

# ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΟ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΧΡ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ

Καθηγήτριας

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

# Βιβλιογραφία

## ΑΡΧΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

J. D. Seader, Ernest J. Henley, D. Keith Roper

- Β. Γκέκας, Τμ.  
Μηχανικών Περιβάλλ.,  
Κρήτη
- Josep Font
- **Ricard Carcia**
- CRAFT

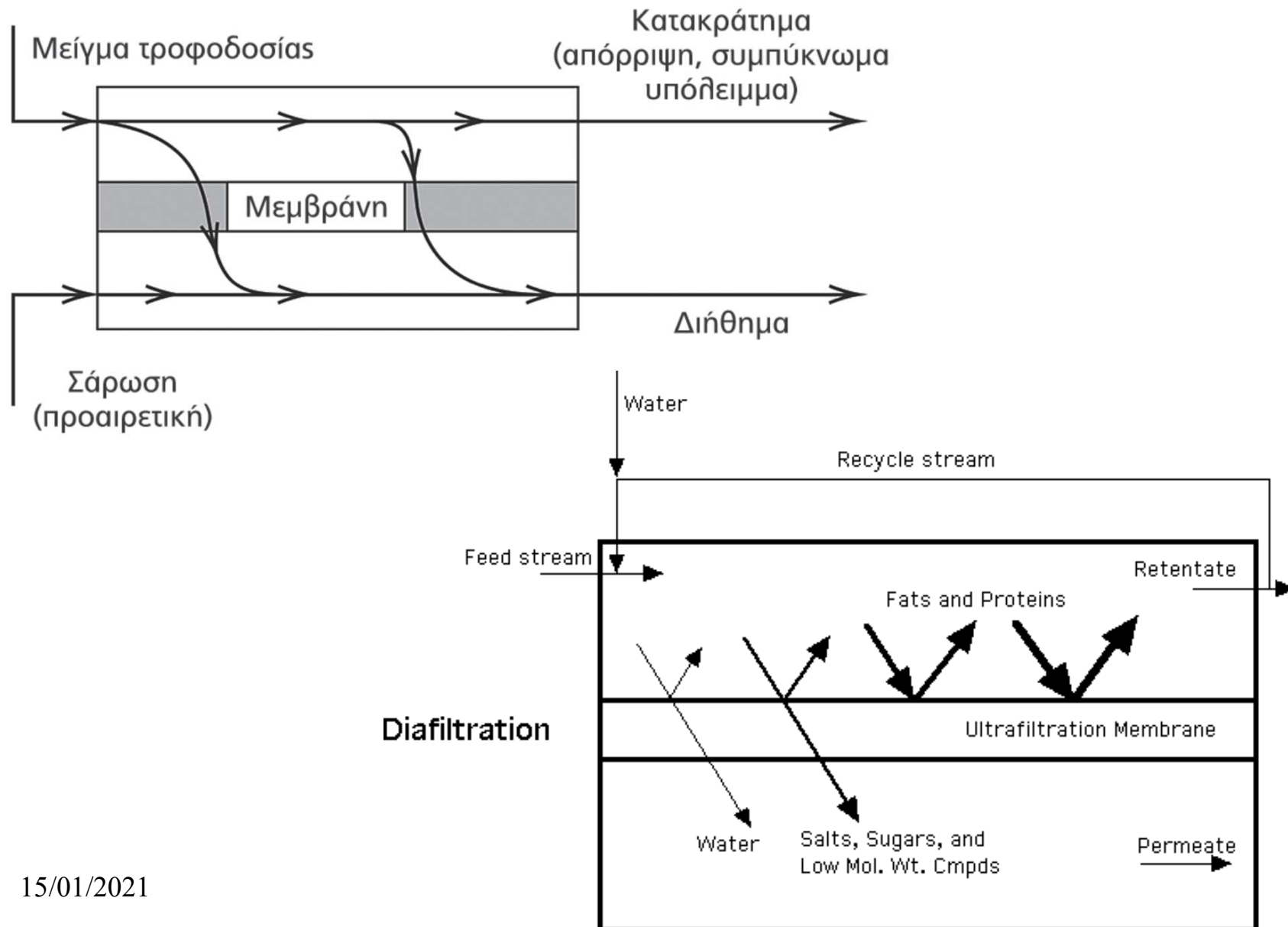
### Membrane Separations



### Bibliography

- **Mulder**, M. "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic, Dordrecht (1996)
- S.P. **Nunes** and K.-V. Peinemann (eds.) "Membrane technology in the chemical industry", Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- M. C. **Porter** (ed.) "Handbook of industrial membrane technology", Noyes Publications, Westwood (1990)
- **Bitter**, J. G. A. "Transport mechanisms in membrane separation processes", Plenum Press cop., New York (1991)

# Διαχωρισμός με μεμβράνες



# Μεμβράνες

<https://www.youtube.com/watch?v=k9xSffml47c>  
<https://www.youtube.com/watch?v=LkoQX7U4eeo>  
<https://www.youtube.com/watch?v=3q6MZIGm7SM>  
<https://www.youtube.com/watch?v=LCt0Brm0bO8>

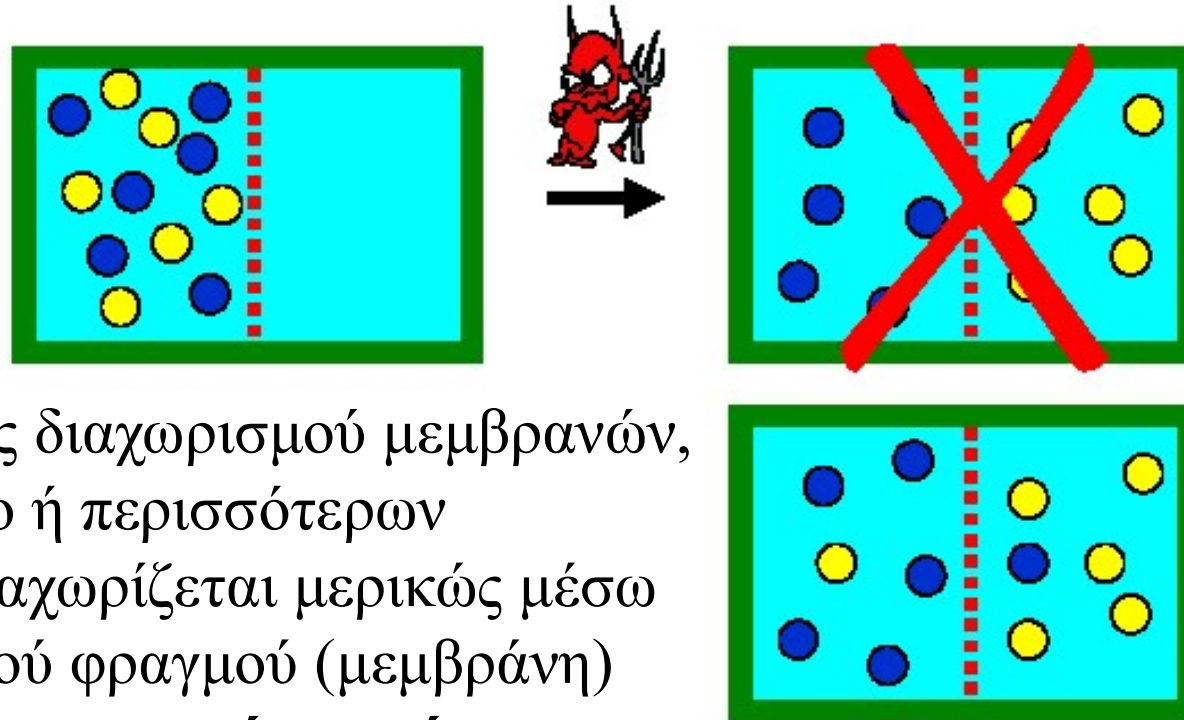
*Τι είναι μεμβράνη?*



Μεμβράνη είναι ένα **φυσικό εμπόδιο** (όχι απαραίτητα στερεό) που **επιτρέπει** (ή τουλάχιστον βοηθάει σε ένα μεγάλο βαθμό) τον **διαχωρισμό *διαλελυμένων* συστατικών σε ένα μίγμα**

# Μεμβράνες

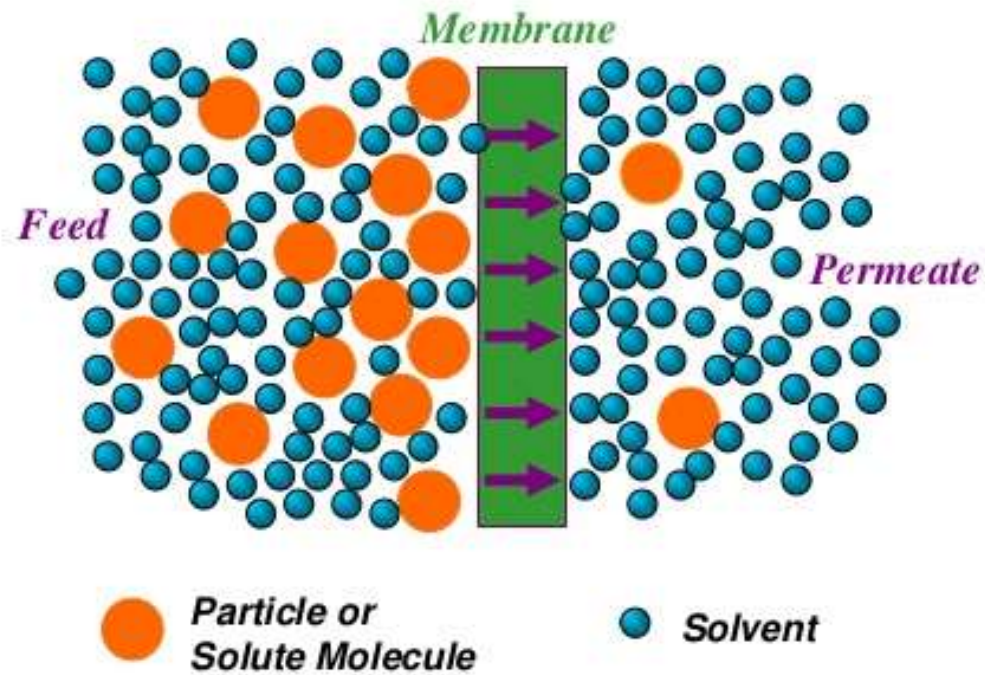
... Ο δαίμων της διαλογής (διαχωρισμού)



Στις διεργασίες διαχωρισμού μεμβρανών, ένα μείγμα δύο ή περισσότερων συστατικών διαχωρίζεται μερικώς μέσω ενός ημιπερατού φραγμού (μεμβράνη) μέσω του οποίου **ορισμένα από τα συστατικά περνούν γρηγορότερα σε σχέση με άλλα.**

# Μεμβράνες

## Membrane Separation



# Διεργασίες διαχωρισμού και μηχανισμοί

	Cut-offs of different liquid filtration techniques							
Micrometer logarithmic scaled	0,001	0,01	0,1	1	10	100	1000	
Angstroms logarithmic scaled	1	10	100	1000	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>
Molecular weight (Dextran in kD)	0,5	50	7.000					
Size ratio of substances to be separated								
Separating process								

# Τι πρέπει να γνωρίζουμε για τις μεμβράνες

- **Κατάταξη** και περιγραφή των βασικών αρχών των διάφορων **διεργασιών** μεμβρανών
- **Επιλογή** της κατάλληλης τεχνολογίας μεμβρανών σύμφωνα με τα **χαρακτηριστικά του είδους** που θέλουμε να διαχωρίσουμε
- Διαφοροποίηση μεταξύ των **βιομηχανικών διεργασιών** μεμβρανών και bench scale membrane processes
- Επιλογή του κατάλληλου εύρους **λειτουργικών συνθηκών** για κάθε μια διεργασία και για κάθε πρόβλημα διαχωρισμού



# Τι πρέπει να γνωρίζουμε για τις μεμβράνες

- Επιλογή του κατάλληλου υλικού και δομής μεμβρανών σύμφωνα με τις ιδιότητες των εμπλεκόμενων συστατικών
- Για τη διατήρηση της επιλεκτικότητας, ο φραγμός δεν πρέπει να διαλύεται, να παραμορφώνεται, να αποσυντίθεται ή να θραύεται.
- Διασύνδεση του τύπου της διεργασίας με την εφαρμογή και του υλικού των μεμβρανών
- Υπολογισμός της παροχής του νερού και των διαλυμένων ουσιών κάτω από σταθερές συνθήκες λειτουργίας, από εξισώσεις μεταφοράς ή άλλης πληροφορίας
- Χαρακτηριστικά δεδομένα μεμβρανών από πειραματικά δεδομένα
- Πρόβλεψη της επίδρασης της πόλωσης, αποθέσεων ή γήρανσης στην λειτουργία των μεμβρανών

# Διεργασίες Μεμβρανών

- 1. Microfiltration (μικροδιήθηση)
- 2. Ultrafiltration (υπερδιήθηση)
- 3. Nanofiltration (νανοδιήθηση)
- 4. Reverse Osmosis (αντίστροφη ώσμωση)
- 5. Dialysis (διαπίδυση) (όχι διάλυση!)
- 6. Electrodialysis (ηλεκτροδιαπίδυση)
- 7. Pervaporation (διεξάτμιση)
- 8. Gas permeation (διαπέραση αερίων)
- 9. Liquid membranes (υγρές μεμβράνες)
- 10. Άλλες τεχνικές

# Βιομηχανικές Εφαρμογές

## 1. Αντίστροφη ώσμωση: (Η πλέον γνωστή)!!!

Αφαλάτωση υφάλμυρου νερού • Επεξεργασία υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση μιας μεγάλης ποικιλίας προσμείξεων • Επεξεργασία επιφανειακών και υπόγειων υδάτων • Συμπύκνωση τροφίμων • Απομάκρυνση αλκοόλης από τη μύρα

## 2. Διαπίδυση (dialysis):

Διαχωρισμός θεικού νικελίου από θειικό οξύ • Αιμοδιαπίδυση (απομάκρυνση άχρηστων μεταβολιτών και περίσσειας νερού από το σώμα και αποκατάσταση της ηλεκτρολυτικής ισορροπίας στο αίμα)-**αιμοκάθαρση**

## 3. Ηλεκτροδιαπίδυση

Παραγωγή επιτραπέζιου αλατιού από θαλασσινό νερό • Πύκνωση άλμης από την αντίστροφη **ώ**σμωση • Επεξεργασία υδατικών αποβλήτων από ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις • Αφαίρεση μεταλλικών ιόντων από ορό γάλακτος τυροκομείων • Παραγωγή υπερκαθαρού νερού για τη βιομηχανία ημιαγωγών

# Βιομηχανικές Εφαρμογές

## 4. Μικροδιήθηση:

Αποστείρωση υγρών, αερίων και παρεντερικών φαρμάκων • Καθαρισμός και βιολογική σταθεροποίηση αναψυκτικών • Συλλογή βακτηριακών κυττάρων και καθαρισμός αντιβιοτικών • Ανάκτηση κυττάρων θηλαστικών από ζωμό κυτταροκαλλιιεργειών • Διαδερμικά επιθέματα για έλεγχο του ρυθμού παροχής φαρμάκων

## 5. Υπερδιήθηση:

Προκαταρκτική συγκέντρωση γάλακτος πριν από την παρασκευή τυριού • Διαύγαση χυμών φρούτων • Καθαρισμός ανασυνδυασμένων πρωτεϊνών και DNA, αντιγόνων και αντιβιοτικών από διαγαυσμένους ζωμούς κυττάρων

## 6. Διεξάτμιση:

Αφυδάτωση αζεοτροπικού μείγματος αιθανόλης–νερού • Απομάκρυνση νερού από οργανικούς διαλύτες • Απομάκρυνση οργανικών ουσιών από το νερό

# Βιομηχανικές Εφαρμογές

## 7. Διαπέραση αερίου:

Διαχωρισμός  $\text{CO}_2$  ή  $\text{H}_2$  από μεθάνιο • Διαχωρισμός ισοτόπων ουρανίου • Ρύθμιση του λόγου  $\text{H}_2/\text{CO}$  στο αέριο σύνθεσης • Διαχωρισμός του αέρα σε ρεύματα εμπλουτισμένα με άζωτο και οξυγόνο • Ανάκτηση ηλίου  
**Ανάκτηση μεθανίου από βιοαέριο** • Αφαίρεση υγρασίας από συμπιεσμένο αέρα

## 8. Υγρές μεμβράνες:

Ανάκτηση ψευδαργύρου από υδατικά απόβλητα στη βιομηχανία ινών βισκόζης • Ανάκτηση νικελίου από διαλύματα ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης

# Πλεονεκτήματα μεμβρανών

- **Εξοικονόμηση ενέργειας.** Η κατανάλωση ενέργειας είναι πολύ μικρή αφού δεν λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης
- **Λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες.** Σχεδόν όλες οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, επιτρέποντας έτσι να χειριστούμε ενώσεις που σε μεγάλες θερμοκρασίες αλλοιώνονται
- **Ανάκτηση.** Τόσο το συμπύκνωμα όσο και το διαπερατό κλάσμα μπορούν να αναμιχθούν και να δώσουν εκ νέου το αρχικό διάλυμα
- **Επαναχρησιμοποίηση του νερού.**

