίας του συστήματος,
4. Στους Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών επιτυγχάνονται *υψηλές συγκεντρώσεις βιομάζας* στο μικτό υγρό που σύμφωνα με την βιβλιογραφία μπορεί να φτάσουν τις 25,000 mg/L MLSS στην περίπτωση επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων, ενώ στην περίπτωση εφαρμογής τέτοιων συστημάτων στην επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, οι συγκέντρωση της βιομάζας ανέρχεται και στις 80,000 mg/L MLSS. Συνεπάγεται λοιπό πως εξαιτίας των αυξημένων συγκεντρώσεων βιομάζας στο μικτό υγρό λαμβάνει χώρα επιτάχυνση των μηχανισμών βιοαποδόμησης των ρυπαντικών φορτίων του ρεύματος εισόδου.
5. Στους Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών έχουμε την *δυνατότητα επεξεργασίας αποβλήτων υψηλής οργανικής φόρτισης* εξαιτίας των διαφορετικών συνθηκών που μπορούμε να εφαρμόσουμε στον λειτουργικό προγραμματισμό των συστημάτων MBR αλλά και εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων βιομάζας που αναπτύσσονται σε τέτοια συστήματα, όπως προαναφέρθηκε.
6. Οι Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών δύναται να λειτουργήσουν σε μικρούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής (Hydraulic Retention Time – HRT) και μεγάλες

ηλικίες λάσπης (Sludge Retention Time –SRT), χωρίς κίνδυνο έκπλυσης της βιομάζας, Το γεγονός αυτό συνεπάγεται την δυνατότητα *ανεξάρτητου ελέγχου του υδραυλικού χρόνου παραμονής και της ηλικίας της ενεργού ιλύος.*

Στους Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών λαμβάνει χώρα *χαμηλή ή μηδενική παραγωγή περίσσειας ιλύος.*

1. Ανεπηρέαστη λειτουργία από προβλήματα διόγκωσης της λάσπης.
2. Μειωμένες απαιτήσεις χώρου.
3. Ταχεία εκκίνηση (start-up).
4. Δυνατότητα τοποθέτησης μεμβρανών σε προϋπάρχουσες εγκαταστάσεις (retrofitting).
5. Υψηλής ποιότητας εκροή, ελεύθερη στερεών.

4.4.3.2 Μειονεκτήματα

1. Στους Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών προκύπτουν περιορισμοί λόγω *ανεπαρκούς αερισμού* στον τρόπο λειτουργίας τους, εξαιτίας των μεγάλων συγκεντρώσεων MLSS που αναπτύσσονται με αποτέλεσμα ο παροχετευόμενος αέρας να καταναλώνεται κατά βάση προς κάλυψη αναγκών κυτταρικής συντήρησης και παρά την αερόβια βιοαποδόμηση του ρυπαντικού φορτίου. Επίσης προκύπτουν λειτουργικοί περιορισμοί λόγω *προβληματικής ανάμιξης* στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διακριτά στρώματα ενεργού ιλύος, η πυκνότητα των οποίων μειώνεται από την βάση του αντιδραστήρα προς της ελεύθερη επιφάνεια του.
2. Στους Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών ένα σημαντικό πρόβλημα που εντοπίζεται είναι *η ρύπανση των μεμβρανών* λόγω των επικαθήσεων βιομάζας και άλλων ανόργανων συστατικών στην ενεργό επιφάνεια αυτών, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η ροή διηθήματος μέσω των πόρων της μεμβράνης.
3. Οι Βιοαντιδραστήρες Μεμβρανών χαρακτηρίζονται από *υψηλό κόστος αγοράς και αντικατάστασης των μεμβρανών.* Το κόστος των απαιτούμενων μεμβρανών είναι κατά προσέγγιση ανάλογο του μεγέθους της εγκατάστασης, σε αντίθεση με τις συμβατικές μονάδες επεξεργασίας που επιδεικνύουν μία φθίνουσα οικονομία κλίμακας. Το γεγονός αυτό, θέτει ένα σαφή περιορισμό στο μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος μιας οικονομικά βιώσιμης μονάδας MBR.

4.5 Κόστος και Οικονομικότητα των Μεμβρανών

Οι τιμές των συστημάτων μεμβρανών ήταν σταθερές από τα μέσα της δεκαετίας του '70 μέχρι το 1989. Κατά το ίδιο διάστημα οι τιμές στην Αμερική μειώνονταν μέχρι του σημείου που η διαφορά ήταν δυσανάλογη. Το 1989, τα στοιχεία μεμβρανών επαναλαμβανόμενης περιέλιξης (spiral wound) εισήχθησαν μαζί στην γαλακτοβιομηχανία, με αποτέλεσμα το κόστος τους, σε διάστημα λίγων μηνών, να υποτριπλασιαστεί και από 1,400 \$ ανά m² στα 370 \$ ανά m² μεμβράνης.

Από το 1989 οι τιμές αυτές έχουν μειωθεί περαιτέρω και έτσι στις αρχές το 2001 το κόστος, για ένα αντίστοιχο σύστημα στην φαρμακευτική βιομηχανία, ανέρχονταν στα 200 – 300 \$ ανά m². Αντίστοιχα συστήματα που χρησιμοποιούνται στην γαλακτοβιομηχανία πωλούνται προς 150 – 250 \$ ανά m² και συστήματα που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού πωλούνται 70 – 150 \$ ανά m².

Αυτή η μείωση του κόστους μπορεί να προσελκύει περισσότερους χρήστες που εφαρμόζουν τέτοιες μεθόδους όμως το χαμηλό περιθώριο κέρδους των κατασκευαστών οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του κόστους συντήρησης και την παροχή εγγυήσεων σωστής λειτουργίας.

4.5.1 Συστήματα Επαναλαμβανόμενης Περιέλιξης (Spiral Wound Elements)

Για πολλά χρόνια τα στοιχεία επαναλαμβανόμενης περιέλιξης (Spiral Wound Elements), ήταν τα φτηνότερα συστήματα ανά m² επιφάνειας μεμβράνης. Οι τιμές αυτές ελαχιστοποιήθηκαν μέχρι τις αρχές του 2000 σε σημείο που περαιτέρω μείωση κρίνεται ασύμφορη λόγω των μικρών περιθωρίων κέρδους.

4.5.2 Κόστος Αντικατάστασης Στοιχείων Επαναλαμβανόμενης Περιέλιξης

Οι τιμές που αναφέρονται σε αυτό το τμήμα, διαφέρουν από χώρα σε χώρα και εξαρτώνται από τον αριθμό των στοιχείων και τον τρόπο κατασκευής των. Έτσι λοιπόν οι τιμές διαμορφώνονται ως εξής:

- Λεπτής Επιφάνειας Μεμβράνες Αντίστροφης Οσμωσης (Reverse Osmosis – RO): 15 – 25 \$ ανά m²
- Λεπτής Επιφάνειας Μεμβράνες Νανοδιήθησης (Nanofiltration – NF): 20 – 40 \$ ανά m²

- Πολυσουλφονικής Επιφάνειας Μεμβράνες Υπερδιήθησης (Ultrafiltration – UF): 25 – 50 \$ ανά m²
- Εξειδικευμένα στοιχεία μεμβρανών: 35 – 70 \$ ανά m²
- Η εγκατάσταση στοιχείων επαναλαμβανόμενης περιέλιξης (Spiral Wound Sells) κοστίζει 300 – 500 \$ ανά m² εγκαθιστάμενης επιφάνειας.

4.5.3 Αυλωτά Συστήματα (Tubular Systems)

Τα αυλωτά συστήματα που υπάρχουν στην αγορά με χαμηλό κόστος είναι λίγα και η τιμή τους κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τα συστήματα επαναλαμβανόμενης περιέλιξης. Υπόκεινται σε αυστηρούς περιορισμούς στην θερμοκρασία και την πίεση λειτουργίας και γι' αυτό είναι ανταγωνιστικά μόνο σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Η τιμή τους κυμαίνεται από 1000 \$ ανά m² ενώ η αντικατάστασή τους κοστίζει περίπου 200 \$ ανά m².

4.5.4 Συστήματα Επίπεδης Επιφάνειας (Flat Sheet Systems)

Όταν η τιμή των μεμβρανών επίπεδης επιφάνειας ήταν περίπου 200 – 300 \$ ανά m² οι αγοραστές επέλεξαν να αποκτήσουν απλές μεμβράνες με κόστος 130 – 180 \$ ανά m². Τα ολοκληρωμένα συστήματα με πλάκες και πλαίσιο (plate en' frame systems), μπορούν να κατασκευαστούν και να πουληθούν με ικανοποιητικό κέρδος σε τιμές που προσεγγίζουν αυτές των συστημάτων επαναλαμβανόμενης περιέλιξης. Στις απαρχές της μεθόδου διήθησης μεμβράνες, τα συστήματα με πλάκες και πλαίσιο (plate en' frame systems) παρέχονταν σε κόστος 2000 – 3000 \$ ανά m² εξαιτίας πολιτικών αποφάσεων. Στις μέρες μας αντί να κατακλειστεί η αγορά από τέτοια συστήματα, συνέβη το αντίθετο. Τα συστήματα είναι εξαιρετικά σπάνια.

4.5.5 Συστήματα με Ίνες (Fiber Systems)

Ο τύπος αυτός μεμβρανών παρέχεται σε πολύ υψηλή τιμή, συνήθως >1700 \$ ανά m² και χρησιμοποιείται για την επεξεργασία λιπαρών γαλακτωμάτων και μη αποβουτυρωμένου γάλακτος και σπανιότερα για άλλες εφαρμογές. Η αντικατάσταση των στοιχείων κοστολογείται σε >700 \$ ανά m².

Υπάρχουν νέα συστήματα ινών τα οποία κοστίζουν περίπου 300 \$ ανά m². Τα συστήματα αυτά αναμένεται να δημιουργήσουν το αντίπαλο δέος στις μεμβράνες επαναλαμβανόμενης περιέλιξης.[Jorgen Wagner, “Membrane Filtration Handbook”, Osmonics Separation Group, 2001]

5. Μελέτη ρύπανσης μεμβρανών

5.1 Ρύπανση μεμβρανών

Ο σημαντικότερος ανασταλτικός παράγοντας λειτουργίας των μεμβρανών είναι το φαινόμενο της ρύπανσης. Ως ρύπανση των μεμβρανών, θεωρείται η εναπόθεση ανεπιθύμητων συστατικών στο εσωτερικό των πόρων ή και στην επιφάνειά τους, με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση του ρυθμού του παραγόμενου διηθήματος με ταυτόχρονη υποβάθμιση της ποιότητάς του. Οι βασικοί μηχανισμοί ρύπανσης των μεμβρανών είναι οι εξής:

- Η μερική φραγή των πόρων λόγω της απορρόφησης σωματιδίων στο εσωτερικό τους (pore constriction).
- Η πλήρης φραγή των πόρων (pore blockage).
- και η δημιουργία στοιβάδας στην επιφάνεια της μεμβράνης (cake filtration). Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί απαντώνται συνήθως σε μεμβράνες με χαμηλά όρια διαχωρισμού, όπως είναι οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, ενώ η δημιουργία στοιβάδας χαρακτηρίζει την ρύπανση των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης. Ο κατηγοριοποίηση της ρύπανσης γίνεται συνήθως με βάση την φύση του ρυπαντή. Έτσι, οι τέσσερις σημαντικότερες κατηγορίες ρύπανσης που απαντώνται στην πράξη είναι οι εξής:
- Η ανόργανη ρύπανση, η οποία περιλαμβάνει ενώσεις όπως τα υδροξείδια των μετάλλων, τα άλατα του ασβεστίου κ.α.
- Η οργανική ρύπανση, η οποία περιλαμβάνει ρύπανση από πρωτεΐνες, φυσική οργανική ύλη, πολυσακχαρίτες, κ.α.
- Η ρύπανση από κολλοειδή σωματίδια.
- και τέλος η βιολογική ρύπανση, η οποία προκαλείται από βακτήρια ή άλλους ζωντανούς μικροοργανισμούς.

Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί πως στον παραπάνω διαχωρισμό, τα όρια κάθε κατηγορίας δεν είναι αυστηρά καθορισμένα και πως συχνά παρατηρούνται αλληλοεπικαλύψεις μεταξύ τους. Συμπερασματικά, μπορεί να λεχθεί πως η ρύπανση των μεμβρανών κατά πρώτον και η πόλωση συγκέντρωσης κατά δεύτερον, αποτελούν τα σημαντικότερα προβλήματα στη λειτουργία των μεμβρανών.

5.1.1 Ανόργανη ρύπανση

Η εναπόθεση ανόργανων αλάτων στην επιφάνεια των μεμβρανών αποτελεί ένα ιδιαίτερα σοβαρό πρόβλημα που δρα ανασταλτικά στην ομαλή λειτουργία τους. Η ανόργανη ρύπανση οφείλεται στην ανάπτυξη υψηλών τιμών συγκέντρωσης ενός ή περισσοτέρων ανόργανων συστατικών της τροφοδοσίας, οι οποίες όταν υπερβαίνουν τα όρια διαλυτότητάς των συστατικών, οδηγούν στη δημιουργία κρυστάλλων στην επιφάνεια των μεμβρανών. Οι πιο συνηθισμένες επικαθήσεις ανόργανων αλάτων είναι τα θειικά, τα ανθρακικά και τα φθοριούχα άλατα του ασβεστίου, το θειικό στρόντιο και βάριο καθώς και υδροξείδια του σιδήρου και του αλουμινίου. κ.α. Έτσι, οι πιο συχνοί ανόργανοι ρυπαντές είναι το CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaF_2 . κ.α. Η ανόργανη ρύπανση, όπως και οι υπόλοιπες κατηγορίες ρύπανσης, οδηγεί στην μείωση της απόδοσης της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να ασκούνται στα συστήματα μεμβρανών ολοένα και υψηλότερες τιμές πίεσης, άρα και μεγαλύτερο λειτουργικό κόστος, για τη διατήρηση της επιθυμητής ανοιγμένης ροής του διηθήματος. Το πρόβλημα συνήθως επιδεινώνεται όταν επιχειρείται να αυξηθεί η ανάκτηση της διεργασίας, πράγμα που οδηγεί σε αυξημένη συγκέντρωση στο ρεύμα του συμπυκνώματος καθιστώντας το υπέρκορο, κυρίως στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης. αλουμινίου. Έτσι, οι πιο συχνοί ανόργανοι ρυπαντές είναι το CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaF_2

Οι κυριότερες παράμετροι που επιδρούν στο σχηματισμό της ανόργανης ρύπανσης είναι η συγκέντρωση των αλάτων στο ρεύμα του συμπυκνώματος, η θερμοκρασία, οι υδροδυναμικές συνθήκες της διεργασίας, το pH καθώς και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης, όπως το υλικό κατασκευής της, η τραχύτητα, το φορτίο της κτλ. Ο μηχανισμός της κινητικής αυτού του είδους ρύπανσης αποτελείται από δύο στάδια: α) το στάδιο πυρηνογένεσης (nucleation), κατά το οποίο ένας πυρήνας ή σωματίδιο μικρού μεγέθους δημιουργείται στην επιφάνεια της μεμβράνης ή στο εσωτερικό των πόρων και β) το στάδιο της ανάπτυξης (growth). Στο δεύτερο στάδιο, ο πυρήνας μεγαλώνει σε μέγεθος και τελικά δημιουργείται ένα λεπτό υμένιο από κρυστάλλους. Σημειώνεται πως ο ρυθμός ανάπτυξης είναι διαφορετικός για κάθε κρύσταλλο και μεταβάλλεται με τον χρόνο. Επιπλέον, η “πρόσφυση” (adhesion) των σχηματιζόμενων κρυστάλλων στην επιφάνεια της μεμβράνης αποτελεί σημαντικό παράγοντα της ανόργανης ρύπανσης. Στην περίπτωση μικρής πρόσφυσης, είναι πιθανόν ο κρύσταλλος να αποκολληθεί, υπό την επίδραση των διατμητικών τάσεων λόγω της εφαιπτομενικής ταχύτητας του

ρευστού. Στην αντίθετη περίπτωση, ο αρχικός κρύσταλλος οδηγεί σε ένα συνεκτικό στρώμα ρύπανσης (scaling).

Στις διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης, ο μεγαλύτερος κίνδυνος εμφάνισης ανόργανης ρύπανσης εντοπίζεται στο ρεύμα του συμπυκνώματος και πιο συγκεκριμένα στο τελευταίο στοιχείο μεμβράνης σε μια συστοιχία. Για τον λόγο αυτό, θα πρέπει να γίνεται εκτίμηση των συνθηκών κορεσμού του συμπυκνώματος κατά μήκος ολόκληρης της συστοιχίας μεμβρανών. Οι υπολογισμοί στηρίζονται στην γνώση της σύστασης του νερού τροφοδοσίας και του συντελεστή συμπύκνωσης. Ο τελευταίος, για κάθε συστατικό i της τροφοδοσίας ορίζεται από τη σχέση:

$$CF_i = \frac{1 - (1 - R_i)}{1 - r} \approx \frac{1}{1 - r}$$

όπου r είναι ο βαθμός ανάκτησης του διηθήματος και R_i ο συντελεστής απόρριψης κάθε ιόντος, ο οποίος σε ένα σύστημα αντίστροφης ώσμωσης για τα περισσότερα ιόντα είναι σχεδόν μονάδα.

5.1.2 Οργανική ρύπανση

Οι οργανικοί ρυπαντές που απαντώνται στα φυσικά νερά αλλά και στα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν τους πιο “περίπλοκους” ρυπαντές. (Li & Elimelech, 2004). Ο χαρακτηρισμός αυτός οφείλεται τόσο στη σύσταση του υγρού τροφοδοσίας όσο και στην πολυπλοκότητα των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διήθηση των διαλυμένων οργανικών ενώσεων. Συχνά λοιπόν, σημειώνονται αλληλοεπιδράσεις μεταξύ των οργανικών ενώσεων και ιδιαίτερα παρουσία πολυσθενών ιόντων (π.χ ασβεστίου και μαγνησίου) προξενώντας μείωση της απόδοσης των μεμβρανών αλλά και ποιοτική υποβάθμιση του παραγόμενου διηθήματος. Αν και οι τιμές των συγκεντρώσεων τους είναι ιδιαίτερα χαμηλές ($\approx 1-8$ mg/L) σε σχέση με τις αντίστοιχες των ανόργανων ρυπαντών (μερικές χιλιάδες mg/L), εντούτοις η οργανική ρύπανση αποτελεί σε πολλές περιπτώσεις τη σημαντικότερη αιτία υποβάθμισης των μεμβρανών.

Η οργανική ρύπανση προκαλείται από πλήθος οργανικών συστατικών που περιέχονται στο νερό. Οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα επιφανειακά νερά αλλά και στο απόρρευμα των μονάδων επεξεργασία αστικών λυμάτων είναι τα χουμικά και φουλβικά οξέα, οι πολυσακχαρίτες, οι πρωτεΐνες και οι αμινογλυκόλες. Συντονισμένες προσπάθειες

γίνονται επίσης για την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των οργανικών ενώσεων καθώς και των αλληλεπιδράσεων ρυπαντών και μεμβρανών. Γενικά, θεωρείται πως φαινόμενα όπως οι αλληλεπιδράσεις λόγω ηλεκτρικών φορτίων, οι χημικοί δεσμοί και οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις διαδραματίζουν πρωταγωνιστικό ρόλο στην οργανική ρύπανση των μεμβρανών (Ang & Elimelech, 2006; Hong & Elimelech, 1997). Τέλος, όσον αφορά τους κύριους μηχανισμούς ρύπανσης, εκτιμάται πως αυτοί περιλαμβάνουν την προσρόφηση στο εσωτερικό των πόρων και τον σχηματισμό πηκτωμάτων ή στοιβάδων στην επιφάνεια των μεμβρανών.

5.1.3 Κολλοειδής ρύπανση

Η κολλοειδής ρύπανση, δεν θα έπρεπε να αποτελεί ξεχωριστή κατηγορία ρύπανσης μιας και η προέλευση των σωματιδίων που περιλαμβάνει είναι τόσο οργανική όσο και ανόργανη. Παρόλα αυτά, τα σωματίδια με μέγεθος από 0.01 έως 1 μm, σύμφωνα με τους Pott *et al.* (1981) εμφανίζουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά στην συμπεριφορά τους και για τον λόγο αυτό μελετώνται ξεχωριστά. Τα πιο συνήθη κολλοειδή ανόργανα σωματίδια είναι ο κολλοειδής σίδηρος και τα κολλοειδή σωματίδια του αργιλίου και του πυριτίου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης τα χουμικά οξέα, η λιγνίνη και η τανίνη, τα οποία είναι πολυφαινολικές αρωματικές ενώσεις που προήλθαν από την αποσύνθεση ιστών φυτικής προέλευσης, όπως επίσης οι πολυσακχαρίτες και οι λιποπρωτεΐνες. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται μερικά από τα σημαντικότερα κολλοειδή σωματίδια που συναντάμε στα φυσικά νερά και ειδικότερα στο θαλασσινό νερό).

Πίνακας 5.1: Κολλοειδή σωματίδια στα φυσικά νερά (Ning, 1999).

-Μικροοργανισμοί
-Βιολογικά υπολείμματα (φυτικής και ζωικής προέλευσης)
-Πολυσακχαρίτες
-Λιποπρωτεΐνες
-Άργιλος (ένυδρα πυριτικά με αλουμίνιο και σίδηρο)
-Λίπη
-Έλαια
-Χουμικά οξέα, φουλβικά οξέα, τανίνες, λιγνίνες
-Οξειδία του σιδήρου και του μαγγανίου
-Ανθρακικό ασβέστιο

5.1.4 Βιολογική ρύπανση (Biofouling)

Κατά τη βιολογική ρύπανση μιας μεμβράνης παρατηρείται ο σχηματισμός στην επιφάνεια της, ενός υμενίου με ζωντανούς μικροοργανισμούς (biofilm), το οποίο και είναι υπεύθυνο για την ποιοτική και ποσοτική υποβάθμιση του προϊόντος της διεργασίας. Στους μικροοργανισμούς αυτούς ανήκουν τα μικρόβια, τα βακτήρια, οι μύκητες, οι μικροάλγες κ.α. Η δημιουργία του υμενίου, είναι αποτέλεσμα της κίνησης των μικροοργανισμών, λόγω είτε της διάχυσης (Brownian κίνηση), είτε της βαρυτικής έλξης, είτε της συναγωγής. Η στοιβάδα που σχηματίζεται μπορεί να αποτελείται, στην πιο απλή περίπτωση, αποκλειστικά από ένα στρώμα με μικροοργανισμούς, ωστόσο συνήθως περιλαμβάνει πολλαπλά στρώματα ζωντανών και μη μικροοργανισμών καθώς και τα εξωκυτταρικά τους προϊόντα όπως είναι ετεροπολυσακχαρίτες, οι γλυκοπρωτεΐνες, τα λιπίδια κτλ.

Η βιολογική ρύπανση των μεμβρανών χρήζει ιδιαίτερης προσοχής εξαιτίας του γεωμετρικού ρυθμού αύξησης της. Είναι δυνατόν, ένα απλό βακτήριο που εισέρχεται σε ένα στοιχείο μεμβράνης, να οδηγήσει σε εκτεταμένη βιορύπανση, ιδιαίτερα όταν ο ρυθμός ανάπτυξης του πληθυσμού του είναι μεγάλος. Επιπλέον, η ικανότητα προσκόλλησης των βακτηρίων που απαρτίζουν τον υμένα δεν είναι στατική αλλά δυναμική, μιας και αυξάνεται με τον χρόνο, λόγω της σύνθεσης των εξωκυτταρικών πολυμερικών ενώσεων (extracellular polymeric substances, EPS). Με τον τρόπο αυτόν, τα παραγόμενα πολυμερή επικαλύπτουν τα γειτονικά κύτταρα, δημιουργώντας έτσι μία ένυδρη πηκτή, στην επιφάνεια της μεμβράνης.

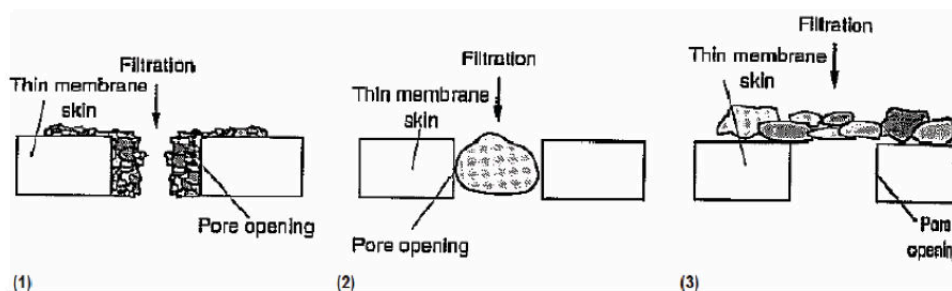
Η παρουσία των εξωκυτταρικών πολυμερών βοηθά στην επιβίωση και στον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών που περιέχονται σε έναν υμένα, λειτουργώντας ως προστατευτικό φράγμα απέναντι στην εισβολή χημικών ουσιών όπως είναι τα αντιβακτηριακά μέσα (χλώριο και άλλα μικροβιοκτόνα). Επιπλέον, το πλέγμα των εξωκυτταρικών πολυμερών ενισχύει τους δεσμούς των κυττάρων με την μεμβράνη, σταθεροποιώντας τη δομή του υμενίου και μειώνοντας παράλληλα την πιθανότητα αποκόλλησης λόγω των διατμητικών τάσεων.

5.1.5 Συσσώρευση στερεών (FOULING)

Περιγραφή

Η συσσώρευση στερεών αποτελεί το πιο σημαντικό πρόβλημα στις διεργασίες με νερό όπου χρησιμοποιούνται μεμβράνες (Huang *et al.*, 2004). Η δημιουργία επίστρωσης στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (fouling) αυξάνει την αντίσταση της μεμβράνης στην κίνηση του ρευστού. Το φαινόμενο του fouling χωρίζεται σε δύο περιπτώσεις εμφάνισης. Η πρώτη ονομάζεται επιφανειακό fouling (macro) και η δεύτερη ονομάζεται fouling στους πόρους (micro). Στην πρώτη περίπτωση έχουμε επιστρώσεις στερεών που προήλθαν από μία υψηλή σε στερεά παροχή που δεν επιτρέπει τη ροή στους πόρους. Όταν δημιουργηθεί μία τέτοια επίστρωση στερεών είναι πιθανόν να έχουμε και ανάπτυξη βιομάζας ανάμεσα στις μεμβράνες (Roest *et al.*, 2002). Γενικά υπάρχουν τρεις μηχανισμοί 'fouling' που συνεργούν στην αντίσταση της ροής λόγω συσσώρευσης διαλυμένων στερεών στη μεμβράνη (Σχήμα 4.10):

- 1) Αλλοίωση της μεμβράνης λόγω παρουσίας χημικών τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με τη μεμβράνη ή βιολογικών μέσων που μπορούν να αποικίσουν στη μεμβράνη (pore narrowing).
- 2) Έμφραξη της μεμβράνης (pore plugging).
- 3) Σταδιακή ανάπτυξη φιλμ πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης (gel/cake formation).