# Πλεονεκτήματα μεμβρανών

- **«Συμπαγής» συσκευασία.** Επιτρέπει την εγκατάσταση σε μικρό χώρο
- **Εύκολο scale-up.** Επειδή σχεδιάζονται σαν αυτόνομα στοιχεία (modules), μπορούν εύκολα να συνδέονται μεταξύ τους σε μεγαλύτερες μονάδες (εν παραλλήλω)
- **Αυτόματη λειτουργία.** Οι περισσότερες μονάδες μεμβρανών ελέγχονται από δοκιμασμένα συστήματα ελέγχου
- **Tailored systems.** Σε πολλές περιπτώσεις, οι μεμβράνες και τα συστήματα μπορούν να σχεδιαστούν ειδικά για το κάθε πρόβλημα

# Μειονεκτήματα μεμβρανών

- **Υψηλό κόστος.** Οι μεμβράνες (και τα σχετικά συστήματα) είναι ακριβά και περιορίζονται σε λίγα επιλεκτικά συστήματα διαχωρισμών.
- **Έλλειψη επιλογής.** Οι τιμές των παραμέτρων λειτουργίας δεν μπορούν να μεταβληθούν πάντα σημαντικά (π.χ. Θερμοκρασία, πίεση, κλπ)
- **Ευαισθησία σε χημική επίθεση.** Πολλά υλικά μπορούν να καταστραφούν από οξέα, οξειδωτικά ή οργανικούς διαλύτες.
- **Έλλειψη μηχανικών αντιστάσεων.** Πολλά συστήματα δεν μπορούν να αντέξουν τριβές (ξυσίματα), δονήσεις, υψηλές θερμοκρασίες ή πιέσεις



# Υλικά μεμβρανών και χαρακτηριστικά

Υλικό	MF	UF	RO
Alumina	X		
Carbon-carbon composites	X		
Cellulose esters (mixed)	X		
Polyamide, aliphatic (e.g nylon)	x		
Polycarbonate (track-etch)	X		
Polyester	X		
Polypropylene	X		
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	X		
Polyvinyl chloride (PVC)	x		

Υλικό	MF	UF	RO
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	X		
Sintered stainless steel	X		
Cellulose (regenerated)	X	X	
Ceramic composites (zirconia on alumina)	X	X	
Polyacrylonitrile (PAN)	X	X	
Polyvinyl alcohol (PVA)	X	X	
Polysulfone (PS)	X		
Polyethersulfone (PES)	X	X	
Cellulose acetate (CA)	X	x	x

Υλικό	MF	UF	RO
Cellulose triacetate (CTA)	X	X	X
Polyamide, aromatic (PA)	X	X	X
Polyimide		X	X
CA/CTA blends		X	X
Composites (e.g. polyacrylic acid on zirconia or stainless steel)			X
Composites, polymeric thin films (PA or polyetherurea on polysulfone)			X
Polybenzimidazole (PBI)			X
Polyetherimide (PEI)			x

# Ευρέως χρησιμοποιούμενες μεμβράνες

Αυτές στις οποίες εφαρμόζουμε πίεση και από τις δύο μεριές της μεμβράνης

- **Microfiltration (MF)**
- **Ultrafiltration (UF)**
- **Nanofiltration (NF)**
- **Reverse Osmosis (RO)**

Παρόλο που στην εμφάνιση μοιάζουν, οι μηχανισμοί διαχωρισμού σε κάθε μία μπορεί να διαφέρουν σημαντικά



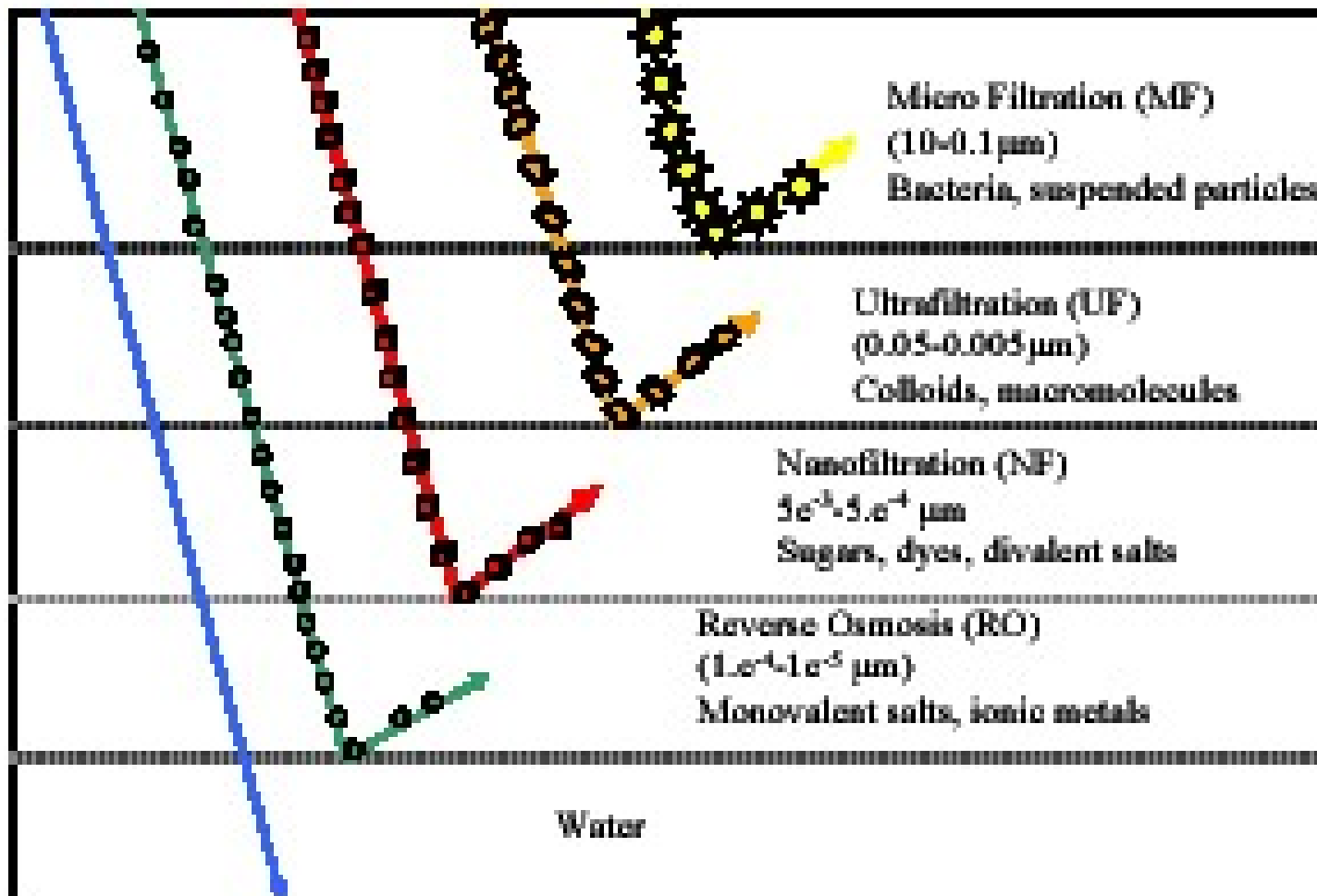
**MF/UF Pilot**  
**unit**

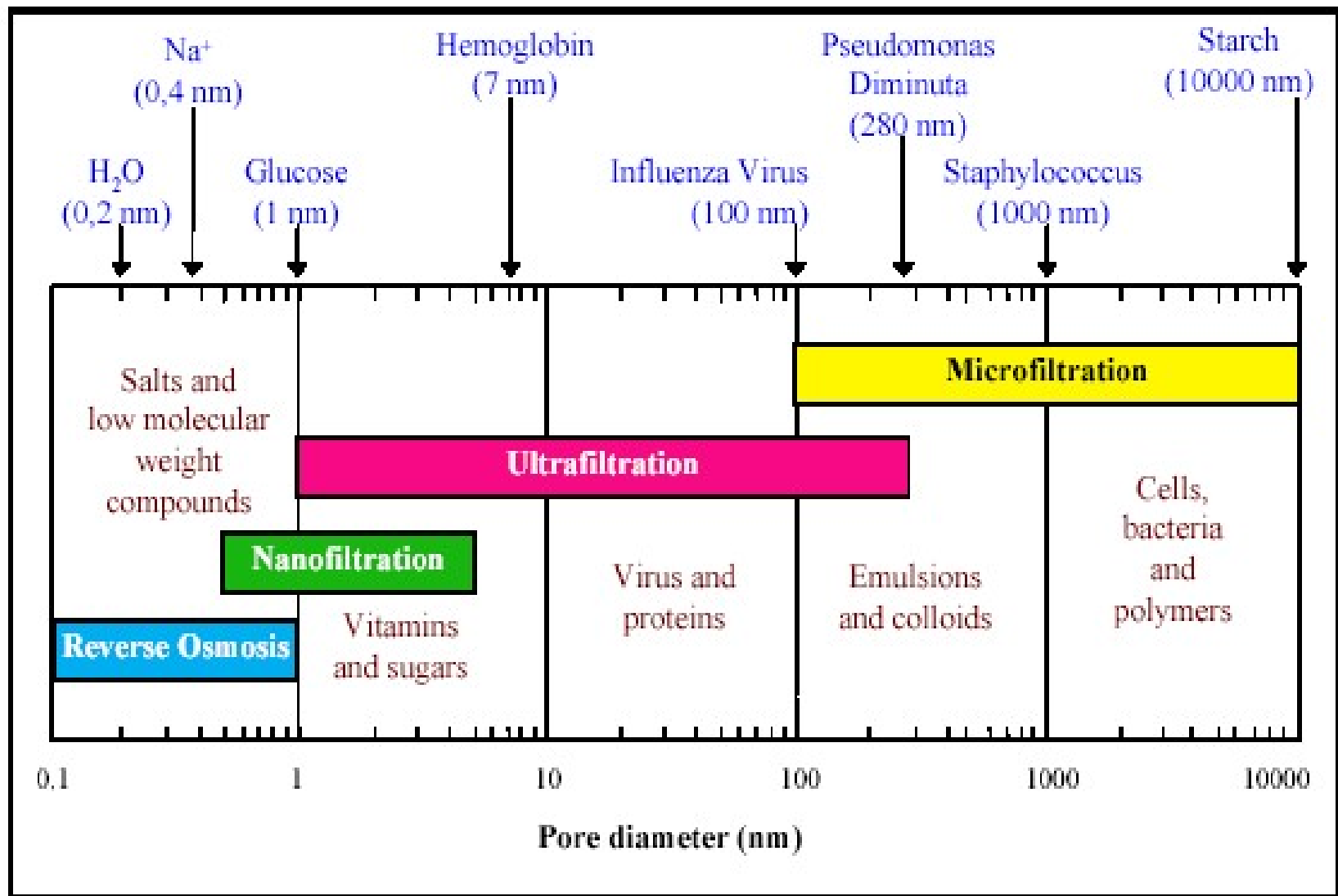
**MODEL HaR**  
**P1960 – HaR**  
**P1940**



**MF, UF, NF,**  
**RO Pilot unit**

**MODEL HaR**  
**P2B200**







# Άλλες μεμβράνες

- **Dialysis**
- **Electrodialysis (ED)**
- **Pervaporation**
- **Gas permeation**
- **Liquid membranes**

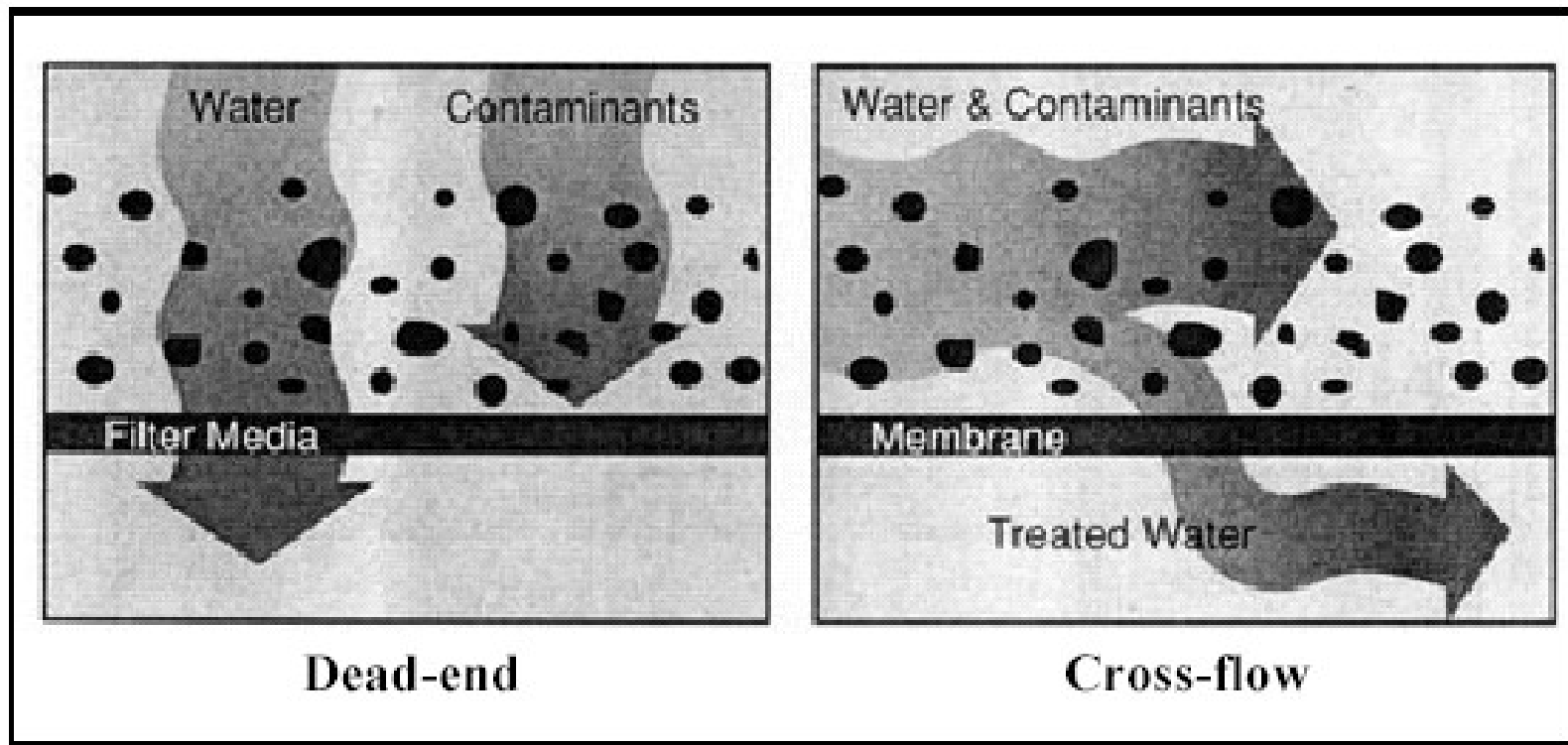
(υπεύθυνες για τον επιλεκτικό διαχωρισμό των συστατικών)

# Άλλες μεμβράνες

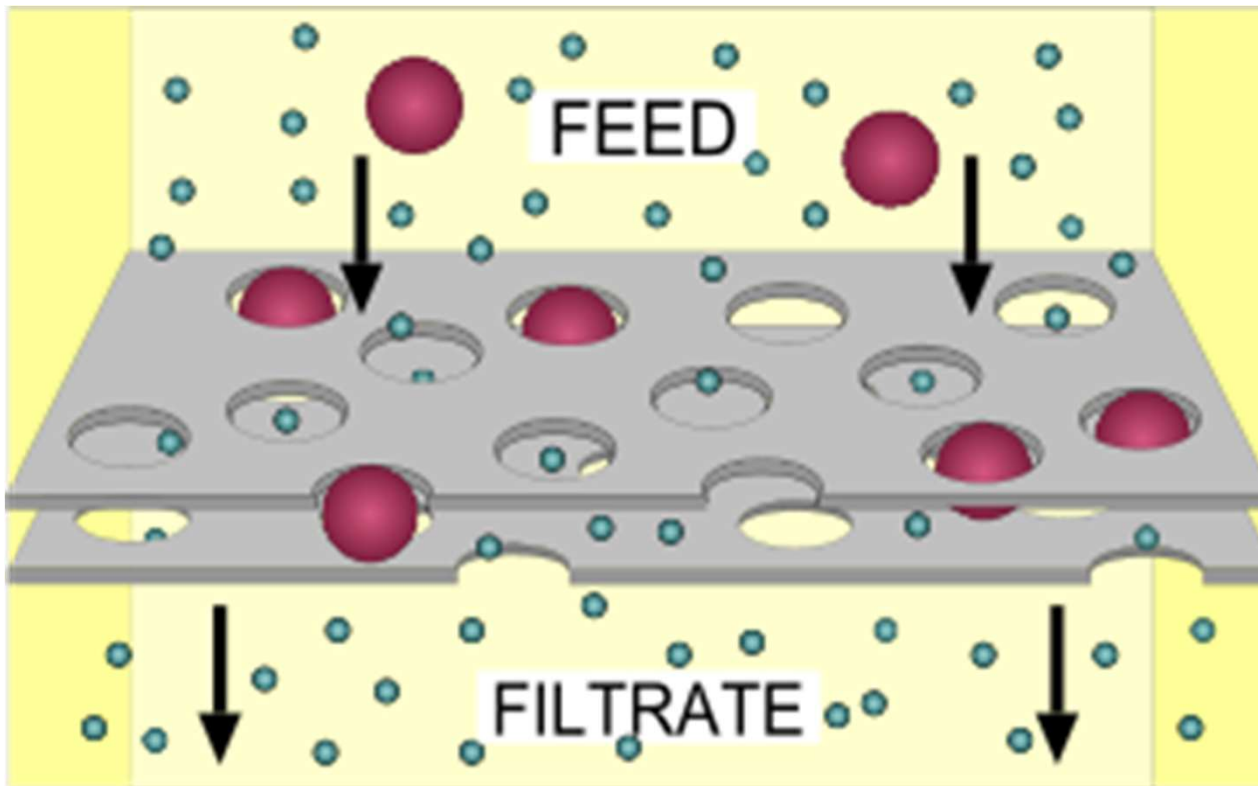
- **Membrane extraction**
- **Membrane distillation**
- **Osmotic distillation**

(εδώ οι μεμβράνες δεν μετέχουν άμεσα στο διαχωρισμό)

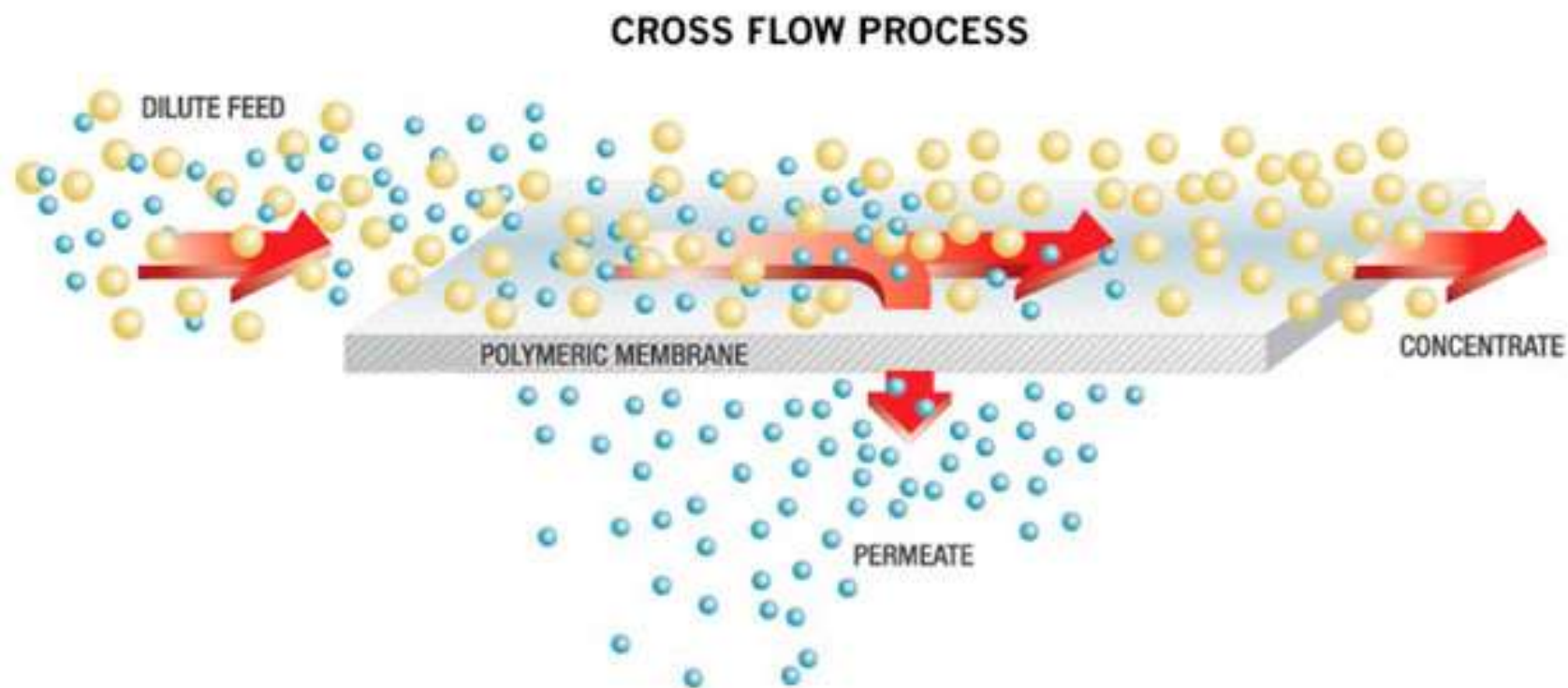
# Τύποι διηθήσεως (με μεμβράνες)



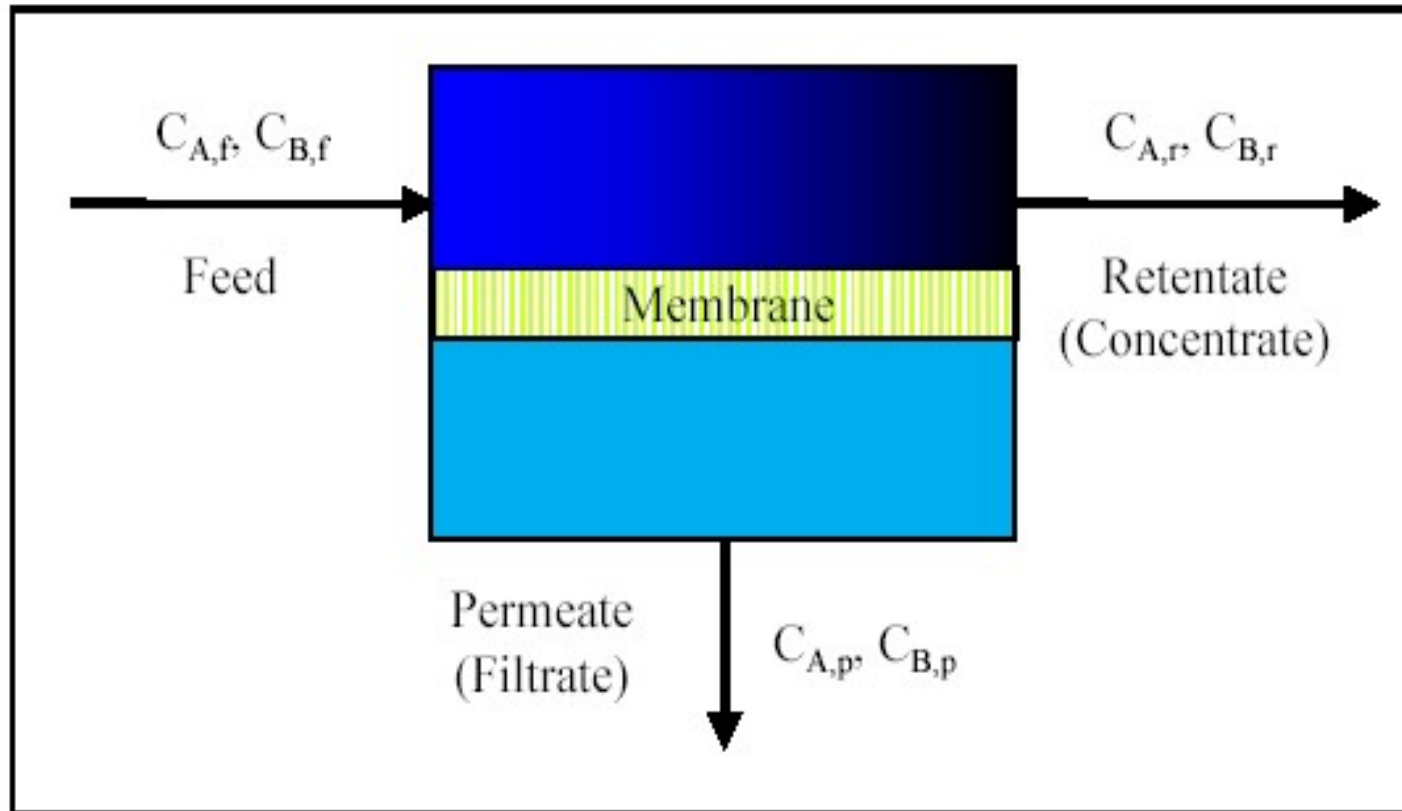
# Τύπος διήθησης Dead End



# Τύπος διήθησης Cross flow



# Διάγραμμα ενός στοιχείου μεμβράνης



# Παράμετροι

- **Απόρριψη (rejection), R** (για ένα συστατικό)

$$R (\%) = 100 (C_{A,f} - C_{A,p}) / C_{A,f} = 100 (1 - C_{A,p} / C_{A,f})$$

- **Συντελεστής διαχωρισμού**

$$\alpha_{A,B} = (C_{A,p} / C_{B,p}) / (C_{A,f} / C_{B,f}) = \beta_A / \beta_B$$

- **Συντελεστής εμπλουτισμού**

$$\beta_A = (C_{A,p} / C_{A,f})$$

# Παράμετροι

- **Ανάκτηση** (στην RO),  $Y$

$$Y (\%) = (Q_p / Q_f) \cdot 100$$

Όπου:

$Q_p$ : παροχή διηθήματος ( $m^3/s$ )

$Q_f$ : παροχή τροφοδοσίας ( $m^3/s$ )



# Παράμετροι

- Παροχή διηθήματος (Permeate flux)

$$\text{Παροχή (J)} = \text{Σταθερά (A)} \times \text{Οδηγούσα δύναμη (x)}$$

*Οδηγούσα δύναμη:*

- Πίεση (ολική ή διαφορική)
- Συγκέντρωση
- Ηλεκτρικό δυναμικό

Η ταχύτητα ροής,  $V$ , η οποία δίνεται από τον νόμο Hagen–Poiseuille law είναι απευθείας ανάλογη με τη διαμεμβρανική πτώση πίεσης,

$$P_0 - P_L:$$

$$V = (D^2/32\mu L)(P_0 - P_L)$$

## Διεργασίες μεμβρανών και **οδηγούσα δύναμη**

Process	Feed phase	Permeate phase	Driving Force
Microfiltration	L	L	$\Delta P$
Ultrafiltration	L	L	$\Delta P$
Nanofiltration	L	L	$\Delta P$
Reverse Osmosis	L	L	$\Delta P$
Dialysis	L	L	$\Delta c$
Electrodialysis	L	L	$\Delta E$
Pervaporation	L	G	$\Delta P$
Gas Permeation	G	G	$\Delta P$

# Παράμετροι

- Παροχή διηθήματος ( $J_w$ )

*Στην MF και UF, γίνεται η υπόθεση του μοντέλου πορώδους μεμβράνης (Hagen- Poiseuille)*

$$J_w = \frac{Q_w}{A_m} = \frac{\varepsilon r^2}{8\mu\tau} \frac{\Delta P}{d}$$

$J_w$  = Solvent flux, ( $\text{m}^3 / \text{sm}^2$ )

$Q_w$  = Solvent flowrate, ( $\text{m}^3 / \text{s}$ )

$A_m$  = membrane area ( $\text{m}^2$ )

$d$  = membrane thickness (m)

$\mu$  = Viscosity (Pas)

$r$  = Pore radius (m)

$\varepsilon$  = Porosity

$\tau$  = Tortuosity

$\Delta P$  = Hydraulic pressure difference (Pa)

# Παράμετροι

- Αν οι πόροι δεν μοιάζουν με κυλίνδρους αλλά έχουν προέλθει από συσσωμάτωση σωματιδίων, τότε χρησιμοποιείται η εξίσωση Carman- Kozeny.

$$J_w = \frac{Q_w}{A_m} = \frac{\varepsilon^3}{K\mu S^2(1-\varepsilon^2)} \frac{\Delta P}{d}$$

$J_w$  = Solvent flux, ( $m^3 / sm^2$ )

$S$  = particle surface area ( $m^2 / m^3$ )

$Q_w$  = Solvent flowrate, ( $m^3 / s$ )

$K$  = Carman – Kozeny constant

$A_m$  = membrane area ( $m^2$ )

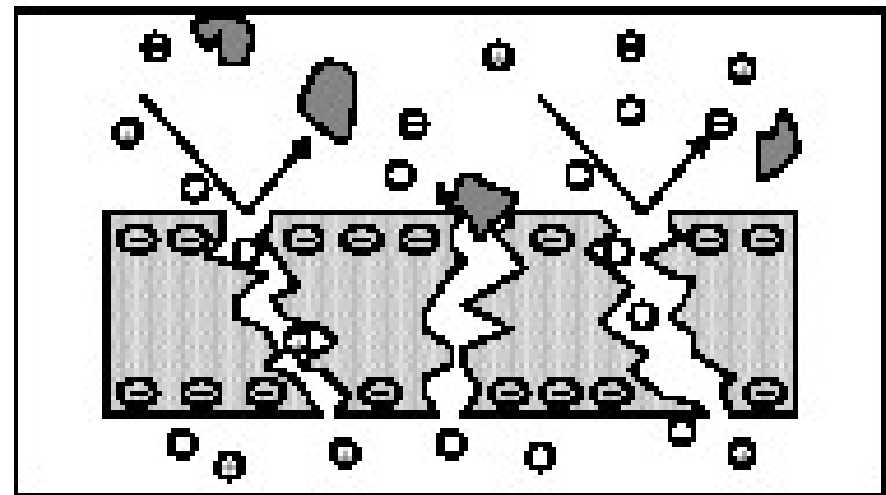
$d$  = membrane thickness (m)

$\mu$  = Viscosity (Pas)

# Μηχανισμοί επιλεκτικού διαχωρισμού

*Η ικανότητα διαχωρισμού ενός συνθετικού υλικού εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες*

- Μέγεθος πόρων και δομή τους
- Σχεδιασμός της διαμόρφωσης των μεμβρανών
- Φυσικά και Χημικά Χαρακτηριστικά της επιφάνειας
- Ηλεκτρικό φορτίο



# Πορώδης και μη πορώδεις μεμβράνες

Οι **πορώδεις** μεμβράνες δίδουν διαχωρισμό λόγω

- Μεγέθους
- Σχήματος
- Φορτίου των ειδών (συστατικών)

(MF, UF και εν μέρει η NF)

Οι **μη πορώδεις** μεμβράνες δίδουν διαχωρισμό λόγω

- Επιλεκτικής προσροφήσεως
- Διάχυσης των ειδών (συστατικών)

(εν μέρει η NF και σίγουρα RO)

# Fouling- polarization επικαθίσεις -πόλωση

Ένας βασικός αρνητικός παράγοντας στη διαδικασία της διήθησης με μεμβράνες αυτό που ονομάζουμε **επικάθιση** στις μεμβράνες. Οι επικαθίσεις έχουν σαν αποτέλεσμα τη **μείωση της ροής** μετά από κάποιο χρόνο λειτουργίας.

Μπορεί να καθοριστεί ως μείωση της ροής που συμβαίνει όταν όλες οι παράμετροι, όπως η πίεση, η ταχύτητα της ροής, η θερμοκρασία και η πυκνότητα της τροφοδοσίας παραμένουν σταθερές.

# Fouling- polarization

## φράξιμο-επικαθίσεις -πόλωση

- Το φαινόμενο **του fouling** θεωρείται ως ο μοναδικός σημαντικός λόγος για την σχετικά αργή αποδοχή της μεθόδου διήθησης με μεμβράνες σε κάποιες βιομηχανίες, λόγω και της μη τήρησης των αρχικών υποσχέσεων όσον αφορά τη λειτουργία.
- Το ποσοστό κατά το οποίο συμβαίνει η επικαθιση εξαρτάται κατά πολύ από το είδος του διαχωρισμού που ζητάτε.
- Ειδικά για της UF και MF μεμβράνες έχουμε μεγάλη πτώση ροής, η οποία συχνά πέφτει **κάτω από το 50%** του καθαρού νερού που περνάει από τη μεμβράνη.



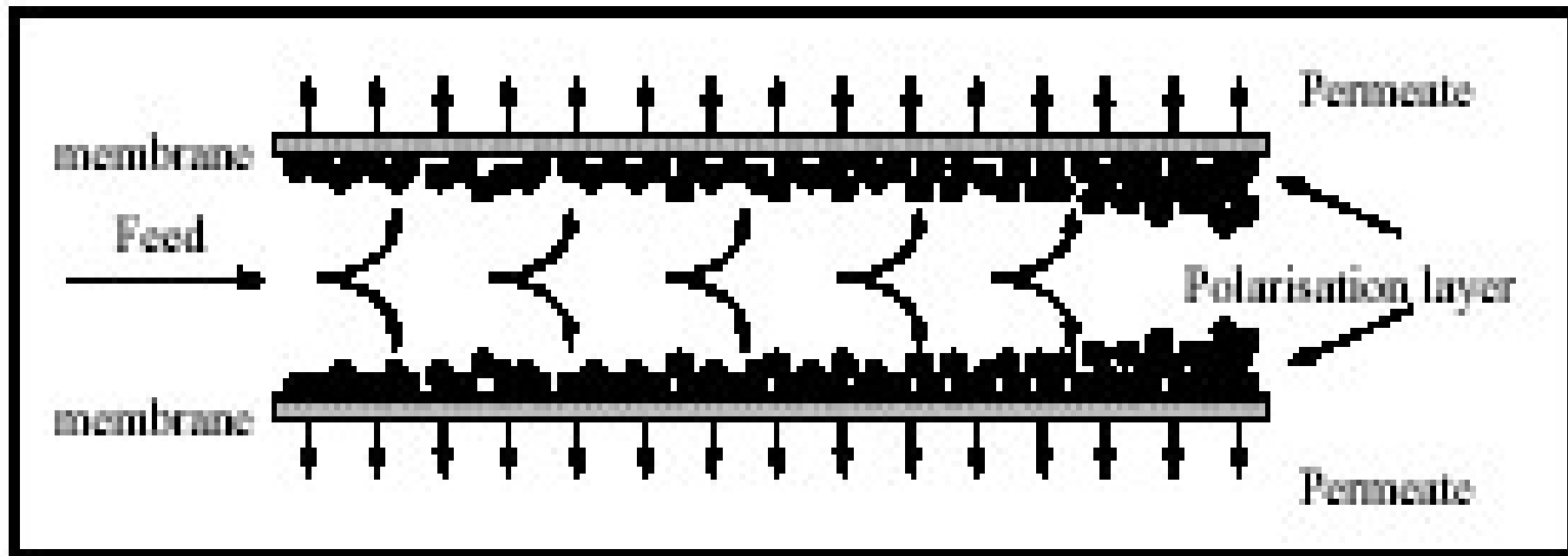
# Fouling- polarization επικαθίσεις -πόλωση

Η μείωση της ροής εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες μεταξύ των οποίων οι πιο σημαντικοί είναι:

- Πόλωση της συγκέντρωσης
- Δημιουργία ζελατίνης
- Απορρόφηση
- Χημικές αλλαγές στη μεμβράνη
- Φυσικές αλλαγές στη μεμβράνη
- Ανάπτυξη βακτηριδίων

Η μείωση της ροής έχει αρνητική επιρροή στην οικονομία οποιαδήποτε διαδικασίας, και συνεπώς πρέπει να απαλειφθεί όσο το δυνατόν περισσότερο. Για να γίνει όμως αυτό θα πρέπει πρώτα να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς των διαφορετικών φαινομένων επικαθίσεις.