Σχήμα 4.10: Οι τρεις βασικοί μηχανισμοί fouling

Η περατότητα και η αντιστρεψιμότητα της μεμβράνης καθορίζεται από τους μηχανισμούς του fouling, όπως η προσρόφηση, η έμφραξη των πόρων, η απόθεση σωματιδίων και η συγκέντρωση της πόλωσης. Οι δύο πρώτες μπορούν να λάβουν χώρα μέσα στους πόρους της μεμβράνης και στην επιφάνεια αυτής ενώ οι δύο τελευταίες μόνο στην επιφάνεια της μεμβράνης (Roorda *et al.*, 2000). Μία

παρατεταμένη λειτουργία υπερδιηθήσεως μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη και συσσώρευση βιολογικά ενεργού υλικού που δημιουργεί ένα βιοφίλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης το οποίο φαινόμενο ονομάζεται biofouling (Roorda *et al.*, 2000). Σε πολλές έρευνες έχει αποδειχτεί η συμβολή των αιωρούμενων στερεών, κολλοειδών και διεσπαρμένων μεγαλομορίων στη δημιουργία fouling στη μεμβράνη. Ακόμα υπάρχει σχέση του fouling με τη συσσώρευση των βακτηρίων και τη δημιουργία μικροβιακών επιστρώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης (Lim *et al.*, 2004).

Για την περίπτωση της μικροδιήθησης, πολύ σημαντικό πρόβλημα είναι οι πρωτεΐνες και γενικότερα τα μακρομόρια. Κατά την περίοδο εκκίνησης ενός συστήματος MBR γίνεται συγκέντρωση από πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες στη λάσπη με αποτέλεσμα να καθίσταται πολύ πιθανή η συσσώρευση στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης (Sperandio *et al.*, 2004).

Οι μεμβράνες της υπερδιήθησης είναι πιο επιρρεπείς στο φράξιμο των πόρων τους από μακρομόρια. Υπάρχουν γενικά δύο θεωρίες για την εξήγηση του μηχανισμού της συσσώρευσης των στερεών στη μεμβράνη. Η μία απλά υπολογίζει την αντίσταση της μεμβράνης η οποία προστίθεται στην αντίσταση της επίστρωσης των συσσωρευμένων υλικών στην επιφάνεια της μεμβράνης, έτσι ώστε να υπολογιστεί η πίεση στην οποία η ροή θα είναι περατή χωρίς όμως να δημιουργούνται υπολείμματα.

Αυτό φυσικά μπορεί να υπολογιστεί μόνο όταν γνωρίζουμε την αντίσταση της μεμβράνης και των συσσωρευμένων υλικών. Στην πιο κλασική θεωρία υπολογισμού αποδέχεται ότι η διάχυση είναι ο μηχανισμός μεταφοράς. Σε αυτή την περίπτωση υπολογίζεται η συγκέντρωση πύλωσης (CP) της οποίας ο υπολογισμός γίνεται με βάση την υδροδυναμική του συστήματος (Gekas *et al.*, 2002). Σε πολλές έρευνες έχει αποδειχτεί η συμβολή των αιωρούμενων στερεών, κολλοειδών και διεσπαρμένων μεγαλομορίων στην δημιουργία fouling στη μεμβράνη. Ακόμα υπάρχει σχέση του fouling με την συσσώρευση των βακτηρίων και την δημιουργία μικροβιακών επιστρώσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης (Lim *et al.*, 2004).

Αντίσταση στη μεμβράνη

Ο πιο απλός τρόπος για τον υπολογισμό της ροής, είναι λαμβάνοντας υπόψη την συνολική αντίσταση.

5.2 Τρόποι αντιμετώπισης της ρύπανσης

Λόγω της πολυπλοκότητας των φαινομένων της ρύπανσης των μεμβρανών θα γίνει μόνο μία γενική περιγραφή των μεθόδων περιορισμού της ρύπανσης. Συνήθως κάθε κατηγορία ρύπανσης απαιτεί διαφορετικό τρόπο αντιμετώπισης, ωστόσο υπάρχουν ορισμένοι γενικοί κανόνες αντιμετώπισης της ρύπανσης, οι οποίοι είναι οι εξής:

α) Η προκατεργασία του νερού τροφοδοσίας

Οι πιο συνηθισμένοι μέθοδοι προκατεργασίας του νερού τροφοδοσίας περιλαμβάνουν τη ρύθμιση του pH, την προσθήκη μέσων συμπλοκοποίησης (complexing agents), την χλωρίωση, την απορρόφηση από ενεργό άνθρακα, τον χημικό καθαρισμό, τη διήθηση μέσω κλινών με ή χωρίς χρήση κροκιδωτικών και την χρησιμοποίηση των διεργασιών της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης. Η μέθοδος ή οι μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της προκατεργασίας καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό το μέγεθος της ρύπανσης των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης.

β) Επέμβαση στις ιδιότητες της μεμβράνης

Η αλλαγή των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων μιας μεμβράνης μπορεί να μεταβάλει σημαντικά την τάση ρύπανσής της. Έτσι, παρατηρείται πως οι μεμβράνες με μεγάλο μέγεθος πόρων (μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης) χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη τάση ρύπανσης έναντι των μεμβρανών με μικρό μέγεθος (μεμβράνες νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης). Επίσης, προτείνεται (Crozes *et.al.*,1997; Laine *et al.*,1990) η χρησιμοποίηση υδρόφιλων μεμβρανών λόγω της μειωμένης τάσης ρύπανσης που εμφανίζουν. Επιπρόσθετα, η χρήση αρνητικά φορτισμένων μεμβρανών, ιδιαίτερα στην περίπτωση κολλοειδών σωματιδίων αποτελεί συνήθη τακτική για τον περιορισμό της ρύπανσης, ενώ μειωμένη τάση ρύπανσης φαίνεται να εμφανίζουν οι υδρόφιλες μεμβράνες.

γ) Η μεταβολή των συνθηκών λειτουργίας της διεργασίας

Τα φαινόμενα ρύπανσης της μεμβράνης μειώνονται, όσο ελαττώνεται το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης. Αυτό επιτυγχάνεται με αύξηση του συντελεστή μεταφοράς μάζας (εξασφαλίζοντας συνθήκες υψηλής επαπτομενικής ταχύτητας) όπως επίσης και χρησιμοποιώντας χαμηλές ανοιγμένες ροές διηθήματος. Τέλος, στη δραστική μείωση της τάσης ρύπανσης των μεμβρανών, συμβάλει και η

χρησιμοποίηση ένθετων (spacers) κατάλληλης γεωμετρίας για την ανάπτυξη του τυρβώδους.

δ) Ο καθαρισμός των μεμβρανών

Αν και οι αναφερθείσες μέθοδοι συμβάλλουν τα μέγιστα στη μείωση της ρύπανσης, εντούτοις στην πράξη απαιτείται η εφαρμογή μεθόδων καθαρισμού της μεμβράνης από τις επικαθήσεις που αναπόφευκτα τείνουν να δημιουργηθούν στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου καθαρισμού εξαρτάται από παραμέτρους όπως η διαμόρφωση των στοιχείων της μεμβράνης, το είδος της μεμβράνης, η χημική αντίσταση της μεμβράνης καθώς και το είδος των ρυπαντών που περιέχονται στο ρεύμα τροφοδοσίας. Γενικά, υπάρχουν τέσσερις βασικοί μέθοδοι καθαρισμού: α) ο υδραυλικός, β) ο μηχανικός γ) ο χημικός και δ) ο ηλεκτρικός καθαρισμός.

Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει την αντίστροφη πλύση (back washing) ανά τακτά χρονικά διαστήματα (εφαρμόζεται μόνο στην μικροδιήθηση και στην υπερδιήθηση) και την εναλλαγή πίεσης και αποσυμπίεσης. Κατά την αντίστροφη πλύση μετά το πέρας ορισμένου χρονικού διαστήματος συνεχούς λειτουργίας, η εφαρμογή της εξωτερικής πίεσης διακόπτεται και η κατεύθυνση ροής του διηθήματος αντιστρέφεται. Με την παραπάνω διαδικασία, στην περίπτωση των κοίλων ινών, απομακρύνονται οι επικαθήσεις που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό των πόρων.

Ο μηχανικός καθαρισμός εφαρμόζεται μόνο σε μεμβράνες σωληνοειδούς διαμόρφωσης, ενώ ο χημικός καθαρισμός αποτελεί την πιο σημαντική μέθοδο μείωσης της ρύπανσης και επιτυγχάνεται με την χρησιμοποίηση διαφόρων χημικών προϊόντων είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό. Η επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης και ο χρόνος δράσης του χημικού αντιδραστηρίου καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική αντίσταση της κάθε μεμβράνης. Οι κυριότερες κατηγορίες χημικών που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των μεμβρανών είναι:

- οξέα (είτε σχετικά ισχυρά όπως το H_3PO_4 , είτε ασθενή όπως το κιτρικό οξύ)
- βάσεις (π.χ. NaOH)
- απορρυπαντικά
- ένζυμα (πρωτεάσες, αμυλάσες κ.α)
- μέσα συμπλοκοποίησης (EDTA, πολυακρυλικά)

- απολυμαντικά (H_2O_2 , NaOCl)
- ατμός και αποστείρωση με χρήση αιθυλενοξειδίου

Τέλος, ο ηλεκτρικός καθαρισμός περιλαμβάνει την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της μεμβράνης. Αποτέλεσμα του παραγόμενου πεδίου είναι η μετακίνηση των φορτισμένων ηλεκτρικά σωματιδίων προς τη διεύθυνση του πεδίου. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί χωρίς τη διακοπή της διεργασίας, με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μειονέκτημα ωστόσο της μεθόδου αποτελεί η απαίτηση για την χρησιμοποίηση αποκλειστικά αγώγιμων μεμβρανών καθώς και η ειδική διευθέτηση που θα πρέπει να έχουν τα στοιχεία των μεμβρανών (Mulder, 1996) .

5.2.1 Οργανική ρύπανση μεμβρανών

Τα τελευταία χρόνια ένα σημαντικό κομμάτι της έρευνας των μεμβρανών, έχει στραφεί στην κατανόηση, τον έλεγχο αλλά και την πρόβλεψη της οργανικής και της κολλοειδούς ρύπανσης των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης λόγω των σημαντικών τους εφαρμογών, όπως η χρησιμοποίησή τους στην αφαλάτωση (desalination) υφάλμυρου και θαλασσινού νερού και στην επεξεργασία απορρευμάτων μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η προσπάθεια κατανόησης των περίπλοκων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στις δύο διεργασίες, ξεκινά με την ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας αναφορικά με τις ερευνητικές προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα.

Σε μια εργασία βιβλιογραφικής ανασκόπησης οι Yiantsios & Karabelas (2002) παρουσιάζουν και αξιολογούν τις σημαντικότερες θεωρητικές προσομοιώσεις της κολλοειδούς ρύπανσης. Επίσης, σε πιο πρόσφατη μελέτη (Yiantsios et al., 2005) υποστηρίζεται πως οι σημαντικότεροι παράγοντες που καθορίζουν τη λειτουργία των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης είναι η ρευστομηχανικές συνθήκες κοντά στη μεμβράνη καθώς και οι φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ρυπαντών αλλά και μεταξύ των ρυπαντών και της μεμβράνης. Η παρουσία διατμητικών τάσεων σε συνδυασμό με την ανοιγμένη ροή του διηθήματος καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την επίδραση της πόλωσης συγκέντρωσης στην λειτουργία της μεμβράνης. Από την άλλη, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ρυπαντών και της

μεμβράνης φαίνεται να καθορίζουν το ποσοστό των ρυπαντών, που τελικά επικάθεται στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ αυτές μεταξύ των σωματιδίων, είναι υπεύθυνες για τη συνοχή της στοιβάδας και για το φαινόμενο της αντιδιάχυσης που λαμβάνει χώρα από την επιφάνεια της μεμβράνης προς την τροφοδοσία. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν επίσης παραδείγματα μονάδων με μειωμένα προβλήματα ρύπανσης λόγω της χρησιμοποίησης ηλεκτρικά φορτισμένων μεμβρανών ή σωματιδίων.

Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι, αφενός η αλληλεπίδραση πολλαπλών παραμέτρων και αφετέρου τα διαφορετικά τοπικά χαρακτηριστικά της ροής που παρατηρούνται στο εσωτερικό των στοιχείων μεμβράνης, δυσχεραίνουν την προσπάθεια διευκρίνισης και αντιμετώπισης της ρύπανσης. Ωστόσο, για ορισμένες επιμέρους πτυχές του προβλήματος, έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος. Έτσι, μείζονος σημασίας θεωρείται το εύρημα των Hoek & Elimelech, (2003) ότι το στρώμα των επικαθήσεων αυξάνει την ωσμωτική πίεση του συστήματος (cake enhanced osmotic pressure), ο συσχετισμός της οργανικής ρύπανσης με το μέγεθος των ενδομοριακών δυνάμεων προσκόλλησης (Lee & Elimelech, 2006) καθώς και η παρατήρηση των Chong et al.(2008) για την ύπαρξη μιας κρίσιμης τιμής ανοιγμένης ροής κάτω από την οποία δεν παρατηρούνται φαινόμενα ρύπανσης των μεμβρανών.

Η βιβλιογραφία της οργανικής ρύπανσης των μεμβρανών νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης, αφορά κατά κύριο λόγο πειραματικές μετρήσεις, εργαστηριακής κλίμακας με πρότυπους οργανικούς ρυπαντές (όπως τα χουμικά οξέα, οι πολυσακχαρίτες και οι πρωτεΐνες) και λιγότερο με πραγματικά υδατικά δείγματα. Οι χουμικές ενώσεις (χουμικά και φουλβικά οξέα) αποτελούν κύριο συστατικό της φυσικής οργανικής ύλης (Natural Organic Matter) και χρησιμοποιούνται για να προσομοιώσουν την συμπεριφορά των υδρόφιλων συστατικών της. Από την άλλη, οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες μαζί με τα νουκλεϊκά οξέα ανήκουν στις μακρομοριακές ενώσεις της Φυσικής Οργανικής Ύλης και είναι γνωστές ως Εξωκυτταρικές Πολυμερικές Ενώσεις (Extracellular Polymeric Substances). Από την κατηγορία των πολυσακχαριτών, οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται πιο συχνά σε μελέτες είναι οι δεξτράνες (dextranes) και ο πολυσακχαρίτης του αλγινικού νατρίου (sodium alginate).