# Σχηματισμός πολωμένης στιβάδας



- *Πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά*

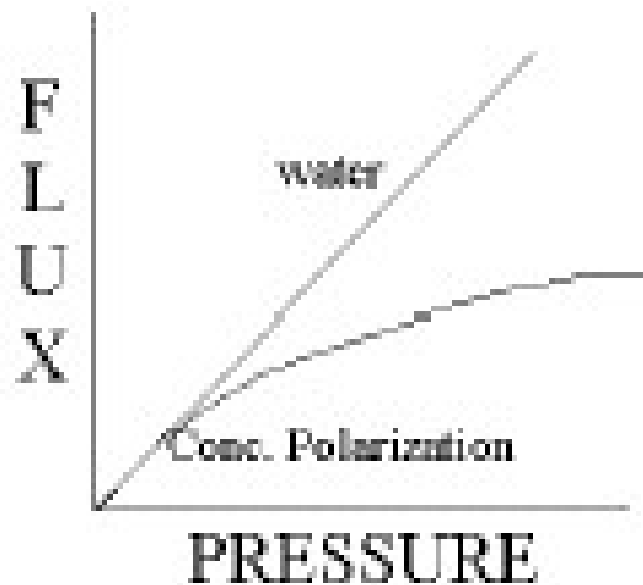
# Σχηματισμός πολωμένης στιβάδας

- Όταν τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνούν τη μεμβράνη με διαφορετικούς ρυθμούς, εμφανίζονται **βαθμίδες συγκέντρωσης στο υγρό και στις άκρες της μεμβράνης**. Το φαινόμενο καλείται πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization). Αν τα διαλύματα δεν αναδεύονται καλά, οι βαθμίδες συγκέντρωσης δημιουργούνται και στις δύο πλευρές της μεμβράνης (Baker, 2000γ)
- Τα μόρια του διαλύτη (νερού) διαπερνούν τη μεμβράνη, αλλά τα **μεγαλύτερα μόρια της διαλυμένης ουσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης**. Ο ρυθμός με τον οποίο **τα μόρια** της διαλυμένης ουσίας **διαχέονται** από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κύριο σώμα του διαλύματος, **είναι σχετικά μικρός**, εξαιτίας του μεγέθους τους. Αυτές οι διαλυμένες ουσίες (κολλοειδούς φύσεως και μακρομόρια κυρίως για την υπερδιήθηση), γίνονται **τόσο συμπυκνωμένες στην επιφάνεια της μεμβράνης**, οπότε ένα **στρώμα gel** σχηματίζεται και δρα μέσα από την μεμβράνη, ως ένα 2<sup>ο</sup> στρώμα στη ροή. Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος στην επιφάνεια των μεμβρανών υπερδιήθησης, παράγει μια οριακή ροή ή ένα profile ροής.

# Σχηματισμός πολωμένης στιβάδας

- Concentration polarisation

Flux vs. Pressure



(It is not fouling!!!)

# Εναποθέσεις- Fouling

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:**

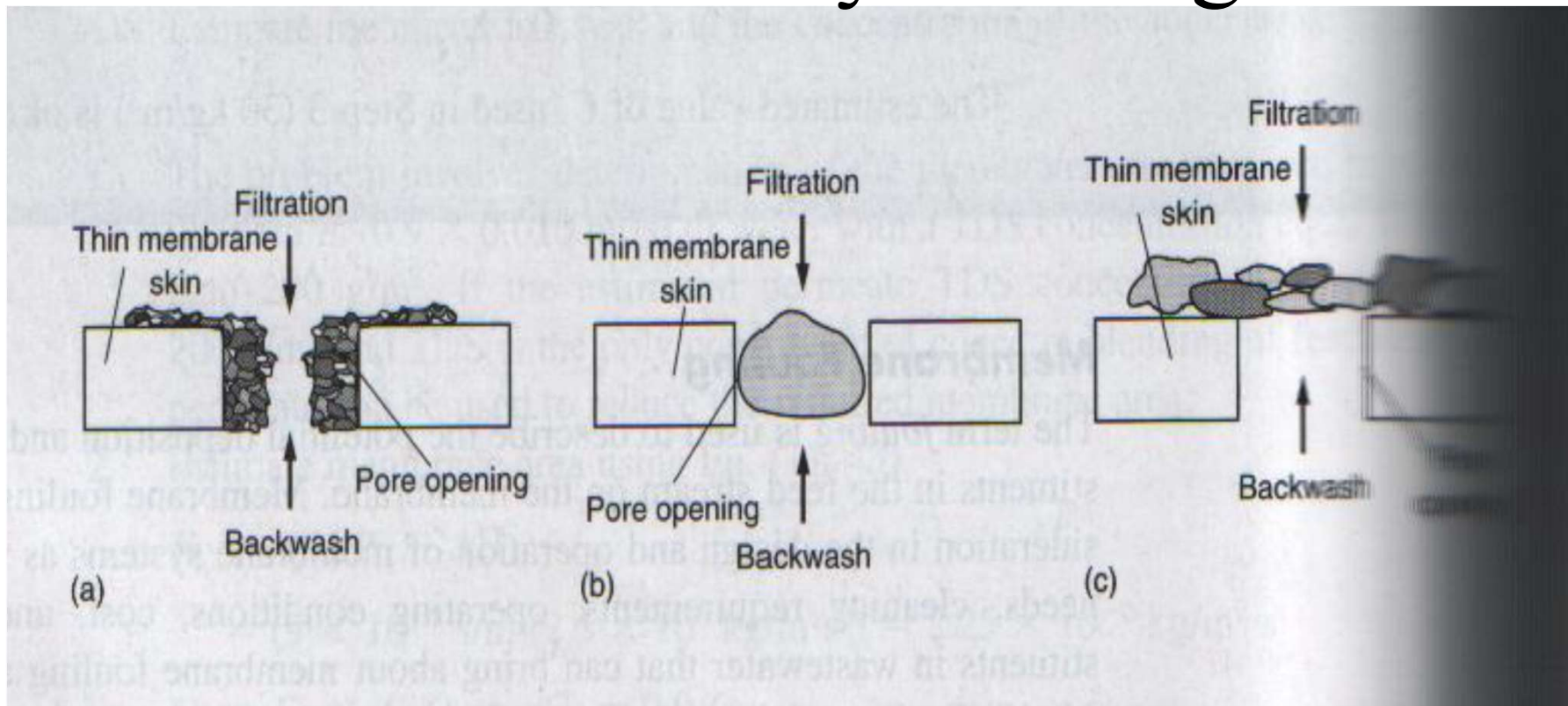
- **Η μερική φραγή των πόρων λόγω της απορρόφησης σωματιδίων στο εσωτερικό τους (pore constriction).**
- **Η πλήρης φραγή των πόρων (pore blockage) και**
- **Η δημιουργία στοιβάδας στην επιφάνεια της μεμβράνης (cake filtration)**

# Εναποθέσεις- Fouling

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

# Εναποθέσεις- Fouling



- **Στένεμα πόρων**
- **Φράξιμο πόρων**
- **Σχηματισμός στρώματος επικαθίσεων**

# Κατάταξη μεμβρανών

Σύμφωνα με:

- **Δομή:**

- ✓ συμμετρική,
- ✓ Ασύμμετρη

- **Διάταξη**

- ✓ επίπεδη,
- ✓ σωληνοειδής,
- ✓ ανοικτές ίνες (hollow fibers)

**Υλικό:**

- ✓ οργανικό,
- ✓ Ανόργανο

**Επιφανειακό φορτίο**

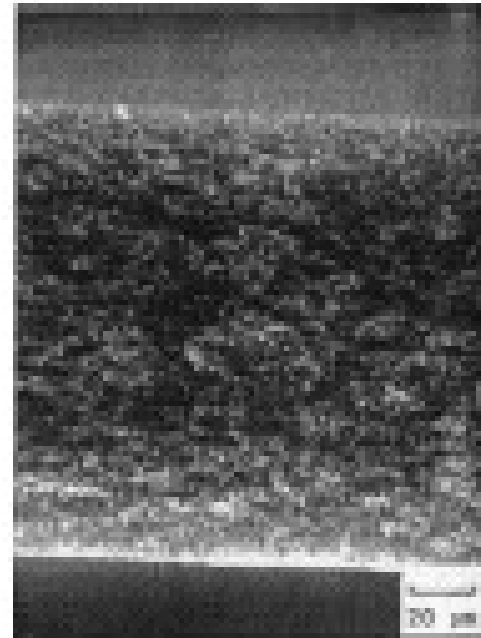
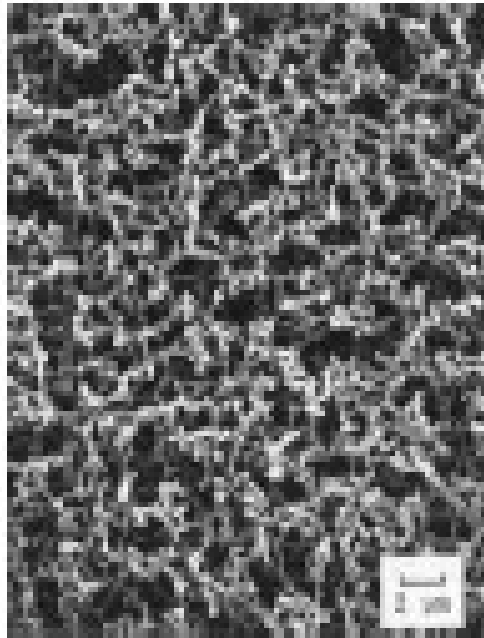
- ✓ θετικό,
- ✓ αρνητικό,
- ✓ ουδέτερο  
κλπ



# Δομή μεμβρανών

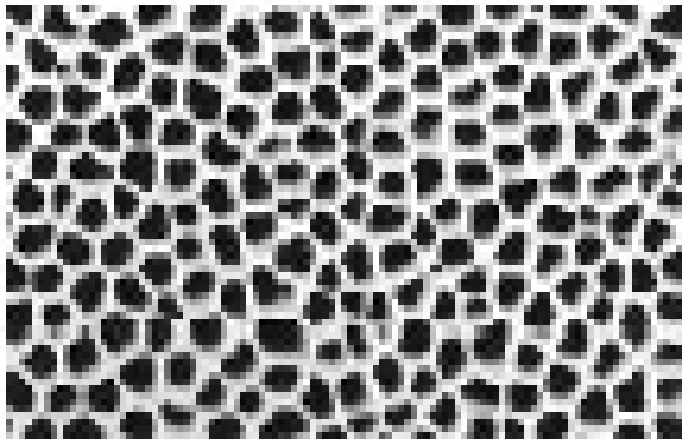
- **Συμμετρική δομή** (ομογενής). Μια κάθετος τομή δείχνει μια ομοιόμορφη πορώδη δομή
- **Ασύμμετρη** (Μια κάθετος τομή δείχνει μια **ανομοιόμορφη πορώδη δομή με τουλάχιστον δύο δομές**, ένα λεπτό πυκνό στρώμα και παρακάτω μια πορώδη στιβάδα στήριξης
  - Σύνθετα υλικά: η ενεργός στιβάδα (πάχος **0.1-0.5  $\mu\text{m}$** ) στηρίζεται πάνω σε μια πορώδη στιβάδα πάχους 50-150  $\mu\text{m}$ ), μερικές φορές είναι από διαφορετικά υλικά.
  - Απλά (ενιαίες μεμβράνες): Οι στιβάδες είναι συνεχείς

# Συμμετρικές μεμβράνες



Cellulose acetate, CA (Millipore), 0.45 μm

# Συμμετρικές μεμβράνες



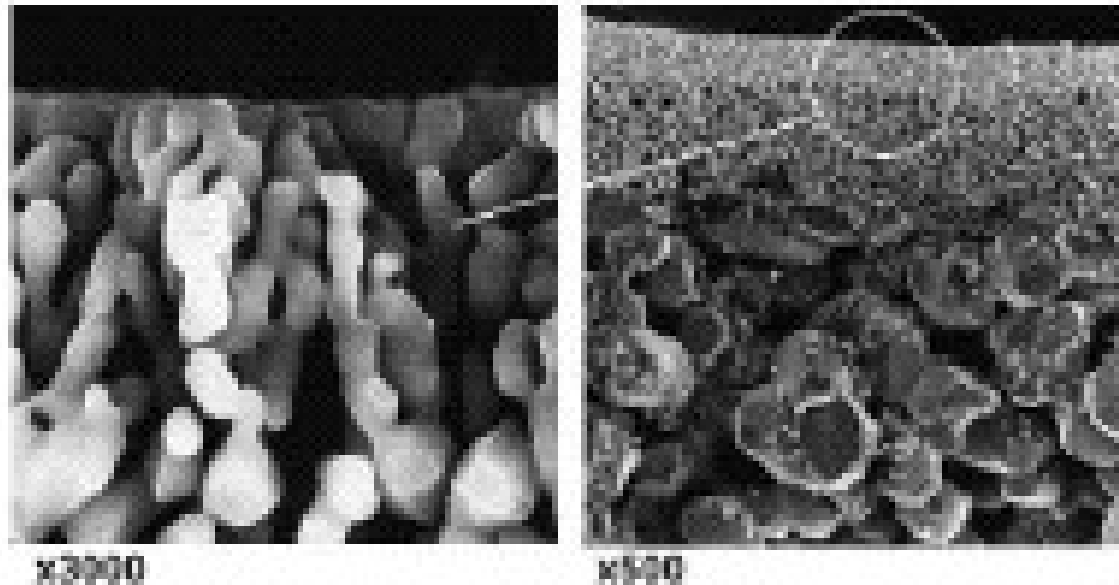
Surface



Cross section

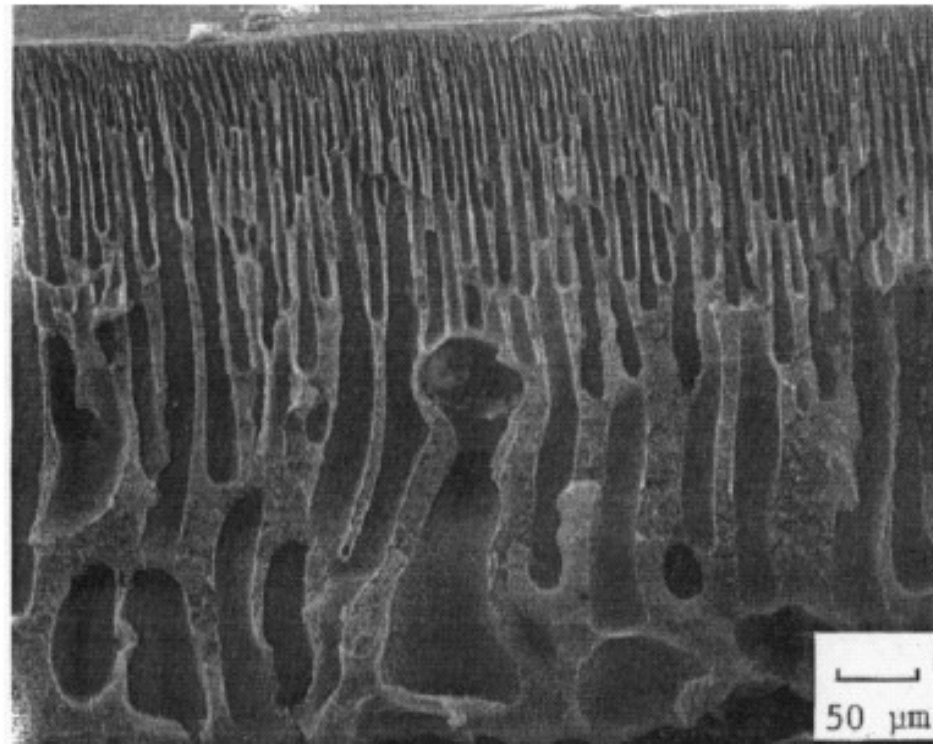
Κεραμική μεμβράνη, 0.2  $\mu\text{m}$ , Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Anopore<sup>TM</sup>)

# Ασύμμετρες μεμβράνες



- Κεραμική μεμβράνη,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Membralox)

# Ασύμμετρες μεμβράνες



UF integral asymmetric membrane made of polypropylene.