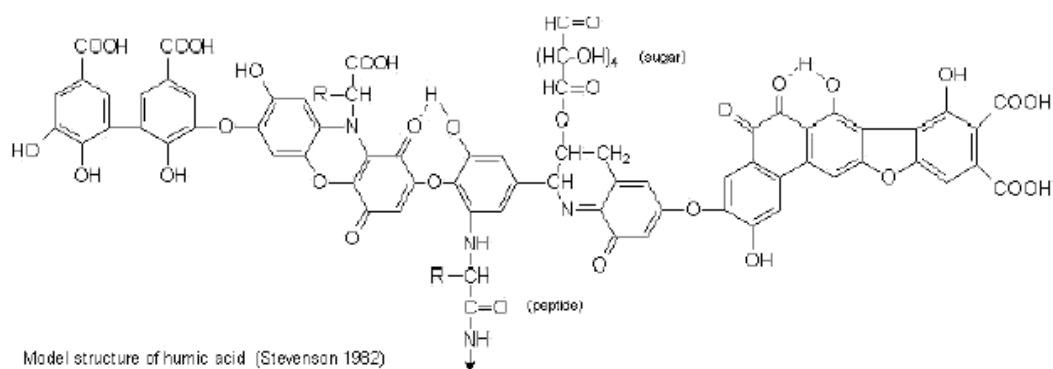
Σε γενικές γραμμές, οι ερευνητικές προσπάθειες εστιάζονται στη μελέτη της επίδρασης α) της χημικής σύστασης του νερού τροφοδοσίας δηλαδή παραγόντων όπως το pH, η ιοντική ισχύς, η παρουσία Ca^{+2} , β) των υδροδυναμικών συνθηκών που επικρατούν στην μεμβράνη όπως η πίεση λειτουργίας, η ταχύτητα εφαπτομενικής ροής, η αρχική ανοιγμένη ροή, γ) των χαρακτηριστικών της

μεμβράνης όπως το μέγεθος πόρων και το φορτίο της και δ) των χαρακτηριστικών του ρυπαντή όπως η υδροφιλικότητα και η κατανομή μοριακών του βαρών.

5.2.1.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των χουμικών οξέων

Τα χουμικά οξέα μαζί με τα φουλβικά, ανήκουν στην κατηγορία των χουμικών ενώσεων και αποτελούν το σημαντικότερο κομμάτι της φυσικής οργανικής ύλης (NOM). Τα χουμικά οξέα βρίσκονται συνήθως στο έδαφος, αλλά συχνά απαντώνται σε μικρές ποσότητες και στα επιφανειακά νερά. Πρόκειται για περίπλοκες μεγαλομοριακές ενώσεις, με ασθενείς όξινες ιδιότητες και καφετί απόχρωση. Αποτελούνται από άτομα άνθρακα, οξυγόνου, υδρογόνου και σε μερικές περιπτώσεις από μικρές ποσότητες αζώτου. Η δομή του μορίου των χουμικών οξέων αν και μέχρι σήμερα δεν είναι απολύτως διευκρινισμένη, εντούτοις φέρεται να έχει τη μορφή που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1. Πρόκειται λοιπόν για αρωματικό μακρομόριο, που περιέχει αλειφατικές ενώσεις (αμινοξέα, αμινοσάκχαρα, και πεπτιδία), οι οποίες είναι συνδεδεμένες με αρωματικούς δακτυλίους. Στο μόριο των χουμικών οξέων μπορεί κανείς να διακρίνει ελεύθερες και δεσμευμένες φαινολικές ομάδες, με τα στοιχεία του αζώτου και του οξυγόνου να δρουν ως συνδετικά μέσα, καθώς επίσης και καρβοξυλικές ομάδες διεσπαρμένες μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων. Σύμφωνα με τους Aiken *et al.* (1985) οι καρβοξυλικές ομάδες αποτελούν το 60 - 90% των συνολικών λειτουργικών ομάδων, δικαιολογώντας έτσι τον όξινο χαρακτήρα των χουμικών οξέων.

Ο σχηματισμός των χουμικών οξέων οφείλεται στην μικροβιακή αποσύνθεση των υπολειμμάτων φυτικής και ζωικής προέλευσης, η οποία λαμβάνει χώρα τόσο στο έδαφος όσο και στα φυσικά νερά με τη διαδικασία της “χουμοποίησης”. Γενικά, τα χουμικά οξέα θεωρούνται προϊόντα αποσύνθεσης της λιγνίνης, των υδρογονανθράκων και των πρωτεϊνών (Nystrom *et al.*, 1996). Δεδομένου του μεγάλου χρόνου βιοαποικοδόμησης των πρόδρομων οργανικών ενώσεων, σε συνδυασμό με την έκθεση τους σε νερό, οξυγόνο και ηλιακή ακτινοβολία, τα χουμικά οξέα βρίσκονται στο τέλος της διαδικασίας βιοαποικοδόμησης και οξειδωσης και πιθανόν δεν μπορούν να διασπαστούν περαιτέρω, παρά μόνο με την χρήση χημικών αντιδραστηρίων ή οξειδωτικών δράσεων. Ένας επιπλέον λόγος μελέτης των χουμικών οξέων αποτελεί το γεγονός ότι τα χουμικά θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις των καρκινογόνων αλογονο - μεθανίων (trihalomethanes) που αναπτύσσονται στο πόσιμο νερό κατά την χλωρίωση του (Orecki *et al.*, 2004).



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής των χουμικών οξέων.

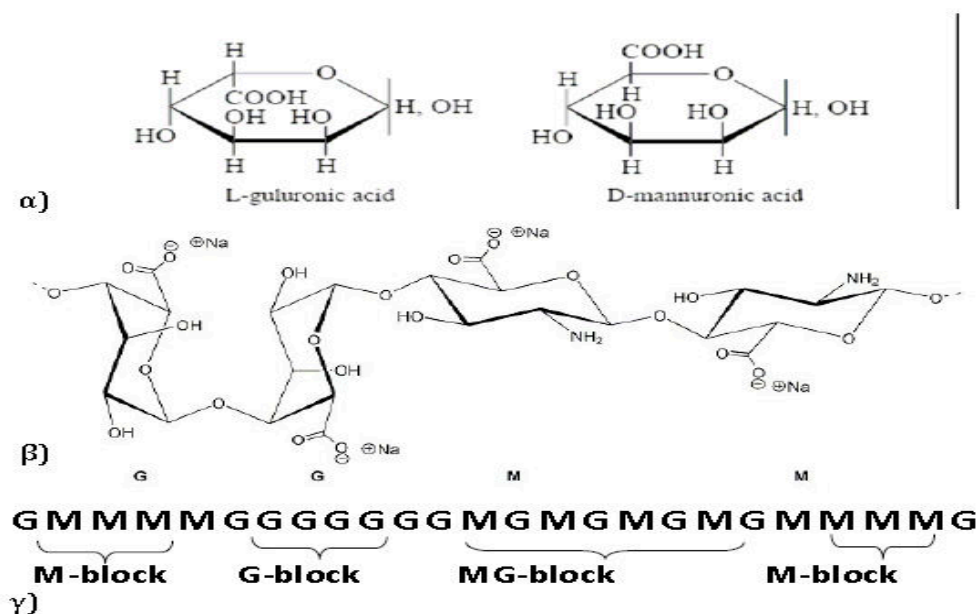
5.2.1.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του αλγινικού νατρίου

Το αλγινικό νάτριο ανήκει στην κατηγορία των πολυσακχαριτών, οι οποίοι είναι φυσικές μακρομοριακές ενώσεις που απαντώνται σε όλους τους έμβιους οργανισμούς. Αποτελούν σημαντικό κομμάτι της φυσικής οργανικής ύλης και περιέχονται σε υψηλές συγκεντρώσεις, στο ρεύμα εξόδου μονάδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν τις μεγαλύτερες και πολυπλοκότερες ομάδες φυσικών ενώσεων, των οποίων η χρησιμότητα συνίσταται στην χρήση τους είτε ως πηγή ενέργειας (άμυλο και γλυκογόνο σε φυτά και ζώα αντίστοιχα) είτε ως δομικές μονάδες των ζωντανών οργανισμών. Μαζί με τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια δημιουργούνται στο θαλασσινό νερό κατά τη φωτοσύνθεση των έμβιων κυττάρων καθώς και κατά την αποσύνθεση των μικροοργανισμών (McCarthy *et al.*, 1993; Ye *et al.*, 2005) αποτελώντας σημαντικό κομμάτι της διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC). Παρόμοιες οργανικές ενώσεις δημιουργούνται κατά τη βιολογική επεξεργασία των αστικών λυμάτων (Jarusutthirak *et al.*, 2002). Σημειώνεται πως η συγκέντρωση της διαλυμένης οργανικής ύλης στο θαλασσινό νερό είναι συνήθως μικρή (3 - 7 mg/L), με τους πολυσακχαρίτες να καταλαμβάνουν ένα ποσοστό της τάξης 15 - 30%. Ωστόσο υπάρχουν παραδείγματα στην βιβλιογραφία (Dalvi *et al.*, 2000; Ning, 1999) που καταδεικνύουν την έντονη ρύπανση που δημιουργούν στις μεμβράνες αν δεν απομακρυνθούν εγκαίρως. Ειδικότερα για το αλγινικό νάτριο, η εμπορική του χρήση του, βασίζεται στην ιδιότητά του να σχηματίζει ισχυρά πηκτώματα όταν έρχεται σε επαφή με δισθενή ιόντα και για

τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες ποτού, τροφίμων καθώς και στην φαρμακευτική .

Οι αλγινικοί πολυσακχαρίτες αποτελούνται από συστάδες των δύο δομικών τους μονοσακχαριτών: το β - (1,4) - D - μαννουρονικό οξύ (M) και το α - (1,4) - L - γουλουρονικό οξύ (G) (Σχήμα 5.2 -α). Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης των παραπάνω μονοσακχαριτών στην δημιουργούμενη ανθρακική αλυσίδα, προκύπτουν είτε ομοπολυμερικές συστάδες των M και G, είτε ετεροπολυμερικές, εναλασσόμενης δομής (MG ή GM) σε τυχαία αναλογία. Οι τρόποι σύνδεσης των μονοσακχαριτών, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 - 3γ).

Ο αριθμός των μονομερών καθώς και η μεταξύ τους αναλογία είναι οι παράγοντες που καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες (π.χ. ελαστικότητα) του αλγινικού άλατος. Ο λόγος των δομικών μονοσακχαριτών (GM) στα αλγινικά άλατα κυμαίνεται μεταξύ 0.34 - 1.79. Επίσης, το αλγινικό νάτριο είναι διαλυτό στο νερό λόγω του υψηλού του μοριακού βάρους (από 100 έως 500 kDa) δημιουργώντας ιξώδη διαλύματα. Ωστόσο η διαλυτότητα του επηρεάζεται από παράγοντες όπως το pH, η συγκέντρωση, η ιοντική ισχύς και η παρουσία δισθενών ιόντων.



Σχήμα 5.2 : Σχηματική αναπαράσταση α) των δομικών μονάδων και β) του μορίου του αλγινικού νατρίου γ) κατανομή συστάδων.

5.2.2 Αντιμετώπιση του fouling

Δύο μέθοδοι καθαρισμού της μεμβράνης χρησιμοποιούνται περισσότερο: η αντίστροφη έκπλυση και ο καθαρισμός με αέρα (Huang et al., 2004). Η μέθοδος του καθαρισμού με αέρα, πειραματικά, αποδείχτηκε καλύτερη διότι η αντίστροφη έκπλυση ήταν λιγότερο αποτελεσματική στην περίπτωση που είχαμε συσσώρευση στερεών σε υψηλά επίπεδα (Huang et al., 2004). Ο καλός αερισμός ανάμεσα στις ίνες βοηθάει να μειωθεί η συχνότητα του fouling (Pollice et al., 2004). Είναι καλό, για αυτό το λόγο να διατηρείται το διαλυμένο οξυγόνο (D.O.) στο 1-3 mg/L (Pollice et al., 2004). Μία μέθοδος αντιμετώπισης της συσσώρευσης των στερεών, η οποία βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο είναι η χρήση υπερήχων (Kim et al., 2005). Σε πειράματα με μεμβράνες μικροδιήθησης οι υπέρηχοι (10,000 MWCO) αφαίρεσαν τα στερεά από την επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης. Παρόλα αυτά, μικροποσότητες στερεών παρέμειναν στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης (Kim et al., 2005). Υπάρχει ακόμα η δυνατότητα προσθήκης ενεργού άνθρακα PAC (Powered Activated Carbon) στο σύστημα της μεμβράνης κατά τη λειτουργία του. Η επιστρωσιτών στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης μειώνεται σημαντικά με τη χρήση του PAC (Liu et al., 2004; Mo et al., 2004). Αυτό συμβαίνει διότι στην επιφάνεια της μεμβράνης συγκεντρώνεται ο ενεργός άνθρακας ο οποίος έχει υψηλή περατότητα στους πόρους του και δεν συμπιέζεται (Liu et al., 2004; Mo et al., 2004).

Ακόμη μειώνεται το βιολογικό φορτίο και του συνολικού αζώτου (TN) (Liu et al., 2004; Mo et al., 2004). Οι βιοαντιδραστήρες υπερδιηθήσεως που λειτουργούν πλήρως βυθιζόμενοι έχουν χαμηλότερο λειτουργικό κόστος από αυτούς της παράλληλης ροής (side-stream) (Zheng et al., 2004). Όμως για να ελέγξουμε το φαινόμενο της συσσώρευσης στερεών, χρησιμοποιούμε μεγαλύτερο εμβαδόν μεμβράνης για να πετύχουμε την ίδια ροή με τα συστήματα παράλληλης ροής (Zheng et al., 2004).

5.3 Μέτρα Ελέγχου της Ρύπανσης των Μεμβρανών

Η έμφραξη μπορεί να ελεγχθεί με *φυσικές, δυναμικές και χημικές μεθόδους* ή και συνδυασμούς αυτών. Βιβλιογραφικά αναφέρονται μέθοδοι καθαρισμού όπως:

1. η περιοδική αντίστροφη έκπλυση με νερό ή αέρα,
2. η εφαρμογή υπό πίεση ρεύματος νερού ή αέρα, παράλληλα με την επιφάνεια της μεμβράνης,
3. η απόξεση της επιφάνειας της μεμβράνης,
4. η εφαρμογή καθαρισμού με υπερήχους,
5. η εφαρμογή δόνησης,
6. δημιουργία συνθηκών έντονα τυρβώδους ροής κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης μέσω αερισμού (MBR βυθιζόμενων μεμβρανών) ή μέσω ενίσχυσης των συνθηκών cross-flow (MBR παράπλευρης ροής),
7. προεπεξεργασία του υγρού αποβλήτου μέσω εσχάρωσης και συνδυασμένης εξάμμωσης – λιποσυλλογής,
8. λειτουργία του συστήματος σε χαμηλές τιμές ροής παραγόμενου διηθήματος (15-25 l m⁻² h⁻¹)

Επίσης αναφέρεται ο καθαρισμός των διατάξεων μεμβρανών με χημικά μέσα όπως:

1. Η εισαγωγή χημικών προς αποφυγή της επίστρωσης αλάτων (anti – scalants), όπως οξέα κατόπιν ρύθμισης του pH. Αυτό γίνεται προκειμένου να μετατραπεί η δισανθρακική αλκαλικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και έτσι να αποτραπεί η παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου που δύναται να φράξει τους πόρους των μεμβρανών. Οι ουσίες αυτές, ανάλογα με την σύσταση του νερού εισόδου, εισάγονται σε δόσεις από 2 – 5 ppm,
2. Η εισαγωγή διαλυτικών (dispersants), για την καταστροφή των κολλοειδών συστημάτων σε δόσεις της τάξεως των 10 ppm. Με τον τρόπο αυτό αποτρέπεται η συσσωμάτωση και η επικάλυψη των κολλοειδών στην επιφάνεια της μεμβράνης.
3. Τέλος για την αποφυγή της βιολογικής απόφραξης προτείνεται η εφαρμογή μεθόδων αποστείρωσης κάθε σημείου του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται

Πίνακας 6.1: Διαλύματα και πρωτόκολλα χημικού καθαρισμού σε εμπορικά συστήματα MBR

Εταιρία	Διάταξη διήθησης	Αντιδραστήρια διαλύματος πλύσης	Συγκέντρωση (%)	Πρωτόκολλο πλύσης
Mitsubishi Rayon	Βυθιζόμενη, κοίλων τινών	NaOCl	0.3	Αντίστροφη ροή μέσω της μεμβράνης για 2 h και εμβάπτιση στο διάλυμα για 2 h
		Κιτρικό οξύ	0.2	
Zenon	Βυθιζόμενη, κοίλων τινών	NaOCl	0.2	Αντίστροφη ροή και κυκλοφορία διαλύματος
		Κιτρικό οξύ	0.2-0.3	
Siemens/USF-Memcor	Βυθιζόμενη, κοίλων τινών	NaOCl	0.01	Κυκλοφορία διαλύματος μέσω κοίλων τινών, μικτού υγρού και εσωτερικών σωληνώσεων αερισμού
		Κιτρικό οξύ	0.2	
Kubota	Βυθιζόμενη, πλακών και πλακισίου	NaOCl	0.5	Αντίστροφη ροή και εμβάπτιση στο διάλυμα για 2 h
		Κιτρικό οξύ	1	

Πίνακας 6.2: Τρόποι αντιμετώπισης της απόφραξης των μεμβρανών

Τύποι απόφραξης	Αποτελέσματα Επιλεγμένης Δράσης			
	Δυναμικός Καθαρισμός	Εφαρμογή Χλωρίωσης	Εφαρμογή Οξειδωσης	Χημικός Καθαρισμός
Ανόργανη	-	-	++	++
Σωματιδιακή	++	-	-	++
Μικροβιολογική	+	++	+	++
Οργανική	-	+	-	++
Σημείωση: - Καθόλου ή αρνητικά αποτελέσματα. + μερικώς θετικά αποτελέσματα, ++ θετικά αποτελέσματα				
* σε σύγκριση με την εφαρμογή χλωρίωσης.				

Πειραματικό μέρος

6. Πειραματικό μέρος

6.1 Σκοπός Πειράματος

Εξαιτίας της δυσεπεξεργαστής φύσης των διασταλαζόντων υγρών αποβλήτων μια συνήθης τακτική είναι η προεπεξεργασία τους στον χώρο παραγωγής με κάποια φυσική μέθοδο (π.χ. λίμνες σταθεροποίησης) και στην συνέχεια να οδηγούνται σε μια Μονάδα Βιολογικής Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων όπου αναμειγνύονται με το ρεύμα εισόδου, υπεραραιώνονται και στην συνέχεια ακολουθούν τη συνήθη διαδικασία επεξεργασία ενεργού ιλύος.

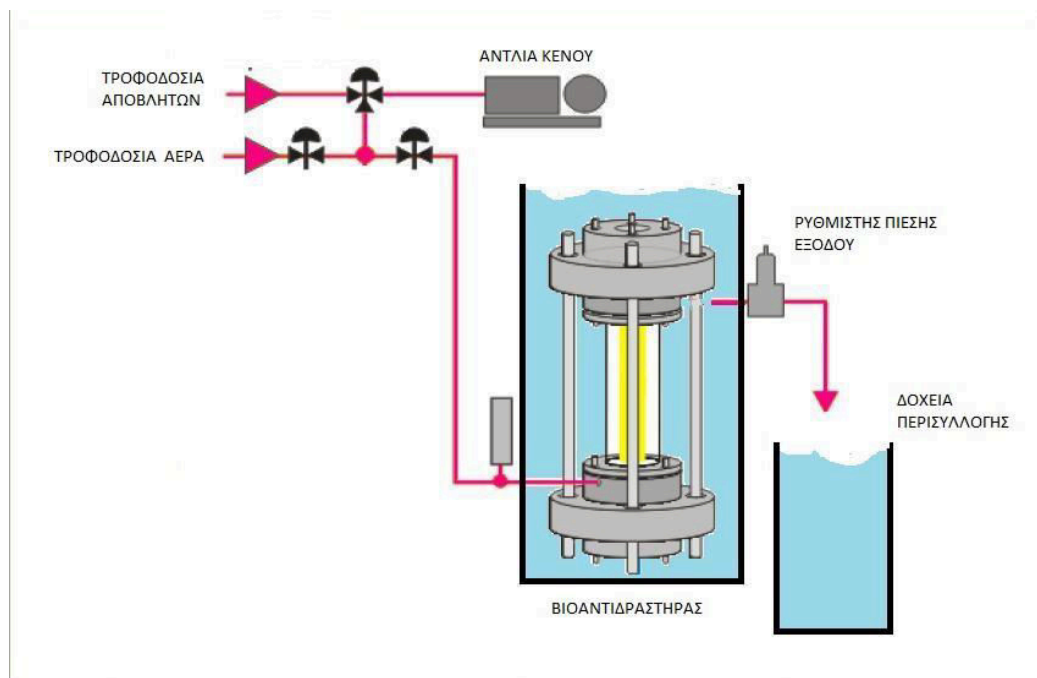
Ο στόχος της πτυχιακής εργασίας είναι:

- Μελέτη λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών
- Βελτιστοποίηση συνθηκών λειτουργίας.
- Προσδιορισμός, μεθοδολογική απόφραξη και καθαρισμός των μεμβρανών.

Κατά την διάρκεια της εξέλιξης του πειράματος διερευνήθηκαν 3 εφαρμογές για τον καθαρισμό βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Απόξυση της επιφάνειας της μεμβράνης, Αντίθετη Όσμωση και Διάλυμα Αποσταγμένου Νερού- Χλωρίου).

6.2 Εξοπλισμός και εξαρτήματα πειραματικής διάταξης

Το πειραματικό μέρος ξεκίνησε ύστερα από την ολοκλήρωση της ανάπτυξης, του συνόλου των λειτουργικών τμημάτων της πειραματικής εγκατάστασης του MBRs, η οποία φαίνεται στο Σχήμα 6.1 που ακολουθεί, με τις λειτουργικές τροποποιήσεις που απαιτούνταν, προκειμένου να διερευνηθούν διαφορετικές λειτουργικές διαμορφώσεις MBRs οι οποίες θα γίνει εκτενέστερη αναφορά παρακάτω



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα Ροής βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBRs

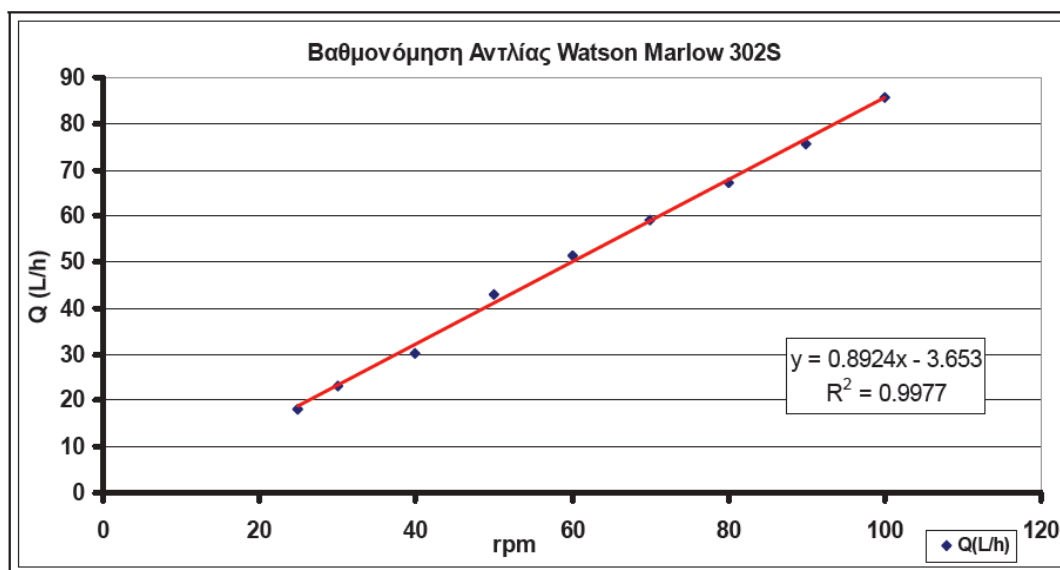
Όπως φαίνεται και στο παραπάνω Σχήμα 6.1 , ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια ακολουθία 3 δεξαμεμών:

- Την δεξαμενή αποβλήτου
- Την δεξαμενή βιοαντιδραστήρα
- Την δεξαμενή περισυλλογής

Η δεξαμενή αποβλήτου είναι όγκου 1500 ml και με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας τύπου *Flojet Industrial Series Duplex II*, η οποία έχει σταθερή παροχή, παρέχονται οι απαραίτητες, κάθε φορά, ποσότητες αποβλήτου.

Στην πορεία του πειράματος έγιναν τροποποιήσεις στον προγραμματισμό λειτουργίας του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα να απαιτηθεί η τροποποίηση συγκεκριμένων λειτουργικών του τμημάτων προκειμένου να ικανοποιηθούν οι νέες ανάγκες. Έτσι στα πλαίσια αυτών των αλλαγών διερευνήθηκε η δυνατότητα τροποποίησης της διάρκειας του χρόνου πλήρωσης, με αποτέλεσμα να αντικατασταθεί η ανωτέρω αναφερόμενη αντλία σταθερής παροχής με μία

περισταλτική αντλία μεταβλητής παροχής τύπου *Watson Marlow 302S*, η καμπύλη αναφοράς της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 6.2 που ακολουθεί.



Σχήμα 6.2: Καμπύλη αναφοράς περισταλτικής αντλίας μεταβλητής παροχής τύπου *Watson Marlow 302S*

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως η λειτουργία της αντλίας αποβλήτου εξασφαλίζεται από χρονοδιακόπτη.

6.2.1 Δεξαμενή βιοαντιδραστήρα

Η δεξαμενή βιοαντιδραστήρα είναι όγκου 10 L και μέσα σε αυτήν είναι εμβαπτισμένη μονάδα μεμβρανών (Νανοδιήθησης) γερμανικής κατασκευής, τύπου *A3 MAXFLOW "330"*.

Τα χαρακτηριστικά της μονάδας μεμβρανών φαίνονται στον Πίνακα 6.1 που ακολουθεί.