# Διαμόρφωση και μονάδες μεμβρανών

Ο τύπος της ροής, οι μηχανισμοί μεταφοράς και τα επιφανειακά φαινόμενα που συμβαίνουν στις μεμβράνες εξαρτώνται από το σχεδιασμό των μονάδων μεμβρανών

- Επίπεδες
- Spiral wound
- Σωληνοειδής
- Τριχοειδής

# Διάταξη- Διαμόρφωση μεμβρανών

- Επίπεδες

- Η ενεργή στιβάδα είναι επίπεδη
- Συντίθεται ως συνεχής μεμβράνη
- Επιλογή γεωμετρίας (ορθογώνιο, κύκλος κλπ) κατάλληλη για να χωράει στη «θήκη»
- Θήκες (μονάδες): επίπεδες (plate-and-frame- και σπιδάλ (spiral wound)
- Προϋπόθεση: μεγάλος λόγος επιφάνειας/όγκο

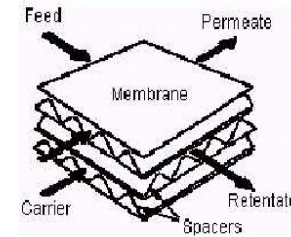
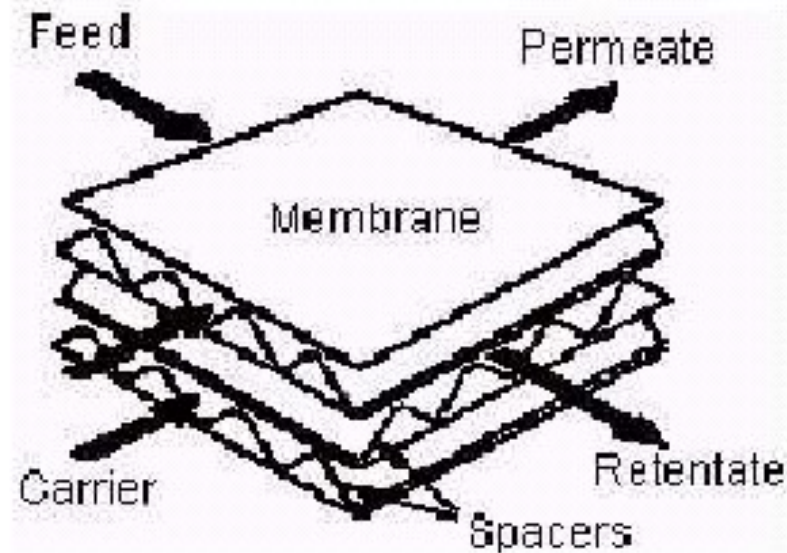


Plate-and-Frame Membrane System.

## Επίπεδη διαμόρφωση



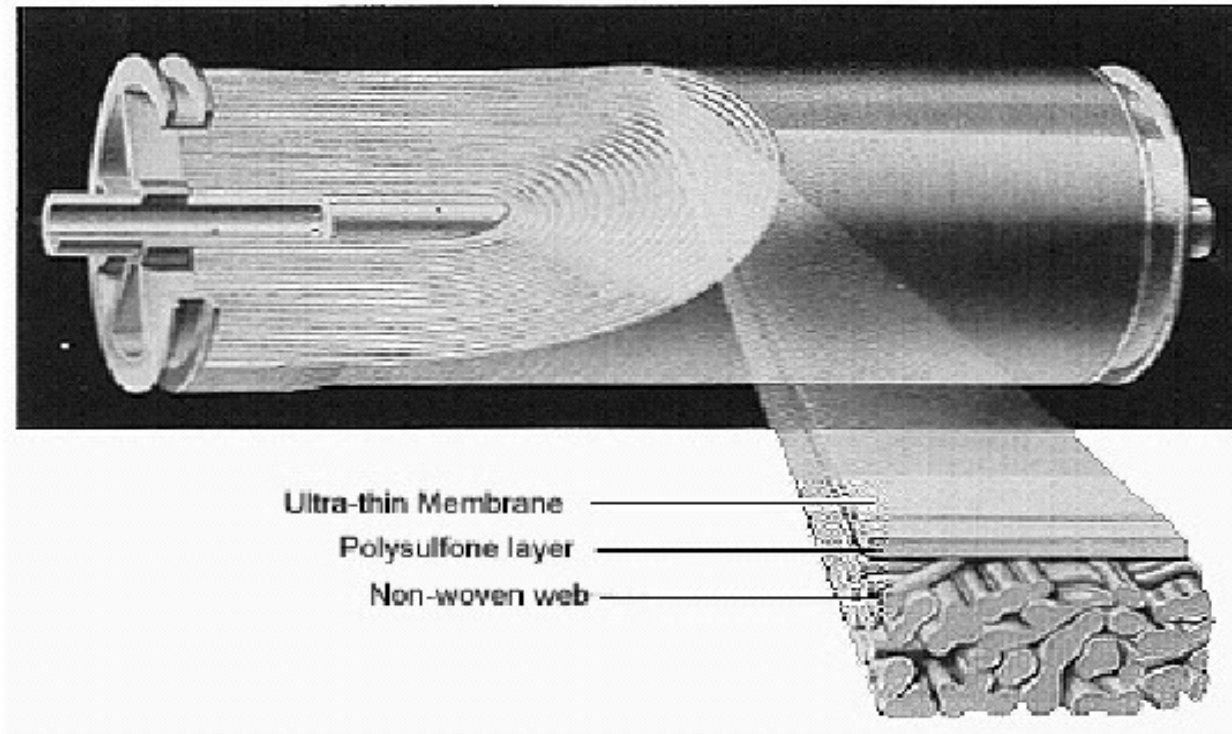
### Plate-and-Frame Membrane System.

- Πολλαπλά επίπεδα μεμβρανών. Ενδιάμεσα παρεμβάλλονται φύλλα με πτυχώσεις. Προσέξτε την ροή τροφοδοσίας και την ροή του διηθήματος



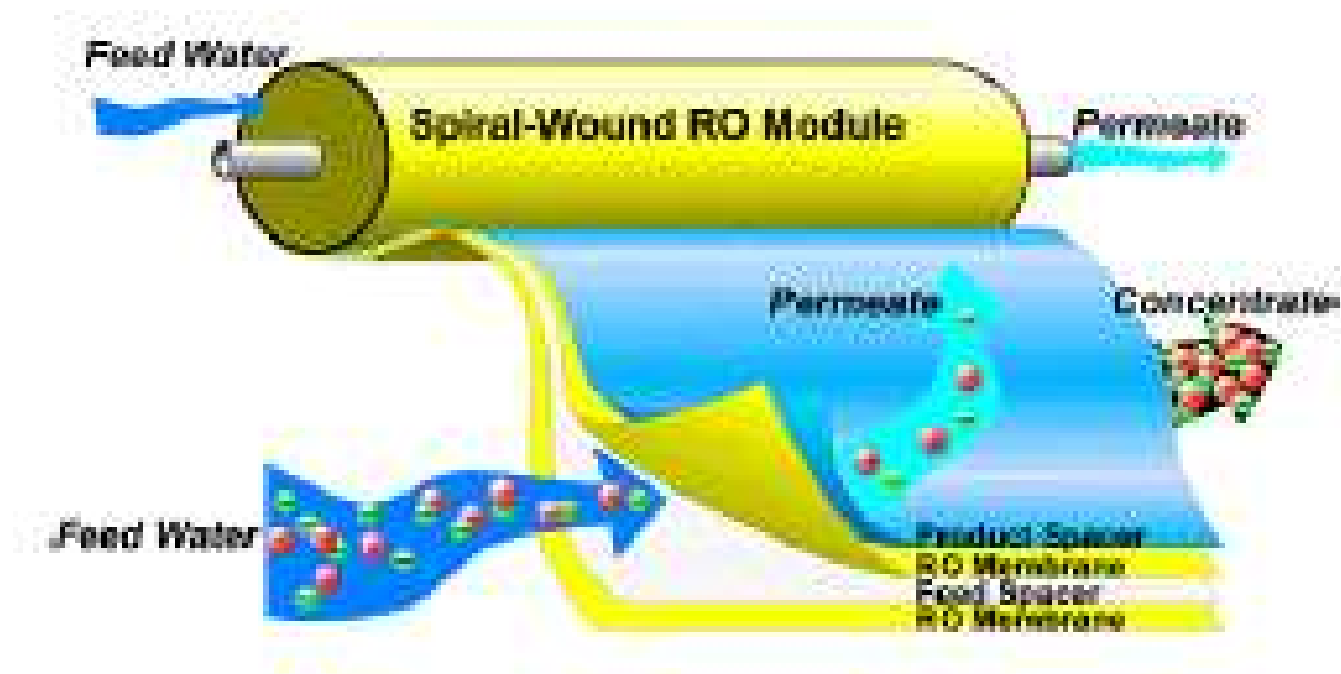
# Spiral wound

## Membrane Separations



Spiral-wound module.

## Spiral wound



Spiral-wound module.

# Σωληνοειδής διαμόρφωση

## Σωλήνας

- Συνήθως η ενεργής στιβάδα είναι εσωτερικά του σωλήνα
- Το διήθημα διασταυρώνει την μεμβράνη από μέσα προς τα έξω
- Μικρός λόγος επιφάνειας/ όγκος
- Διατίθενται σε διάφορα μήκη και διαμέτρους ( $> 10\text{mm}$ )
- Οι μονάδες περιλαμβάνουν μια ή περισσότερες μεμβράνες

# Σωληνοειδής διαμόρφωση





**MF/UF Pilot**  
**unit**

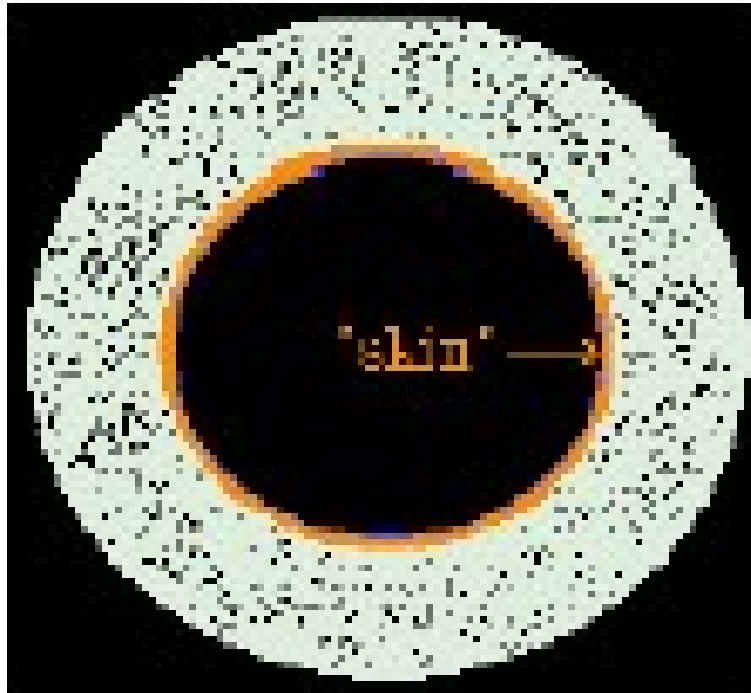
**MODEL HaR**  
**P1960 – HaR**  
**P1940**

## Τριχοειδείς σωλήνες

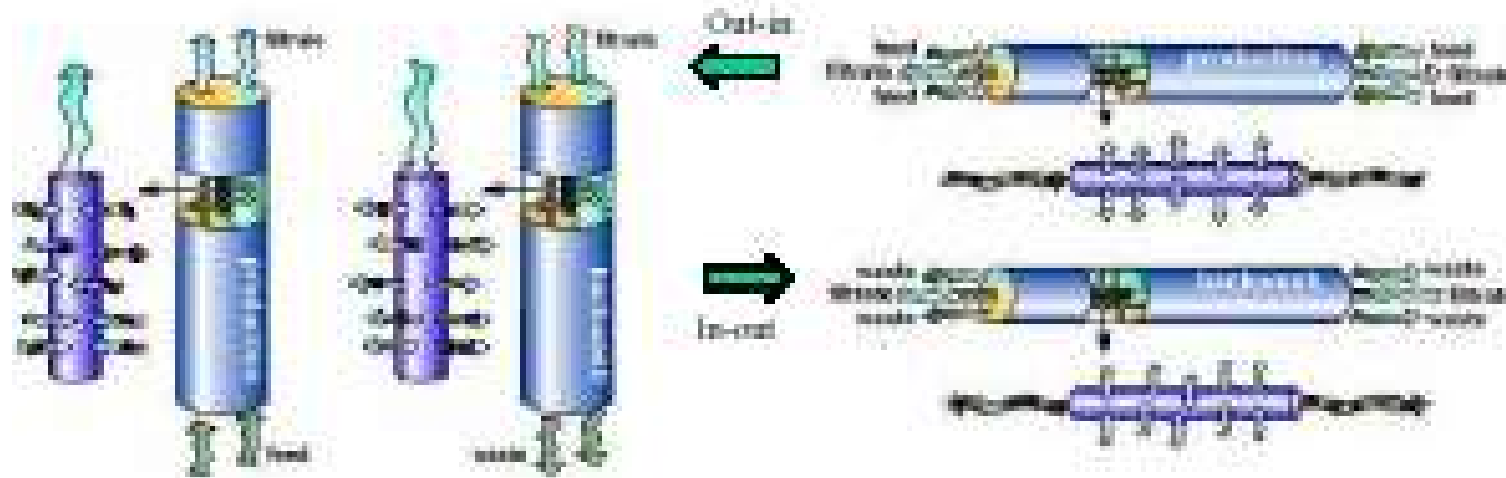
Τριχοειδής σωλήνας (0.5-10 mm) και διαμπερής ίνα (<0.5mm)

Ενεργή στιβάδα εσωτερικά

Ανοικτή ίνα: συνήθως  $\Phi_{in}$  από 40-120  $\mu\text{m}$  και  $\Phi_{out}$  από 85 μέχρι 250  $\mu\text{m}$