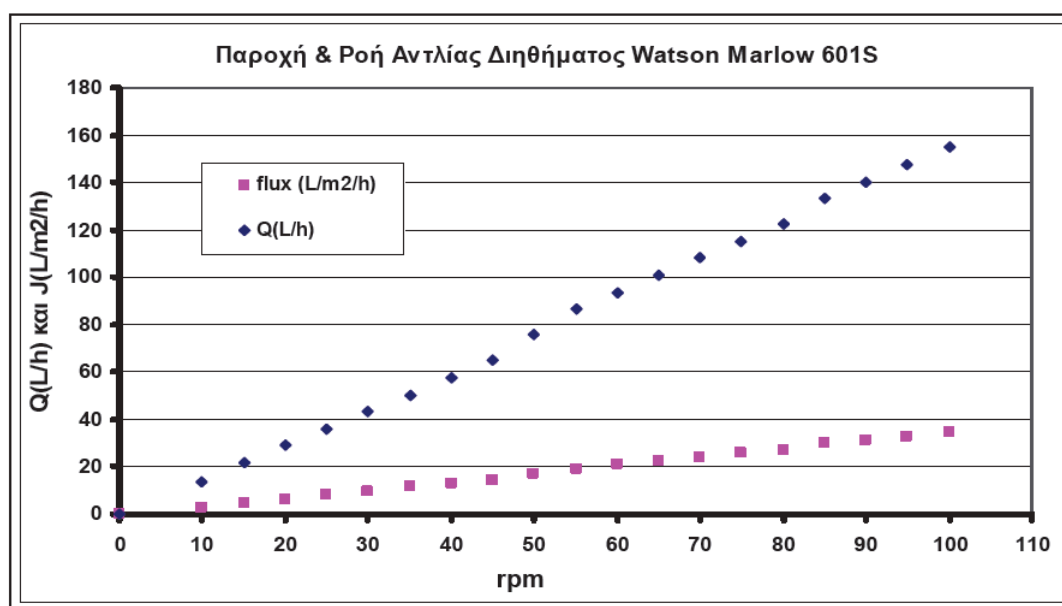
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά Μονάδας Μεμβρανών «MAXFLOW – 330»

Χαρακτηριστικά Μονάδας Μεμβρανών «MAXFLOW – 330»		
Χαρακτηριστικά Μεμβρανών	Μέγεθος Πόρων	0,4 μm
	Όγκος Πόρων	≈ 65%
	Ικανότητα Διήθησης σε Περιβάλλον Ενεργού Ιλύος	$15 - 25 \frac{l}{m^3 \cdot h}$
	Συγκέντρωση Λειτουργίας Ενεργού Ιλύος	8 – 25 g/l
	Πάχος Μεμβράνης	0,45 mm
	Διαφορική Πτώση Πίεσης Λειτουργίας	0,05 – 0,40 bar
	Πάχος Θήκης Μεμβρανών	≈ 4,0 mm
	Ανάπτυξη Επισκαθήσεων	Ομογενής χωρίς ύπαρξη διαφορετικών επιπέδων διεπιφανειών
	Εύρος pH Λειτουργίας	1 – 10
	Θερμοκρασία Λειτουργίας	1 – 60 °C
	Σταθερότητα στο χλώριο	Υψηλή
	Σταθερότητα σε βασικά διαλύματα	Χαμηλή (pH 11 – 12)
	Σταθερότητα σε οξειδωτικούς παράγοντες	Υψηλή
	Σταθερότητα σε Τασιενεργά	Υψηλή
	Σταθερότητα σε Οξέα	Υψηλή
	Καθαρισμός	Οξέα, Τασιενεργά, Οξειδωτικοί Παράγοντες
	Μεσοδιαστήματα Καθαρισμού	Μεταξύ 3 – 12 μηνών
	Κατανάλωση Διαλύματος Καθαρισμού ανά μονάδα	10 L
Μονάδα Διήθησης	Εξωτερικές Διαστάσεις Μονάδας (WxDxH)	330 x 325 x 430 mm
	Αριθμός Θηκών ανά Μονάδα	22
	Επιφάνεια Διήθησης ανά Θήκη	0,3 m ²
	Επιφάνεια Διήθησης ανά Μονάδα	4,50 m ²
	Απόσταση Φύλλων ανά Θήκη	9 mm
	Σχεδιασμός Θήκης	Τύπος σάντουιτς, με επίπεδη σύνδεση
Εκκένωση / Συνδέσεις	Ύψος Ανοδικού Αγωγού	450 mm
	Αεριστήρας	Μέσης Φυσαλίδας
	Κατανάλωση Αέρα	10 m ³ /h
	Τρόπος Λειτουργίας Μονάδας	Έναρξης συνεχούς ροής / Παύσης Ενεργού & Βαρυτικής ροής
	Γραμμή Εξόδου	3/4" αρσενικής βαλβίδας

Κάτω από την βάση της μονάδας των μεμβρανών τοποθετήθηκε τυμπανοειδής διαχυτήρας αέρος (air diffuser) με δυνατότητα μέγιστης και ελάχιστης παροχής 3 – 10 m³/h, προκειμένου να εξασφαλίζεται ο αερισμός του αντιδραστήρα.

Η παροχή του αέρα εξασφαλίζεται από κεντρικό δίκτυο παροχής αέρα, το οποίο έχει πίεση 3–8 bar και με την βοήθεια μειωτή πίεσης, ο αέρας που παρέχεται στον διαχυτήρα, ρυθμίζεται σε πίεση 1 bar με την βοήθεια μειωτή πίεσης αέρα .

Από το άνω άκρο της συστοιχίας των μεμβρανών λαμβάνεται το διήθημα με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας, μεταβλητής παροχής, τύπου Watson Marlow 601S. Η καμπύλη αναφοράς της περισταλτικής αντλίας διηθήματος Watson Marlow 601S φαίνεται στο Σχήμα 6.3 που ακολουθεί.

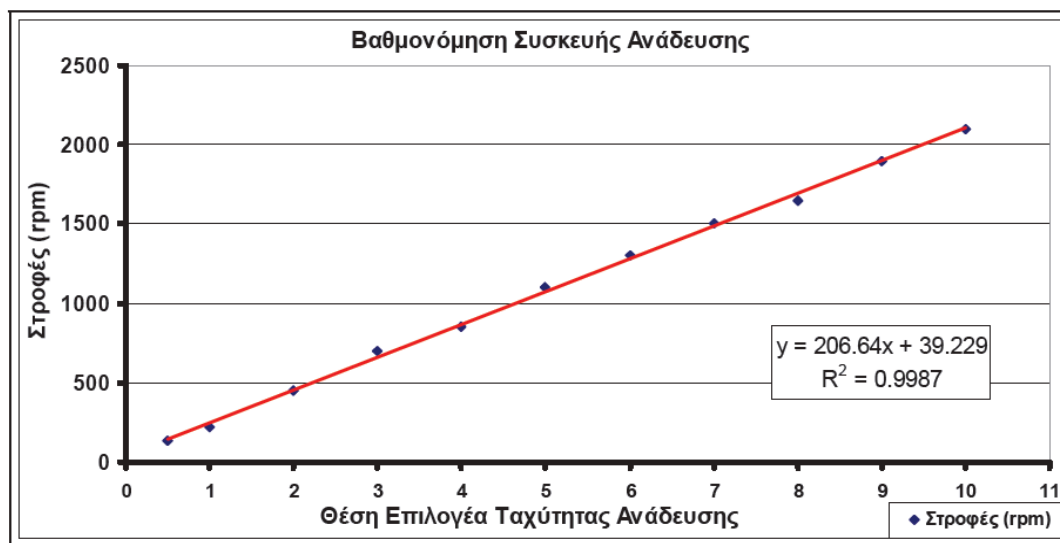


Σχήμα 6.3: Καμπύλη αναφοράς της αντλίας Watson Marlow 601S

Στην έξοδο της μεμβράνης και επί της σωλήνωσης βρίσκεται τοποθετημένο μανόμετρο κενού, η ένδειξη του οποίου καταδεικνύει την πτώση της διαμεμβρανικής πίεσης (Transmembrane Pressure – TMP) και κατά συνέπεια των βαθμό έμφραξης των μεμβρανών κατά την διαδικασία της διήθησης

Στην ελεύθερη επιφάνεια του αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί *αναδευτήρας μεταβλητών στροφών* τύπου “Yellowline OST 20 basic” προκειμένου να αντιμετωπιστούν προβλήματα αφρισμού που προέκυψαν κατά την λειτουργία του αντιδραστήρα αλλά και η διατήρηση της ενεργού ιλύος εν αιώρηση, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια των ανοξικών σταδίων εξαιτίας της δυνατότητας μεταβολής του ύψους ανάδευσης του πτερυγίου ανάδευσης στο εσωτερικό του

αντιδραστήρα. Η καμπύλη αναφοράς της συσκευής ανάδευσης φαίνεται στο Σχήμα 6.4 που ακολουθεί.



Σχήμα 6.4: Καμπύλη αναφοράς της συσκευής ανάδευσης

6.2.2 Δεξαμενή περισυλλογής

Η δεξαμενή διηθήματος είναι όγκου 1500ml και είναι ο τελικός αποδέκτης του παραγόμενου διηθήματος με το τέλος του κύκλου λειτουργίας του αντιδραστήρα.

6.3 Περιγραφή μίγματος τροφοδοσίας

Το υγρό απόβλητο που χρησιμοποιήθηκε για τη φραγή μεμβράνης (νανοδιήθησης) λαμβάνεται από την βιομηχανία παραγωγής χαλβά – ταχίνι (Μελετιάδης ΑΕΒΕ). Το υγρό απόβλητο σουσαμιού ,με σύσταση 72% νερό και 28% στερεά ύλη, που εξετάζεται πέρχεται από την έξοδο της κεντρικής αποχέτευσης που καταλήγει στον βιολογικό καθαρισμό της βιομηχανίας πριν φτάσει όμως σε αυτόν. Η επεξεργασία του σουσαμιού για την παραγωγή ταχινιού είναι η εξής:

- 1) έκπλυση του σουσαμιού ,
- 2) αποφλοΐωση του σουσαμιού και
- 3) ψήσιμο του σουσαμιού

7. Αποτελέσματα και συζήτηση

7.1 Έναρξη Λειτουργίας (Start up) – Λειτουργικές Διαμορφώσεις και τρόποι καθαρισμού Βιοαντιδραστήρα Εμβαπτισμένων Μεμβρανών (MBRs)

Κατά την διάρκεια της εξέλιξης του πειράματος διερευνήθηκαν τρεις (3) διαφορετικές λειτουργικές διαμορφώσεις και τρόποι καθαρισμού του βιοαντιδραστήρα των οποίων τα αποτελέσματα διερευνήθηκαν και αξιολογήθηκαν, με στόχο τη μελέτη της δυνατότητας του βέλτιστου καθαρισμού για την συνέχιση της ομαλής λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών για τον καθαρισμό των λυμάτων σουσαμιού.

Στις 08/01/2012 ξεκίνησαν κύκλοι λειτουργίας και ως σχεδιαστικές παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν:

- Η βαθμονόμηση της αντλίας διήθησης τύπου *Watson Marlow 601S*,
- Η βαθμονόμηση της αντλίας πλήρωσης τύπου *Flojet Industrial Series Duplex II*, η οποία έχει σταθερή παροχή,
- Η απόφαση λειτουργίας της δεξαμενής βιοαντιδραστήρα σε όγκο 100 L και η στάθμη της δεξαμενής κατόπιν της διήθησης σε όγκο 1500 ml.

7.1.1 1^η Περίοδος Λειτουργίας (1η – 29η Μέρα Λειτουργίας)

Από την 1η έως την 29η μέρα εξέλιξης του πειράματος, το καθεστώς λειτουργίας του αντιδραστήρα ακολουθούσε την πορεία που φαίνεται στον Πίνακα 7.1.

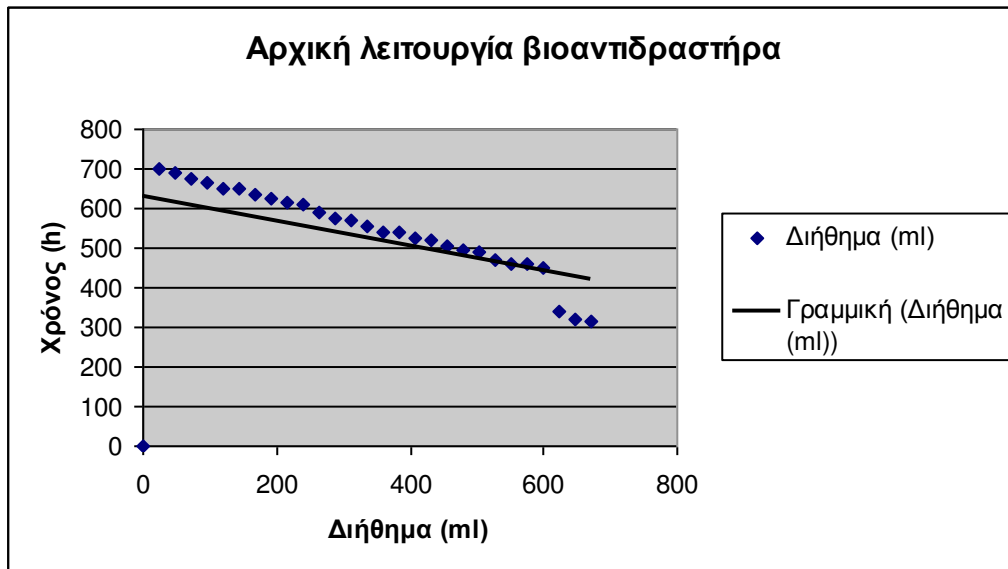
Πίνακας 7.1: Μετρήσεις αρχικής λειτουργίας βιοαντιδραστήρα

A/A	Πίνακας μετρήσεων βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBRs		
Ήμερες	h	Είσοδος (ml)	Διήθημα (ml)
1 ^η	0	1500	0
2 ^η	24	1500	700
3 ^η	48	1500	690
4 ^η	72	1500	677
5 ^η	96	1500	663
6 ^η	120	1500	651
7 ^η	144	1500	648
8 ^η	168	1500	637
9 ^η	192	1500	627
10 ^η	216	1500	615
11 ^η	240	1500	608
12 ^η	264	1500	592
13 ^η	288	1500	577
14 ^η	312	1500	568
15 ^η	336	1500	556
16 ^η	360	1500	542
17 ^η	384	1500	538
18 ^η	408	1500	527
19 ^η	432	1500	518
20 ^η	456	1500	507
21 ^η	480	1500	493
22 ^η	504	1500	488
23 ^η	528	1500	472
24 ^η	552	1500	462
25 ^η	576	1500	459
26 ^η	600	1500	449
27 ^η	624	1500	338
28 ^η	648	1500	321
29 ^η	672	1500	317

Κατά την αρχική λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών καταγραφόντουσαν οι ποσότητες του δοχείου συλλογής διηθήματος/ ήμερα ή ώρα. Οι μετρήσεις θα χρησιμοποιηθούν σαν πρότυπο στην παρούσα πτυχιακή εργασία ώστε να επιλεχτεί η βέλτιστη εφαρμογή καθαρισμού των μεμβρανών. Μετά την

Λειτουργία του βιοαντιδραστήρα επιλέχθηκε η 29η ημέρα ως ημέρα καθαρισμού των μεμβρανών λόγω της σταδιακής μείωσης του διήθηματος.