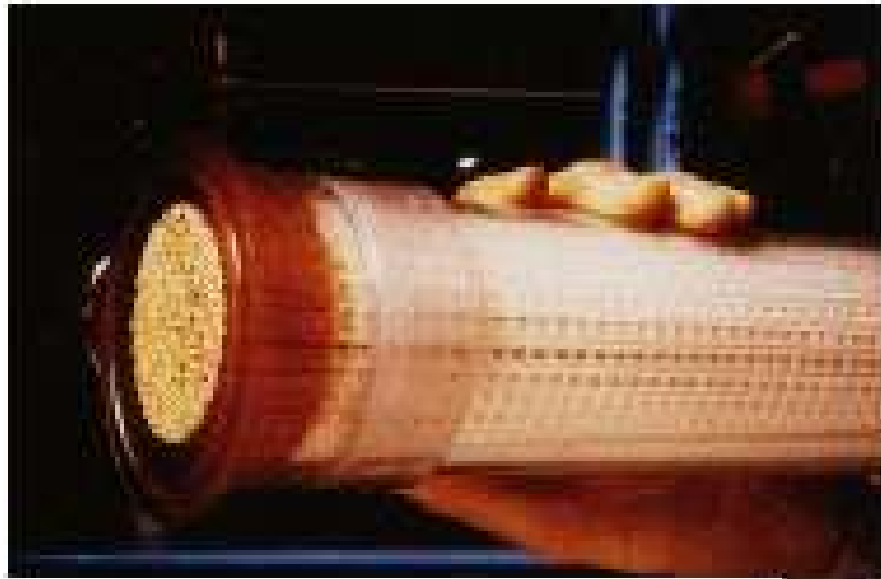
## Τριχοειδείς σωλήνες



Μεγάλος λόγος επιφάνειας/όγκος,

Το διήθημα από μέσα προς τα έξω, αλλά η τροφοδοσία μπορεί να αντιστραφεί

## Τριχοειδείς σωλήνες

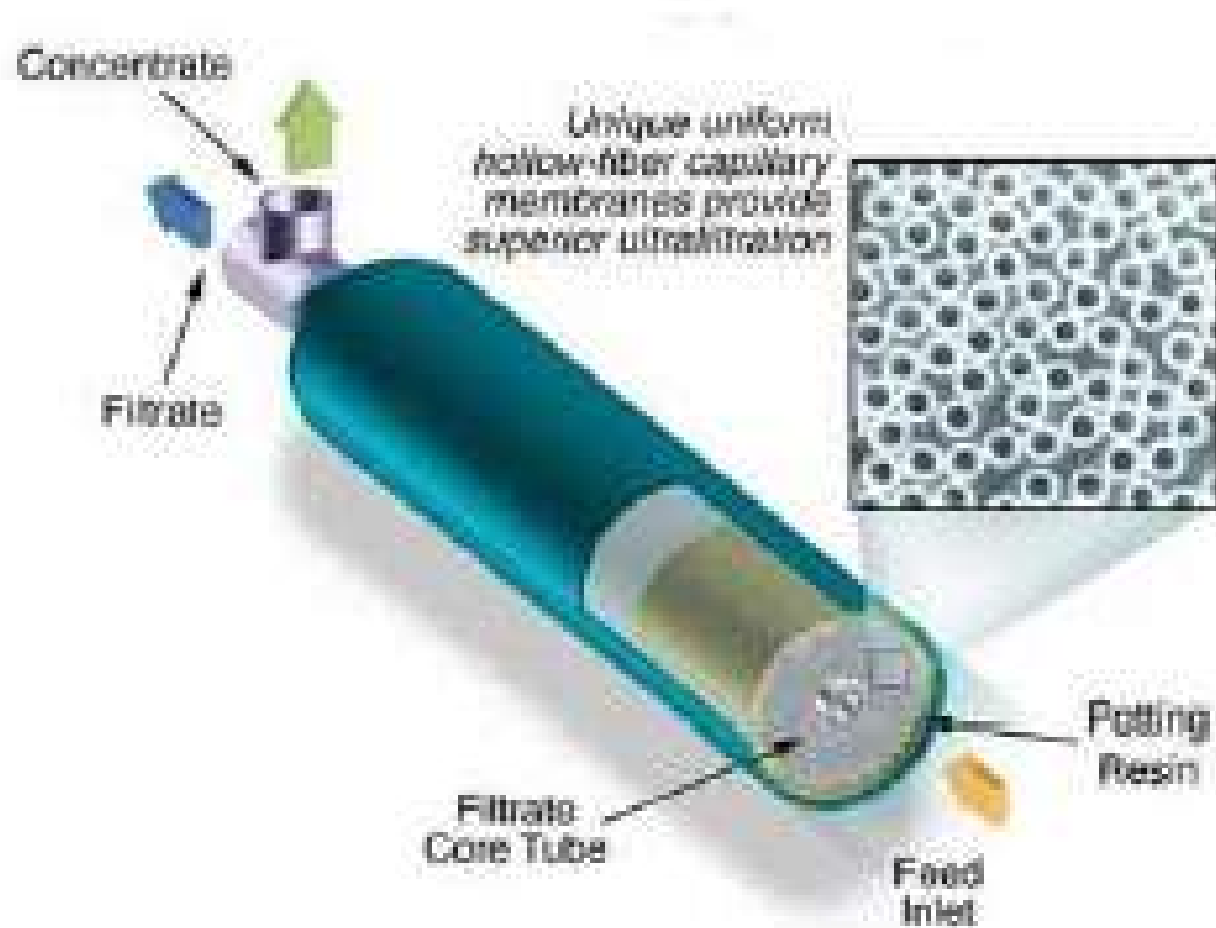


Capillary membrane  
modules



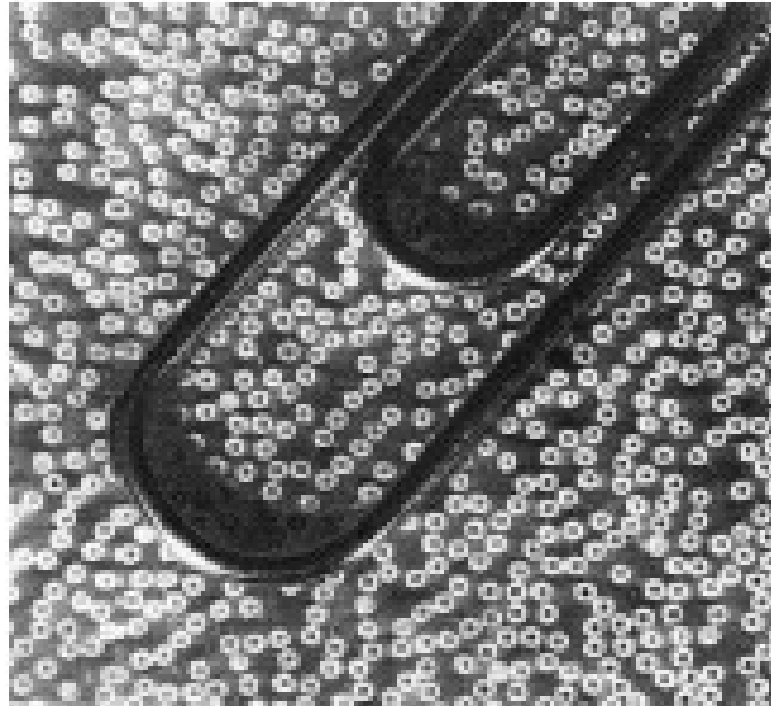


## Τριχοειδείς σωλήνες



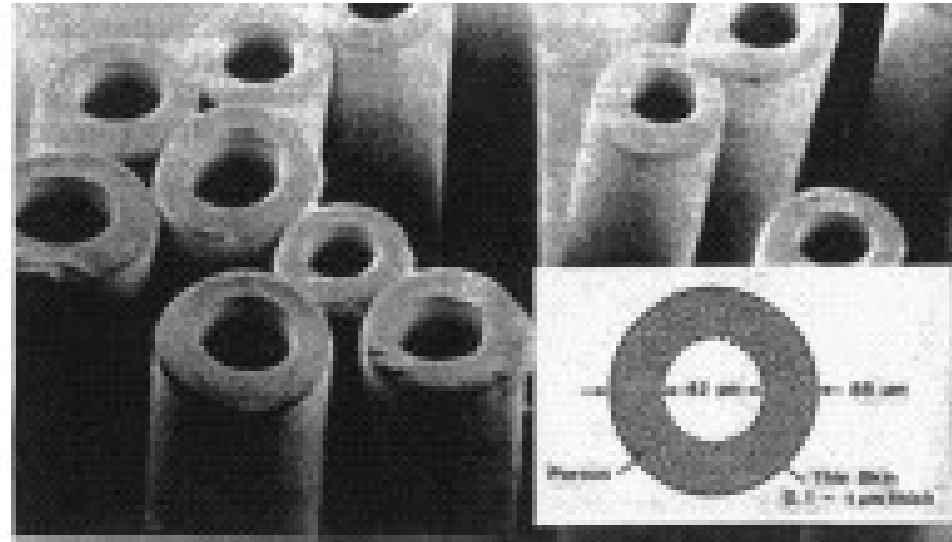
Hollow fiber module.

## Τριχοειδείς σωλήνες



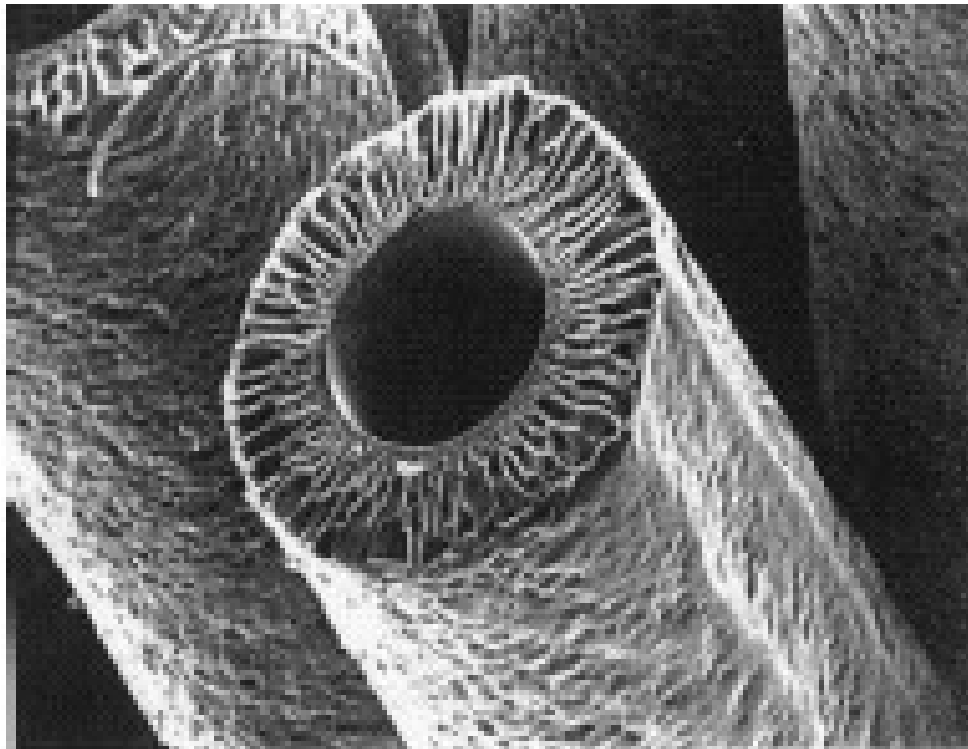
Cross section of hollow fiber (Monsanto).  
Comparison with a clip.

## Τριχοειδείς σωλήνες



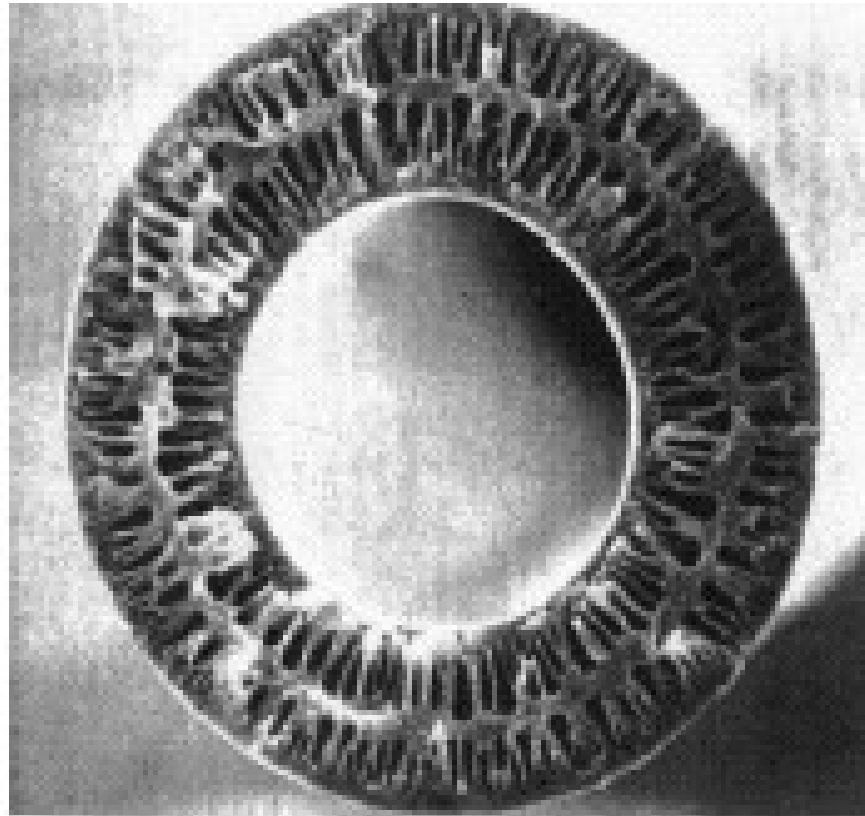
Hollow fiber cross section of polyamide for RO (DuPont).

## Τριχοειδείς σωλήνες



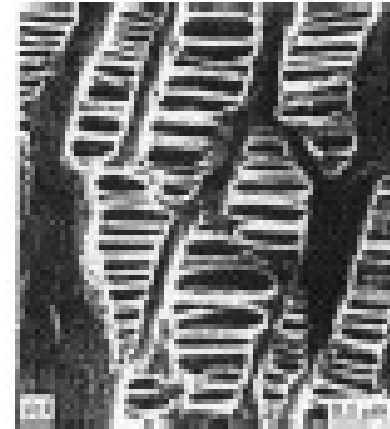
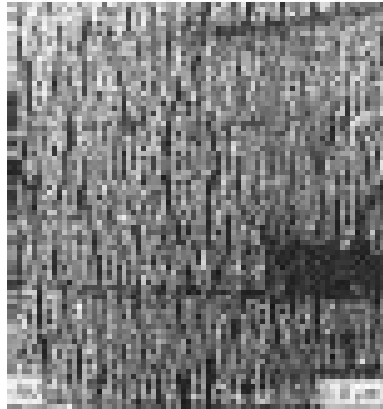
Hollow fiber made of polysulfone  
( $\varnothing = 1$  mm) for UF (detail).

## Τριχοειδείς σωλήνες



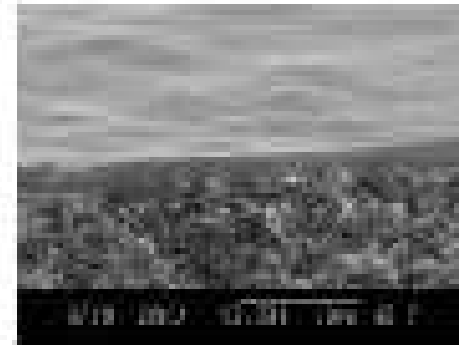
Hollow fiber cross section of  $\varnothing = 1$  mm  
(Monsanto).

## Τριχοειδείς σωλήνες



Hollow fiber surface of polypropylene (Celgard).

## Τριχοειδείς σωλήνες



Hollow fiber ceramic membranes (CEPAration).

# Αποτελέσματα

	Είσοδος	Συμπύκνωμα	Διήθημα	Είσοδος	Συμπύκνωμα	Διήθημα	ΟΡΙΑ
Οργανικό/ μικροβιακό φορτίο	ΤΧΜ			ΔΕΥΑΠ-ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ			
BOD	1	15	2	0	0	0	
COD (mg/L O <sub>2</sub> )	50- 64	57- 92	17-34	<15	18	<15	125
Αιωρούμ Στερεά	5-12	27-31	0-2				
E.Coli (CFU/100ml)	20000- 36000	40000- 113000		0	0	0	
Other coliforms, (CFU/100 ml)*	47500- 110000	2.830.000	3380-5100			0	
Total coliforms (CFU/100 ml)	83500- 130000	2.870.000	3300- 5100**	6	38	0	500 (ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΟ)
Enterococcus (CFU/100 ml)	16.000	16.000	0	0	0	0	

\* 95% απομάκρυνση  
15/01/2021



## Περιγραφή της Μονάδας (D4.4.1)



### Πιλοτική Μονάδα Υπερδιήθησης

- 8 στοιχεία μεμβράνης UF membrane modules (hollow fiber)
- Δύο παράλληλες γραμμές (4 στοιχεία)
- Μέγεθος πόρων: 0.01  $\mu\text{m}$  (βακτήρια  $>1.0 \mu\text{m}$ )
- Κατώφλι μοριακού βάρους: 50.000 Da
- Αιωρούμενα στερεά στο διήθημα  $<2 \text{ mg/L}$
- Διήθημα: 280 - 360  $\text{m}^3/\text{d}$
- Συμπύκνωμα: 40 - 120  $\text{m}^3/\text{d}$

# Σύγκριση μεταξύ των μονάδων μεμβρανών

Parameter	Module		
	Tubular	Spiral-wound	Hollow fiber
Specific surface area ( $m^2/m^3$ )	300	1000	15000
Inside diameter or spread (mm)	20-50	4-20	0.5-2
Flux ( $L/m^2$ day)	300-1000	300-1000	30-100
Production ( $m^3/m^2$ per module & day)	100-1000	300-1000	450-1500
Space velocity (cm/s)	100-500	25-50	0.5
Pressure loss (bar)	2-3	1-2	0.3
Pretreatment	Simple	Medium	High
Plugging	Small	Medium	Elevated
Replacement	Easy	Difficult	Impossible
Cleaning:			
Mechanical	Possible	Not possible	Not possible
Chemical	Possible	Possible	Possible

# Σύγκριση μεταξύ των μονάδων μεμβρανών

Modular configurations and processes.

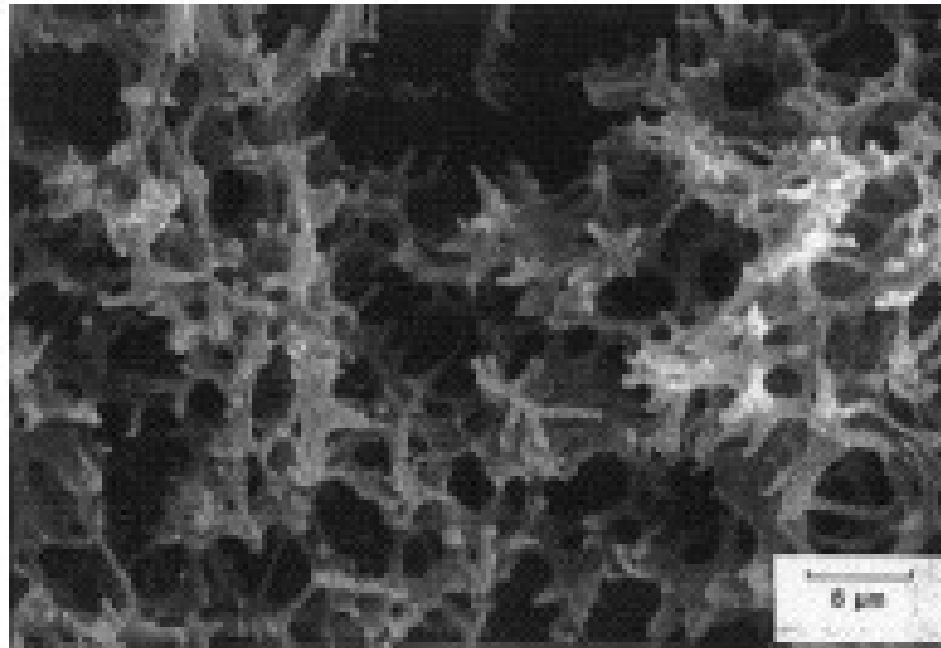
Operation	Module		
	Tubular	Spiral-wound	Hollow fiber
Reverse Osmosis	A	VA	VA
Ultrafiltration	VA	A	NA
Microfiltration	VA	NA	NA
Pervaporation	A	VA	VA
Gas Permeation	NA	VA	VA

VA = Very appropriate, A = Appropriate, NA = Not appropriate

# Υλικά Μεμβρανών

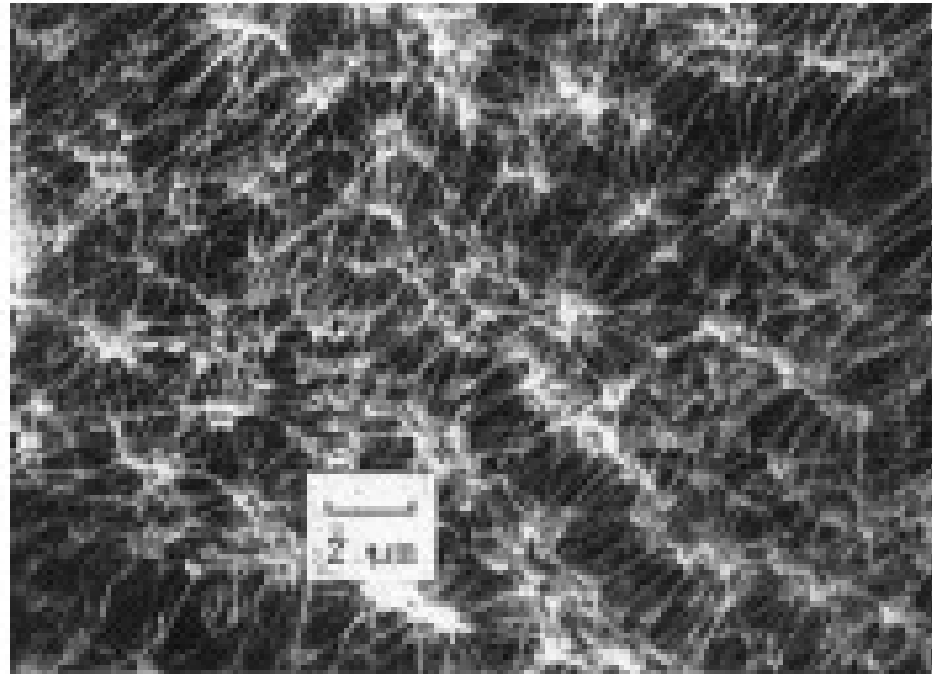
- **Οργανικά**
  - **Μίγματα πολυμερών**
  - **Μικρό κόστος**
  - **Προβλήματα με μηχανικές και χημικές αντιστάσεις**
- **Θερμοκρασία**
- **pH, διαλύτες**
- **πίεση**

# Υλικά Μεμβρανών



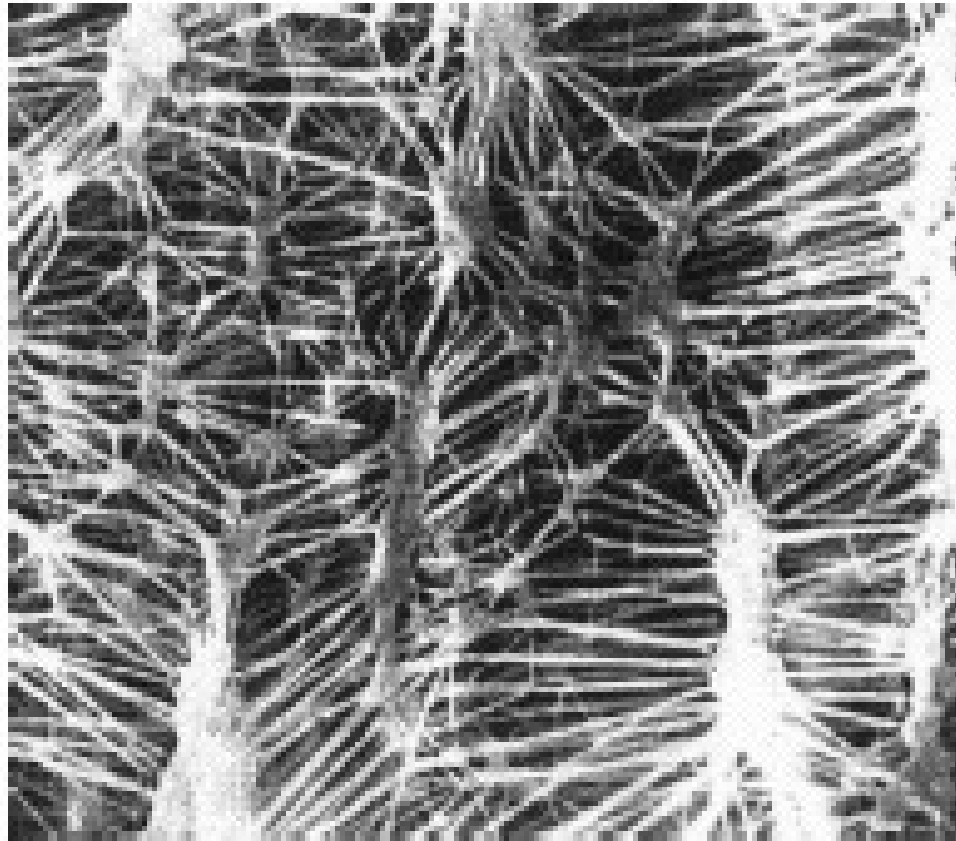
Polypropylene with 0.2  $\mu\text{m}$  pores (Accurel).

# Υλικά Μεμβρανών



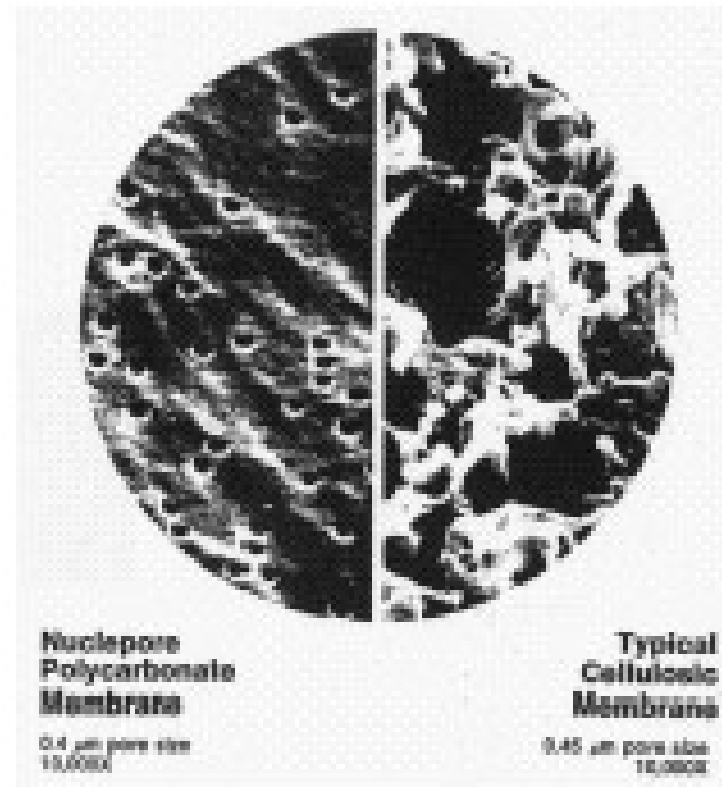
Polytetrafluoroethylene with 0.2 μm pores.

# Υλικά Μεμβρανών



Polytetrafluoroethylene with 0.2  $\mu\text{m}$  pores.

# Υλικά Μεμβρανών



Polycarbonate with 0.4  $\mu\text{m}$  pores (Nuclepore) and cellulose acetate with 0.45  $\mu\text{m}$  pores.



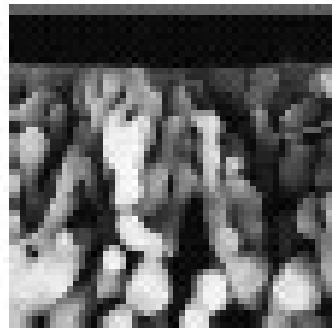
# Υλικά Μεμβρανών

- **Ανόργανα υλικά**
  - Κυρίως μεταλλοξείδια
  - σίλικά, αλουμίνα ή οξείδια τιτανίου, ζirkονίου, μαγνησίου
  - Ακόμη γυαλί, άνθρακας, μέταλλα
  - **Ακριβότερα κατά 5- 10 φορές**
  - Αντοχές σε χημική προσβολή και σε υψηλές θερμοκρασίες
  - Μικρή εκλεκτικότητα
  - Εύθραυστα

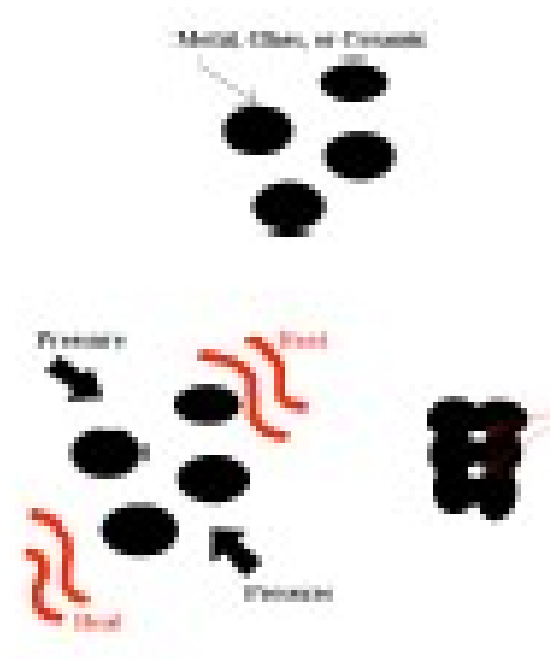
# Παρασκευή συνθετικών μεμβρανών

## Πυροσσωμάτωση-τήξη

*Sintering-fusion*



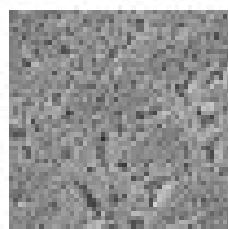
Alumina



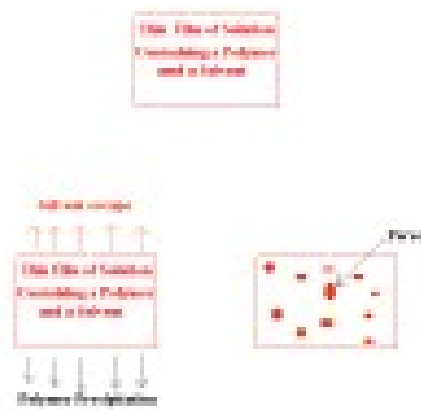
# Παρασκευή συνθετικών μεμβρανών

χύτευση

*Casting*

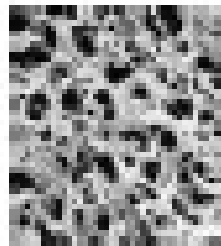


Nylon

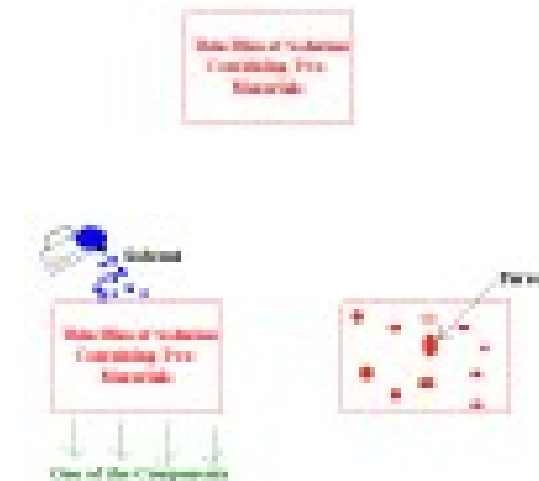


# Παρασκευή συνθετικών μεμβρανών

*Leaching*

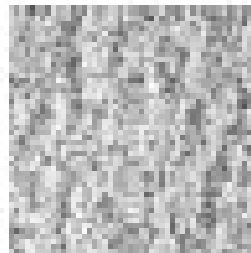


**Polyvinylidene fluoride**

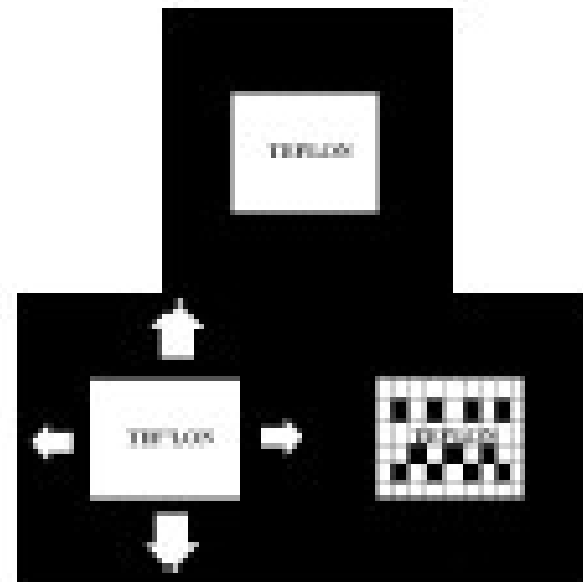


# Παρασκευή συνθετικών μεμβρανών

*Stretching*

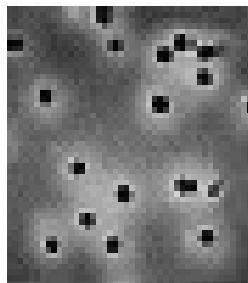


**PTFE**  
(Polytetrafluoroethylene)

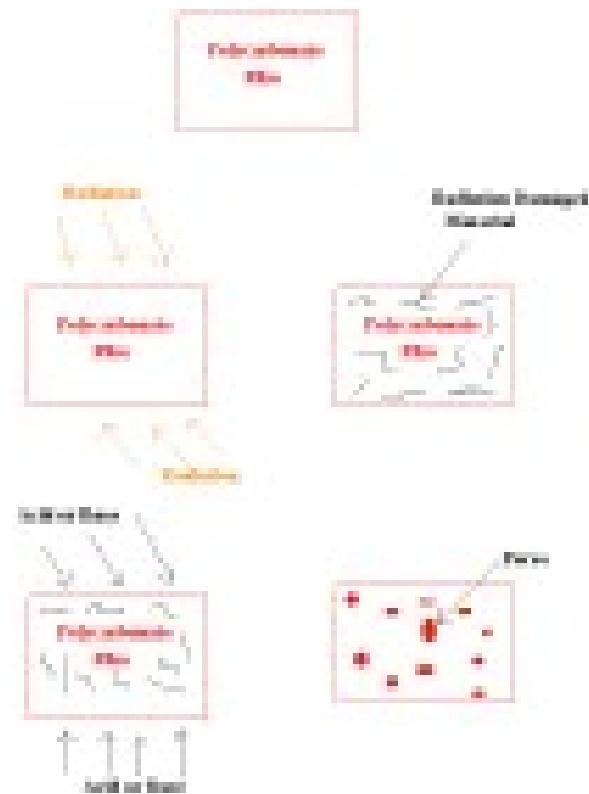


# Παρασκευή συνθετικών μεμβρανών

*Nucleation Track*

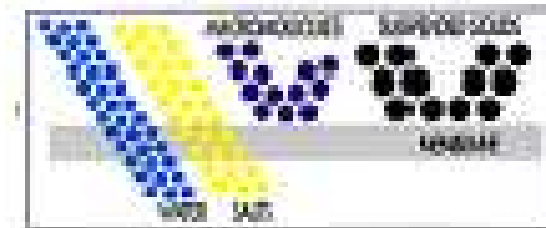
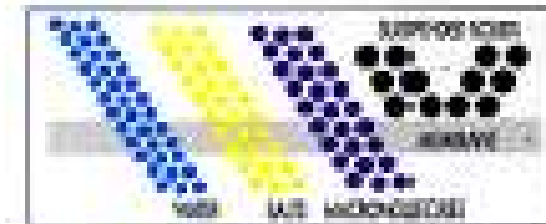


**Polycarbonate**



# Διεργασίες μεμβρανών με οδηγούσα δύναμη την πτώση πίεσης

- Microfiltration (MF)
- Ultrafiltration (UF)
- Nanofiltration (NF)
- Reverse Osmosis (RO)



# Μικροδιήθηση

## Microfiltration (MF)

- Η πρώτη που αναπτύχθηκε εμπορικά (1930)
- Πολύ δημοφιλής και χρησιμοποιημένη (μαζί με την RO)
- Μέγεθος πόρων μεταξύ 0.05 και 10  $\mu\text{m}$  (**0.45  $\mu\text{m}$** )
- Απομάκρυνση σωματιδίων μεταξύ **0.2 και 10  $\mu\text{m}$**
- **Βακτήρια, κύτταρα ή κολλοειδή**
- **MW > 300,000**
- Οδηγούσα δύναμη: **0.2 με 3.5 bar** (σχετικά χαμηλή)
- Μέση παροχή:  $>200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$



# Μικροδιήθηση

## Microfiltration (MF)

- Διαχωρισμός γίνεται με **μηχανισμούς έκλυσης μεγέθους**
- Παροχή: Hagen- Poisseuille ή Carman –Kozeny
- **Υδρόφοβες μεμβράνες**
- Φαινόμενα ρόφησης μεταξύ της επιφάνειας της μεμβράνης και των συστατικών που απορρίπτονται
- **Σημαντικό fouling και φράξιμο πόρων**
- Dead-End filtration και καθαρισμός

# Μικροδιήθηση

## Microfiltration (MF)

- Πολυμερικές μεμβράνες κατασκευάζονται από μια **πλατιά γκάμα πολυμερών ή χαρμάνι πολυμερών**

PTFE, PVDF, PP, PS, CA, CN, CTA, PE, PC, PEST, PI, Nylon, etc.