Στο Σχήμα 7.1 παρατηρούμε την ομαλή πορεία του βιοαντιδραστήρα από την 1η-29η ημέρα λειτουργίας του.



Σχήμα 7.1: Αρχική λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών

7.1.2 1^{ος} καθαρισμός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (30η-34η ημέρα)

Απόξεση της επιφάνειας της μεμβράνης

Εφαρμογή

Απομακρύνετε η μεμβράνη από τον βιοαντιδραστήρα και πραγματοποιείτε έκπλυση. Χρησιμοποιώντας μια μεταλλική λεπίδα πάχους 0,5mm πραγματοποιείτε απόξεση της μεμβράνης(απομάκρυνση των στερεών σωματιδίων που βρίσκονται στην επιφάνεια τις μεμβράνης). Στην συνέχεια εμβαπτίζετε η μεμβράνη σε αποσταγμένο νερό και επαναλαμβάνετε η απόξεση για 2-3 φορές. Τοποθετείτε η μεμβράνη σε αποσταγμένο νερό για 24h. Τέλος επαναλαμβάνετε η απόξεση, και το εμβαπτίσα σε αποσταγμένο νερό και τοποθετείτε η μεμβράνη στον βιοαντιδραστήρα.

7.1.3 2^η Περίοδος Λειτουργίας (34η –62η Μέρα Λειτουργίας)

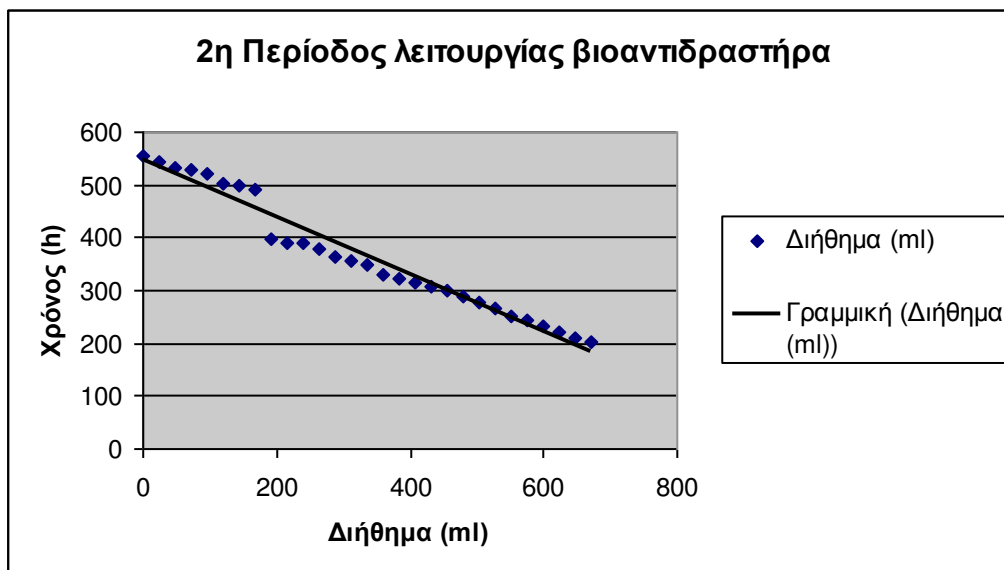
Από την 31η έως την 62η μέρα εξέλιξης του πειράματος, το καθεστώς λειτουργίας του αντιδραστήρα ακολουθούσε την πορεία που φαίνεται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών μετά τον 1^ο καθαρισμό .

A/A	Πίνακας μετρήσεων βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBRs		
Ήμερες	h	Είσοδος (ml)	Διήθημα (ml)
34 ⁿ	0	1500	556
35 ⁿ	24	1500	545
36 ⁿ	48	1500	533
37 ⁿ	72	1500	527
38 ⁿ	96	1500	520
39 ⁿ	120	1500	503
40 ⁿ	144	1500	500
41 ⁿ	168	1500	491
42 ⁿ	192	1500	397
43 ⁿ	216	1500	391
44 ⁿ	240	1500	389
45 ⁿ	264	1500	377
46 ⁿ	288	1500	363
47 ⁿ	312	1500	355
48 ⁿ	336	1500	348
49 ⁿ	360	1500	331
50 ⁿ	384	1500	322
51 ⁿ	408	1500	315
52 ⁿ	432	1500	308
53 ⁿ	456	1500	299
54 ⁿ	480	1500	289
55 ⁿ	504	1500	278
56 ⁿ	528	1500	266
57 ⁿ	552	1500	253
58 ⁿ	576	1500	244
59 ⁿ	600	1500	233
60 ⁿ	624	1500	223
61 ⁿ	648	1500	211
62 ⁿ	672	1500	201

Έπειτα από το 1^ο καθαρισμό του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών με «απόξεση της επιφάνειας της μεμβράνης» καταγράφηκαν σε συγκεκριμένο χρονικό

διάστημα 29 ημερών (34^η-62^η ημέρα λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών), οι τιμές του παραπάνω πίνακα. Συγκρίνοντας τον πίνακα 7.2 με τον πίνακα 7.1 (πρότυπο) παρατηρούμε ότι μετά τον καθαρισμό της μεμβράνης ένα μεγάλο ποσοστό σωματιδίων παρέμεναν προσκολλημένα στην επιφάνεια της μεμβράνης με αποτέλεσμα η μεμβράνη την 34^η ημέρα να έχει παροχή διηθήματος 556 ml, και στην πρότυπη καταγραφή η τιμή αυτή είναι κοντά στην 14^η-16^η ημέρα με παροχή διηθήματος 568-542 ml.



Σχήμα 7.2: Λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών μετά τον 1^ο καθαρισμό

7.1.4 2^{ος} καθαρισμός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (63η -67η ημέρα)

Εφαρμογή αντίστροφης πλύσης ρεύματος νερού ή αέρα

Εφαρμογή

Απομακρύνονται τα υγρά απόβλητα από τον βιοαντιδραστήρα μεμβρανών. Στη συνέχεια πραγματοποιείτε αντίστροφη πλύση με νερό ή αέρα του βιοαντιδραστήρα για την απομάκρυνση των υγρών ή στερεών απόβλητων και των υπολειμμάτων αυτών.

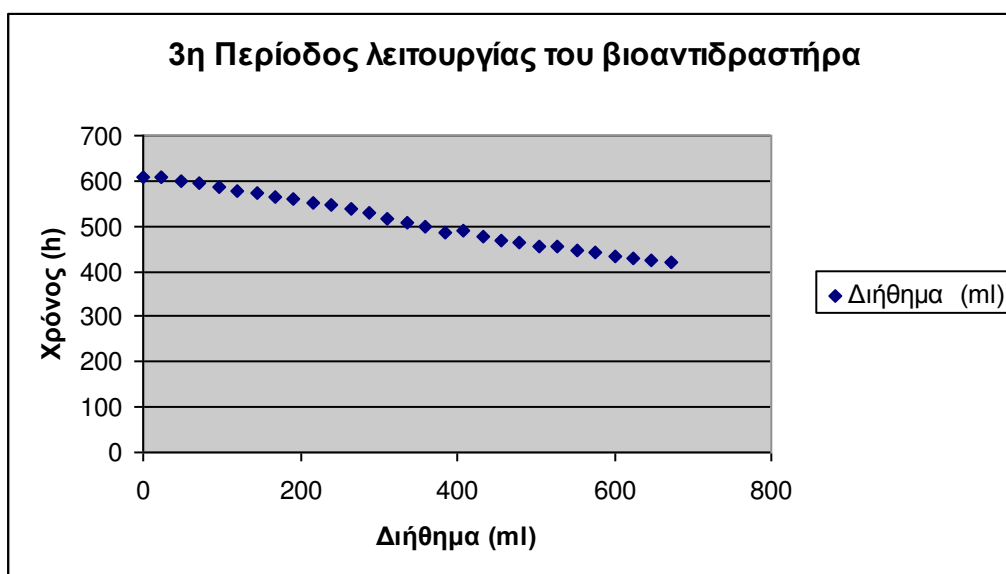
7.1.5 3^η Περίοδος Λειτουργίας (67η –95η Μέρα Λειτουργίας)

Από την 67η έως την 95η μέρα εξέλιξης του πειράματος, το καθεστώς λειτουργίας του αντιδραστήρα ακολουθούσε την πορεία που φαίνεται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 7.3: Λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών μετά τον 2^ο καθαρισμό

A/A	Πίνακας μετρήσεων βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBRs		
Ήμερες	H	Είσοδος (ml)	Διήθημα (ml)
67 ⁿ	0	1500	610
68 ⁿ	24	1500	608
69 ⁿ	48	1500	598
70 ⁿ	72	1500	594
71 ⁿ	96	1500	587
72 ⁿ	120	1500	579
73 ⁿ	144	1500	571
74 ⁿ	168	1500	566
75 ⁿ	192	1500	559
76 ⁿ	216	1500	550
77 ⁿ	240	1500	547
78 ⁿ	264	1500	538
79 ⁿ	288	1500	529
80 ⁿ	312	1500	517
81 ⁿ	336	1500	507
82 ⁿ	360	1500	499
83 ⁿ	384	1500	487
84 ⁿ	408	1500	489
85 ⁿ	432	1500	475
86 ⁿ	456	1500	466
87 ⁿ	480	1500	462
88 ⁿ	504	1500	453
89 ⁿ	528	1500	453
90 ⁿ	552	1500	447
91 ⁿ	576	1500	440
92 ⁿ	600	1500	435
93 ⁿ	624	1500	430
94 ⁿ	648	1500	425
95 ⁿ	672	1500	421

Κατά την εξέλιξη της λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και του 2ου καθαρισμού πλύση ρεύματος νερού ή αέρα, παράλληλα με την επιφάνεια της μεμβράνης, καταφέρνετε μεγαλύτερη απομάκρυνση σωματιδίων από την επιφάνεια της μεμβράνης τις τάξεις 55-60%. Συγκρίνοντας τον πίνακα 7.3 με τον πίνακα 7.1(πρότυπο) παρατηρείτε ότι η μεμβράνη την 67^η ημέρα να έχει παροχή διηθήματος 610 ml, και στην πρότυπη καταγραφή η τιμή αυτή είναι κοντά στην 10^η-11^η ημέρα με παροχή διηθήματος 615-608 ml. Αρά ο καθαρισμός αυτός είναι πιο αποτελεσματικός από τον προηγούμενο.



Σχήμα 7.3: Λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών μετά τον 2^ο καθαρισμό

7.1.6 3^{ος} καθαρισμός βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (99η - 103η ημέρα)

Εισαγωγή χημικό διάλυμα χλωρίου

Εφαρμογή

Για το καθαρισμό της μεμβράνης αρχικά απομακρύνετε ο βιοαντιδραστήρας και ξεπλένετε με νερό βρύσης έως να απομακρυνθούν επιφανειακά τα απόβλητα. Στη συνέχεια τοποθετείτε η μεμβράνη σε δοχείο το οποίο περιέχει αποσταγμένο νερό

με σκοπό την αποκόλληση των στερεών από τους πόρους της μεμβράνης. Η μεμβράνη παραμένει στο δοχείο με το αποσταγμένο νερό για 24h.

Με το περάς του 24h ξεπλένετε η μεμβράνη και σκουπίζετε με απορροφητικό χαρτί. Έπειτα τοποθετείτε η μεμβράνη σε διάλυμα αποσταγμένου νερού- χλώριου σε αναλογία 1:2. Η μεμβράνη παραμένει στο διάλυμα για 24h. Στη συνέχεια ξεπλένετε και σκουπίζετε με απορροφητικό χαρτί.

Επαναλαμβάνετε η μέθοδος για 2-3 φορές. Τέλος τοποθετείτε η μεμβράνη στο βιοαντιδραστήρα και ενεργοποιείτε η συσκευή.

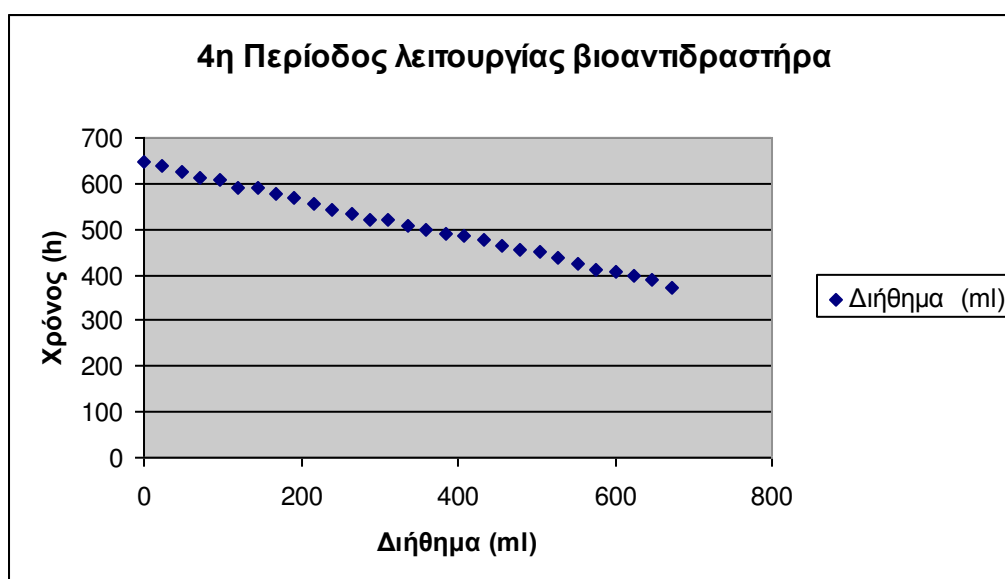
7.1.7 4^η Περίοδος Λειτουργίας (103η –107η Μέρα Λειτουργίας)

Από την 102η έως την 131η μέρα εξέλιξης του πειράματος, το καθεστώς λειτουργίας του αντιδραστήρα ακολουθούσε την πορεία που φαίνεται στον Πίνακα 7.4

Πίνακας 7.4: Λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών μετά τον 3^ο καθαρισμό.

A/A	Πίνακας μετρήσεων βιοαντιδραστήρα μεμβρανών MBRs		
Ήμερες	h	Είσοδος (ml)	Διήθημα (ml)
107 ⁿ	0	1500	648
108 ⁿ	24	1500	637
109 ⁿ	48	1500	627
110 ⁿ	72	1500	614
111 ⁿ	96	1500	607
112 ⁿ	120	1500	590
113 ⁿ	144	1500	589
114 ⁿ	168	1500	577
115 ⁿ	192	1500	568
116 ⁿ	216	1500	555
117 ⁿ	240	1500	544
118 ⁿ	264	1500	532
119 ⁿ	288	1500	522
120 ⁿ	312	1500	519
121 ⁿ	336	1500	508
122 ⁿ	360	1500	500
123 ⁿ	384	1500	492
124 ⁿ	408	1500	487
125 ⁿ	432	1500	476
126 ⁿ	456	1500	464
127 ⁿ	480	1500	453
128 ⁿ	504	1500	449
129 ⁿ	528	1500	437
130 ⁿ	552	1500	425
131 ⁿ	576	1500	413
132 ⁿ	600	1500	407
133 ⁿ	624	1500	397
134 ⁿ	648	1500	388
135 ⁿ	672	1500	374

Μετά των 4^ο καθαρισμό του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών με χημικό διάλυμα (αποσταγμένου νερού - χλώριου), παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση στερεών υπολειμμάτων (σουσαμιού) από την επιφάνεια της μεμβράνης. Συγκρίνοντας τον πίνακα 7.4 με τον πίνακα 7.1(πρότυπο) παρατηρείτε ότι η μεμβράνη την 107^η ημέρα να έχει παροχή διηθήματος 648ml, και στην πρότυποι καταγραφή η τιμή αυτή είναι κοντά στην 6^η-7^η ημέρα με παροχή διηθήματος 651-648ml. Αρά ο καθαρισμός αυτός είναι ο αποτελεσματικότετος.



Σχήμα 7.4: Λειτουργία βιοαντιδραστήρα μεμβρανών μετά τον 3^ο καθαρισμό.

8. Συμπεράσματα- Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

8.1 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της πτυχιακής αυτής εργασίας μελετήθηκε η ρύπανση κεραμικών μεμβρανών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από την παραγωγή σουσαμιού. Στόχος της μελέτης είναι η κατανόηση της απόφραξης που λαμβάνει χώρα μετά τη λειτουργία του βιοαντιδραστήρα. Με αυτό το στόχο εφαρμόστηκαν διαφορετικές τεχνικές απόφραξης (απόξεση, πλύση με αέρα – νερό, πλύση με διάλυμα χλωρίου) έτσι ώστε να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα τους στην απομάκρυνση της ρύπανσης και στην αποκατάσταση της περατότητας της μεμβράνης.. Με τα πειράματα αυτά μελετήθηκε η μείωση της περατότητας της μεμβράνης που προκαλείται κατά τη διήθηση τους και η αποκατάσταση της ροής που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μεθόδων απόφραξης.

Εξετάζοντας τη συμπεριφορά του διαλύματος κατά τη διήθηση μέσω μεμβρανών παρατηρήθηκε σταθερή ποσότητα διηθήματος σε συνάρτηση με το χρόνο για το χρονικό διάστημα της διεξαγωγής του πρώτου μέρους του πειράματος. Συγκεκριμένα, μείωση της ροής του διηθήματος παρατηρήθηκε από τις πρώτες ημέρες της λειτουργίας του συστήματος που συνεχιζόταν σε όλο το διάστημα λειτουργίας. Στις πρώτες ημέρες η ποσότητα του διηθήματος έφτανε τα 700 ml ενώ μετά από 25 ημέρες λειτουργίας η παραγωγή του διηθήματος είχε μειωθεί στα 317 ml. Κατά την εφαρμογή των διαφορετικών τεχνικών καθαρισμού παρατηρήθηκε επαναφορά της μεμβράνης στην αρχική της κατάσταση σε διαφορετικό βαθμό και παραγωγή του διηθήματος σε ποσότητες παρόμοιες ή μικρότερες από τις αντίστοιχες ποσότητες που παραγόταν από την καθαρή μεμβράνη. Συγκεκριμένα στην πρώτη τεχνική απόφραξης με απόξεση η μεμβράνη δεν εμφάνισε τα επιθυμητά αποτελέσματα και παρατηρήθηκε μικρότερη παραγωγή διηθήματος ως αποτέλεσμα της διεργασίας καθαρισμού που περιοριζόταν στην επιφάνεια.. Κατά την δεύτερη τεχνική με πλύση με νερό – αέρα τα αποτελέσματα ήταν σημαντικά καλύτερα με πολύ μικρό ποσοστό διαφοροποίησης από την προηγούμενη εφαρμογή. Τέλος, εφαρμόστηκε χημικός καθαρισμός και πλύσεις της μεμβράνης με διάλυμα χλωρίου με αποτέλεσμα την πλήρη απόφραξη και την παραγωγή διηθήματος σε ποσότητες παρόμοιες με αυτές της καθαρής μεμβράνης.

Συνοψίζοντας αποτελεσματικότερη εφαρμογή καθαρισμού κατά την πειραματική λειτουργία του βιοαντιδραστήρα μεμβρανών από την παρούσα πτυχιακή εργασία είναι ο χημικός καθαρισμός, διότι με το πέρας του χρόνου το διάλυμα

Έλεγχος φραγής σε βιοαντιδραστήρες μεμβρανών

εισχώρησε στους πόρους της μεμβράνης με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των υπολειμμάτων από απόβλητο σουσαμιού.

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στόχος της παρούσας πτυχιακής είναι να συμβάλει στην κατανόηση του φαινομένου της απόφραξης των μεμβρανών κατά τη διήθηση υγρών αποβλήτων. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η απόφραξη μεμβρανών κατά τη διήθηση υγρών – στερεών αποβλήτων σουσαμιού. Για την ανάπτυξη όμως κατάλληλων μεθόδων απόφραξης των μεμβρανών και τρόπων αποκατάστασης της απόδοσης τους κατά τη διήθηση τους θα πρέπει να μελετηθούν περαιτέρω, έτσι ώστε τα συμπεράσματα που θα προκύψουν για την εξήγηση των εφαρμογών που θα λάβουν χώρα να είναι πλήρη. Προς την κατεύθυνση αυτή γίνονται μερικές προτάσεις που θα μπορούσαν να αποτελέσουν αντικείμενα μελλοντικής έρευνας, τα οποία σε συνδυασμό με τα συμπεράσματα της παρούσας μελέτης, θα μπορούσαν να δώσουν απαντήσεις στις εφαρμογές της απόφραξης των μεμβρανών.

Για το λόγο αυτό προτείνονται τα εξής :

1. Η εφαρμογή καθαρισμού με υπερήχους,
2. Η εφαρμογή δόνησης,
3. Δημιουργία συνθηκών έντονα τυρβώδους ροής κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης μέσω αερισμού
4. Προεπεξεργασία του υγρού αποβλήτου μέσω εσχάρωσης και συνδυασμένης εξάμμωσης – λιποσυλλογής,
5. Λειτουργία του συστήματος σε χαμηλές τιμές ροής παραγόμενου διηθήματος (15-25 l m⁻² h⁻¹)
6. Η εισαγωγή χημικών προς αποφυγή της επίστρωσης αλάτων (anti – scalants)
7. Η εισαγωγή διαλυτικών (dispersants), για την καταστροφή των κolloειδών συστημάτων σε δόσεις της τάξεως των 10 ppm
8. Τέλος για την αποφυγή της βιολογικής απόφραξης προτείνεται η εφαρμογή μεθόδων αποστείρωσης κάθε σημείου του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aya H. (1994) 'Modular membranes for self-contained reuse systems.' *Water Quality International*, vol 4, pp.21-22
- Blake D., Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, NREL, U.S. Department of Energy, 1999.
- Brasquet C., Roussy J., Subrenat E. and P. Le Cloirec (1996) 'Adsorption of micropollutants onto fibrous activated carbon: Association of ultrafiltration and fibers.' *Water Science and Technology*, vol 34, no 9, pp. 215-222
- Chaudhary D.S., Vigneswaran S. Jegatheesan V., Ngo H.H., Moon H., Shim W.G. and S.H.Kim (2002) 'Granular activated carbon (GAC) adsorption in tertiary wastewater treatment: experiments and models.' *Water Science and Technology*, vol 47, no 1, pp. 113-120
- Choi K.Y., and B.A. Dempsey (2004) 'In-line coagulation with low-pressure membrane filtration.' *Water Research*, vol 38, pp. 4271-4281.
- Choo K.H., Lee C.H. (1996) 'Membrane fouling mechanisms in the membrane coupled anaerobic bioreactor.' *Water Research*, vol 30 (8) p.1771-1780.
- Cicek, N., Franco, J.P., Suidan, M.T. and V. Urbain (1998) 'Using a membrane bioreactor to reclaim wastewater: The membrane bioreactor is an emerging technology for the reclamation of municipal wastewater.' *Journal of American Water Works Association*, vol 90 (11), pp. 105-113
- Comerton A. M., Andrews R. C. and D.M. Bagley (2005) 'Evaluation of an MBR-RO system to produce high quality reuse water.' *Water Research*, vol 39, pp.3982-3990
- Diamadopoulos E and C. Vlachos (1996) 'Coagulation filtration of a secondary effluent by means of pre-hydrolyzed coagulants', *Water Science and Technology*, vol 33, pp.193-201.
- Fleischer E.J., Broderick T.A., Daigger G.T., Fonseca A.D., Holbrook R.D. and S.N. Murthy (2005) 'Evaluation of Membrane bioreactor process capabilities to meet stringent effluent nutrient discharge requirements.' *Water Environmental Research* vol 77, no 2 pp 162-178
- Gerischer H., *Electrochimica Acta*, vol. 35, 1677, 1991.
Βιβλιογραφία 90
- Jang N.Y., Watanabe Y. and S. Minegishi (2005) 'Performance of ultrafiltration membrane process combined with coagulation/sedimentation.' *Water Science and Technology*, vol 51, no 6-7, pp.209-219
- Kabsch-Korbutowicz M. (2006) 'Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance.' *Desalination* vol 194 (2006) pp. 232-238
- Kim J.S., Lee S-J, Yoon S-H and C.H. Lee (1996) 'Competitive adsorption of trace organics on membranes and powdered activated carbon in powdered activated carbon-ultrafiltration system.' *Water Science and Technology*, vol 34, no 9, pp. 223-229
- Kim S.H., Moon S.Y. and C.H. Yoon (2005) 'Identification of fouling-causing

materials in the ultrafiltration of surface water.' *Desalination*, vol 177, Issues 1-3, 20 June 2005, Pages 201-207

- Kimura K., Hane Y. and Y. Watanabe (2005) 'Effect of pre-coagulation on mitigating irreversible fouling during ultrafiltration of surface water.' *Water Science and Technology*, vol 51, no 6-7, pp. 93-100.
 - Lee W.J., Chun J.I, Jung H.J, and D.H. Kwak (2005) 'Comparative studies on Coagulation and Adsorption as pretreatment method for the performance improvement of submerged MF Membrane for Secondary Domestic Wastewater treatment.' *Separation Science and Technology*, vol 40, pp. 2613-2632
 - Lin S.H., Wang T.Y and R.S. Juang (2004) 'Metal rejection by nanofiltration from diluted solutions in the presence of complexing agents.' *Separation Science and Technology*, vol 39 pp.363-376
 - Mason and Lorimer, 2002, Applied Sonochemistry. The uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim
 - Mulder M. (1996) 'Basic principles of membrane technology', Kluwer academic publishers.
 - Operation and maintenance manual for Osmonics E2 series 375-2535 laboratory unit, Osmonics, 2004.
 - Parsons S. (2004) Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing
 - Pelizzetti E and Minero C, Mechanism of the photooxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles, *Electrochim Acta* 38 (1993) 47-55.
 - Reemtsma T., Zywicki B., Stueber M., Kloepfer A., and M. Jekel. (2002)'Removal of Sulfur-Organic Polar Micropollutants in a membrane bioreactor treating industrial wastewater.' *Environmental Science and Technology*, vol 36 pp. 1102-1106
 - H.F van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem (2002). Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment, IWA Publishing 2002.
- Βιβλιογραφία
91
- Roorda, J.H. and J.H.J.M. Van der Graaf, (2000) 'Understanding membrane fouling in ultrafiltration of WWTP-effluent', *Water Science and Technology* vol 41 (10-11), pp. 345-353.
 - Seo G.T., Moon C.D., Chang S.W. and S.H Lee (2004) 'Long term operation of high concentration powdered activated carbon membrane bio-reactor for advanced water treatment.' *Water Science and Technology*, vol 50, no 8, pp.81-87
 - Seo G.T., Jang S.W., Lee S.H. and C.H. Yoon (2005) 'The fouling characterization and control in the high concentration PAC membrane bioreactor HCPAC-MBR.' *Water Science and Technology*, vol 51, no 6, pp.77-84
 - Serpone N. , Pelizzetti E. (eds.), "Photocatalysis, Fundamentals and Applications", J. Wiley & Sons, N.Y., 1989.
 - Tam L.S., Tang T.W., Lau G.N., Sharma K.R. and G.H. Chen (2007) 'A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems.' *Desalination*, vol 202, pp.106-113

- Tom Stephenson, Simon Judd, Bruce Jefferson and Keith Brindle (2000) Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing 2000.
- Tchobanoglous G., Franklin L. Burton, H. David Stensel (2003). 'METCALF AND EDDY' Treatment and Reuse. Wastewater Engineering.
- Tom Stephenson, Simon Judd, Bruce Jefferson and Keith Brindle (2000) Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, IWA Publishing 2000.
- Δρ. Βασίλειος Χρ. Γκέκας και Σπυριδούλα Γ. Πρωιμάκη (2002) Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμών. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ.
- Zenon (2000) http://www.zenon.com/about/company_history.shtml