- CA, CN ή CTA προτιμούνται λόγω της υδροφιλικότητας τους που αποτρέπει την καταβύθιση αλάτων (fouling)

- Ακόμη **κεραμικές, με βάση  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$** , λόγω της ευκολίας καθαρισμού, μεγάλου χρόνου ζωής και δυνατότητας αποστείρωσης

# Μικροδιήθηση

## Microfiltration (MF)

- Εφαρμογές

Βιομηχανική, βιομηχανία τροφίμων, κατεργασία υγρών αποβλήτων

- Παραδείγματα

- ✓ Κατεργασία νερού με μεγάλο οργανικό φορτίο

- ✓ Κατεργασία γαλακτωμάτων (cutting oil emulsion treatment)

- ✓ Κατεργασία χυμών, κρασιού ή διύλιση μπίρας

- ✓ Διαχωρισμός προϊόντων ζύμωσης

- ✓ Ανάκτηση καταβυθισμένων μετάλλων

# Υπερδιήθηση

## Ultrafiltration (UF)

- Μεμβράνες με μικρούς πόρους
- Μέγεθος πόρων μεταξύ **1 και 50 nm**
- Απομακρύνει σωματίδια από **15 μέχρι 2000 Å**
- Απομακρύνει **πολυμερή, πρωτεΐνες και κολλοειδή**
- Μοριακά βάρη από **5000 μέχρι 5 10<sup>6</sup> Daltons\***
- Οδηγούσα δύναμη: διαφορά πίεσης,  $\Delta P$
- Πίεση λειτουργίας: **1-10 bar**
- Μέση ροή: **5-200 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>**

**\*1 Dalton=1.66 10<sup>-24</sup> gr**

# Υπερδιήθηση Ultrafiltration (UF)

- Χαρακτηριστική παράμετρος: Κατώφλι αποκοπής με βάση το μοριακό βάρος (**Molecular Weight Cut-Off, MWCO**), το ελάχιστο μοριακό βάρος όπου η απόρριψη φθάνει το 90 %.
- Για το σχεδιασμό μεμβρανών UF, **το MWCO** πρέπει να λαμβάνεται ως το μισό του μοριακού βάρους των συστατικών που θα κατακρατηθούν

# Υπερδιήθηση Ultrafiltration (UF)

Relation between MWCO and the pore size for UF membranes.

MWCO (Daltons)	Pore Diameter		
	$\mu\text{m}$	mm	$\text{\AA}$
100000	0.1	100	1000
50000	0.02	20	200
10000	0.01	10	100
5000	0.04	4	40
1000	0.0025	2.5	25
500	0.0015	1.5	15

# Υπερδιήθηση

## Ultrafiltration (UF)

- Πολυμερικές μεμβράνες από ένα εύρος πολυμερών ή μιγμάτων πολυμερών
  - ο CA, PS, PES, PAN, PVDF, PI
  - ο CA: λίγες εναποθέσεις, μεγάλη ροή
  - ο PS: χημικά σταθερές
  - ο PES: δυνατότητα αποστείρωσης;
  - ο PI: αντοχή σε διαλύτες, μόνο σωληνοειδής
- Ακόμη **κεραμικές** κυρίως από α και  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
  - ο Εύκολος καθαρισμός, μεγάλος χρόνος ζωής και δυνατότητα αποστείρωσης

# Υπερδιήθηση

## Ultrafiltration (UF)

- Διαχωρισμός κυρίως βάση μεγέθους (size exclusion)
- Σε μερικές μικρού μεγέθους μεμβράνες, συναντάμε φαινόμενα διάχυσης (κυρίως σε RO)
- **Η λειτουργία τους επηρεάζεται από την πίεση, θερμοκρασία, ανάμιξη, συγκέντρωση και την ιοντική ισχύ του διαλύματος**
- **Σημαντικές εναποθέσεις και φράξιμο πόρων**
- Εγκάρσια διήθηση και καθαρισμός
- Επιλογή διάταξης



# Υπερδιήθηση Ultrafiltration (UF)

- Εφαρμογές

Βιομηχανία τροφίμων, κατεργασία αποβλήτων. Ακόμη βιομηχανία χαρτιού και υφασμάτων.

**Παραδείγματα:**

Μείωση του COD σε υγρά απόβλητα

Κατεργασία γαλακτωμάτων (cutting oil emulsion)

Κατεργασία νερού από φινιρίσματα μετάλλων

Κατεργασία μελανιού στην βιομηχανία χάρτου

Ανάκτηση πρωτεϊνών από το πλάσμα του αίματος

Συμπύκνωση του ασπραδιού του αυγού

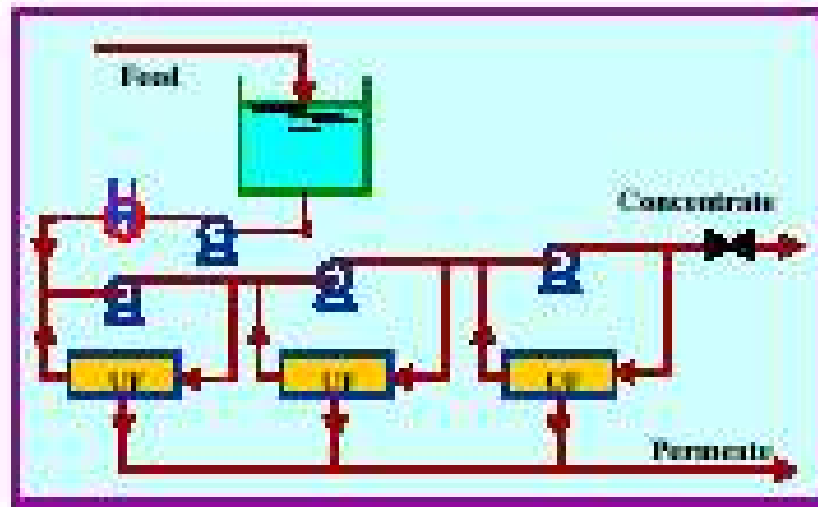
Ανάκτηση του ορού από το γάλα

# Υπερδιήθηση Ultrafiltration (UF)

- **Ανάκτηση ορού από την παραγωγή τυριού.**

Η παραγωγή τυριού είναι μια βιοχημική διεργασία οπού με καταβύθιση παίρνουμε το στερεό (τυρί). Το υπόλειμμα περιέχει, πέραν του νερού, λακτόζη, πρωτεΐνες, βιταμίνες και άλατα.

# Υπερδιήθηση - Ultrafiltration (UF)



Continuous UF process for recovering of lactoserum.

Συνεχής UF διεργασία για την ανάκτηση ορού  
λακτόζης

# Νανοδιήθηση

## (nanofiltration, NF)

- Διαχωρίζει συστατικά στην ενδιάμεση περιοχή μεγεθών που κατεργαζόμαστε με την UF και την RO.
- Τυπικό μέγεθος πόρων, **2 nm**
- Διαχωρισμός κυρίως λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων αλλά και λόγω μεγεθών
- Απόρριψη ουδέτερων μορίων (**MW > 200 g/mol**) με τον μηχανισμό έκλυσης μεγεθών και πολυσθενή άλατα με τον μηχανισμό ηλεκτρικού φορτίου
- Οδηγούσα δύναμη: διαφορά πίεσης
- Πίεση λειτουργίας: **15 bar**
- Μέση ροή: **20- 80 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>**

# Νανοδιήθηση (nanofiltration, NF)

- Πολυμερικές μεμβράνες (CA, PA, PVA)
- **Spiral-wound modules**
- Εφαρμογές:
  - Κατεργασία νερού στη βιομηχανία τροφίμων και ανάκτηση μετάλλων
  - Αφαίρεση χρώματος και χουμικών οξέων από το πόσιμο νερό
  - Αφαίρεση σκληρότητας από το νερό (δισθενή ιόντα)
  - Χρήσιμη όταν η UF δεν προσφέρει ικανοποιητική απομάκρυνση και όταν η RO δεν προσφέρεται οικονομικά

# Νανοδιήθηση (nanofiltration, NF)

- **1996: 150 μονάδες σε όλο το κόσμο παρήγαγαν πόσιμο νερό μέσω NF, με μια ολική ικανότητα 600,000 m<sup>3</sup>/day**
- **RO: 3,000,000 m<sup>3</sup>/day**
- **Florida, USA**

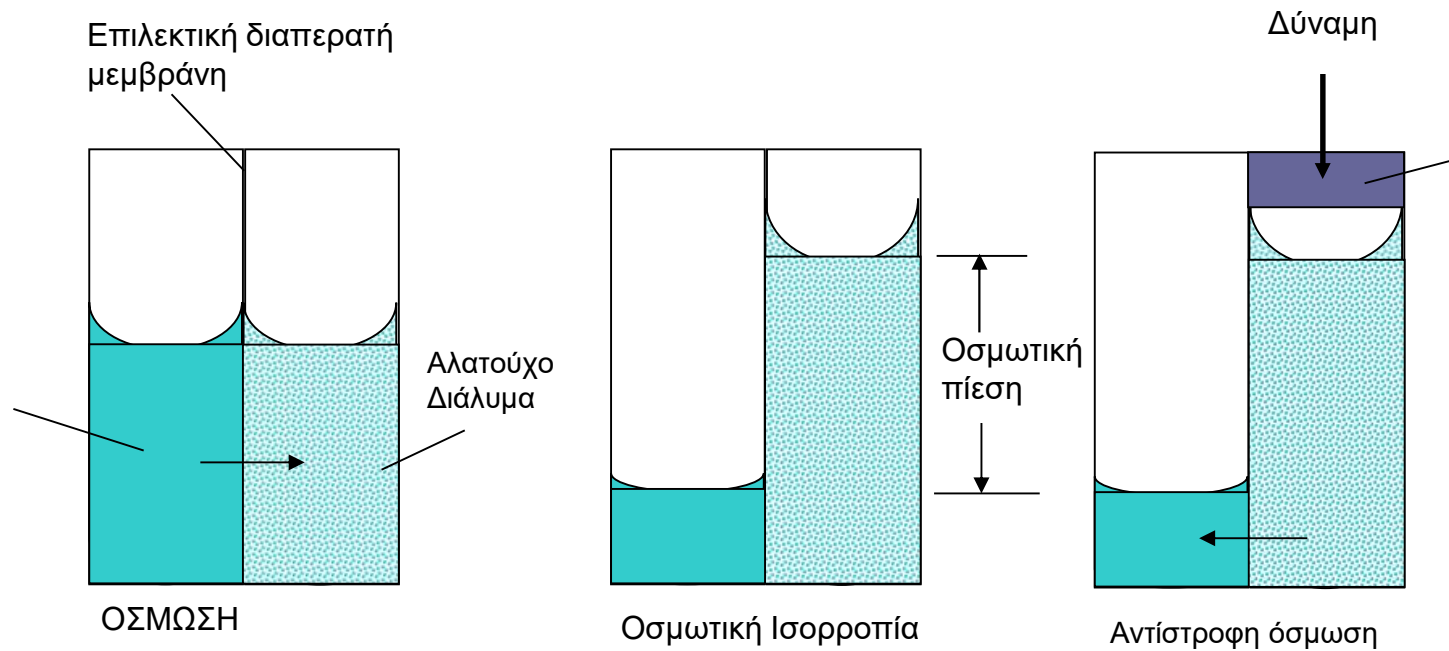
**NF είναι η μόνη τεχνολογία επεξεργασίας νερού**

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

- Αναπτύχθηκε στην δεκαετία του 1950
- Πολύ δημοφιλής και πολυχρησιμοποιημένη
- Ιόντα και χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις ( $MW < 200$ )
- Μέγεθος πόρων  $< 1 \text{ nm}$
- Τα μόρια του νερού περνούν 'ελεύθερα'
- Οδηγούσα δύναμη: **διαφορά πίεσης**
- Πίεση λειτουργίας: **10-25 bar (υφάλμυρα νερά) και 40-80 bar (θαλασσινό νερό)**
- Μέση παροχή ( $5-40 \text{ L m}^2 \text{ h}^{-1}$ )

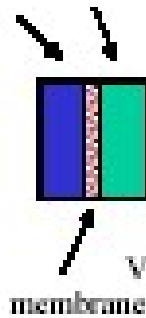
# Αντίστροφη Όσμωση Reverse osmosis (hyperfiltration)





# Αντίστροφη Όσμωση Reverse osmosis (hyperfiltration)

- Γιατί το νερό περνάει από την μεμβράνη?



$$\mu_i = \mu_i^0(T) + v_i \cdot P + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot c_i)$$

$$\mu_w^{(1)} = \mu_w^{(2)}$$

$$v_w^{(1)} \cdot P^{(1)} + R \cdot T \cdot \ln a_w^{(1)} = v_w^{(2)} \cdot P^{(2)} + R \cdot T \cdot \ln a_w^{(2)}$$

$$v_w \cdot (P^{(1)} - P^{(2)}) = R \cdot T \cdot \ln a_w^{(2)} - R \cdot T \cdot \ln a_w^{(1)}$$

$$\pi = -\frac{R \cdot T}{v_w} \cdot \ln a_w \Rightarrow \Delta P = \Delta \pi$$

**Definition**

$$\pi \approx v \cdot c \cdot R \cdot T \quad \text{if } c_{\text{max}} \downarrow$$

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

Το νερό ρέει μέσω της μεμβράνης λόγω της διαφοράς πίεσης που διορθώνεται με το  $\Delta\pi$

$$J_w = \frac{Q_w}{A_m} = A \cdot (\Delta P - \Delta\pi)$$

$J_w$ : Solvent volume flux ( $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2$ )

$Q_w$ : Solvent volume flowrate ( $\text{m}^3/\text{s}$ )

$A_m$ : Membrane area ( $\text{m}^2$ )

$A$ : Permeability ( $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ )\*

$\Delta P$ : Hydraulic pressure difference (Pa)

$\Delta\pi$ : Osmotic pressure difference (Pa)

\*  $A = A_0 \cdot K_t \cdot K_c \cdot K_f$      $t$ : temperature;  $c$ : compaction;  $f$ : fouling

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

Η ροή του άλατος καθορίζεται τόσο από διάχυση όσο και από την συναγωγή

$$J_s = J_w \cdot C_p = B \cdot (C_m - C_p) + M \cdot J_w \cdot C_m$$

$$C_p = \frac{J_s}{J_w} = \frac{B \cdot (C_m - C_p)}{A \cdot (\Delta P - \Delta \pi)} + M \cdot C_m$$

$J_s$ : Solute mass flux ( $\text{mol/s} \cdot \text{m}^2$ )

$B_i$ : Permeability ( $\text{m/s}$ )

$C_m$ : Solute concentration on the membrane surface ( $\text{mol/m}^3$ )

$C_p$ : Solute concentration in the permeate ( $\text{mol/m}^3$ )

$M$ : Distribution constant ( $\sim 0.005$ )

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την συνολική απόρριψη  $R_1$  σε σχέση την ροή του διηθήματος (ή της εφαρμοζόμενης πίεσης)

$$R_1 = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m}$$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{(1-M)} + \frac{B}{(1-M)} \cdot \frac{1}{J_w}$$

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{(1-M)} + \frac{B}{(1-M)} \cdot \frac{1}{A \cdot (\Delta P - \Delta \pi)}$$

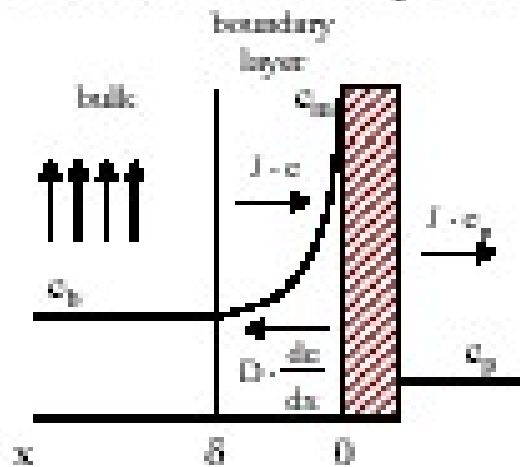
# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

- Μεμβράνες κυρίως από CA και PA
- Διατάξεις σε σπιδάλ και ανοικτές ίνες
- Τυπική μετατροπή μεταξύ 10-30 %
- Η ροή περιορίζεται από πόλωση λόγω συγκέντρωσης
- Απομάκρυνση μέχρι 99 % (μερικές φορές μεγαλύτερη)
- Προβλήματα επικαθίσεων και καθαρισμού.  
Χρειάζεται προκατεργασία.

# Αντίστροφη Όσμωση Reverse osmosis (hyperfiltration)

- Concentration polarisation



$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{J \cdot \delta}{D}$$

$$\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \exp\left(\frac{J \cdot \delta}{D}\right)$$

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_1 + (1 - R_1) \cdot \exp\left(\frac{J}{k}\right)}$$

D: Diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s)

δ: boundary layer thickness (m)

k=D/δ: mass transfer coefficient (m/s)

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

- Εφαρμογές: πόσιμο νερό, βιομηχανία τροφίμων, κατεργασία αποβλήτων. Παραδείγματα:
  - ο Αφαίρεση αλάτων από διεργασίες νερού
  - ο αφαλάτωση αλμυρού ή θαλασσινού νερού
  - ο παραγωγή υπερκαθαρού νερού για εργαστήρια ή βιομηχανία ηλεκτρονικών
  - ο Συμπύκνωση αποβλήτων στην βιομηχανία χαρτοπολτού
  - ο Συμπύκνωση χυμών, γάλακτος, ή διαλύματα ζάχαρης
  - ο Συμπύκνωση καφέ, τσαγιού ή σούπων
  - ο Συμπύκνωση αμινοξέων (και άλλων φαρμακευτικών ουσιών)

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

### Membrane Separations

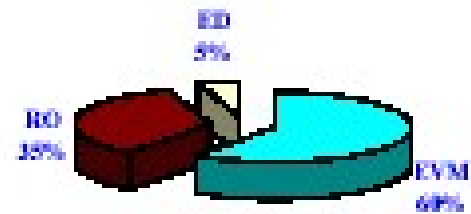
- Reverse Osmosis (RO)

- Seawater desalination:

30-40% market

Very competitive process

Module cascade in series and parallel



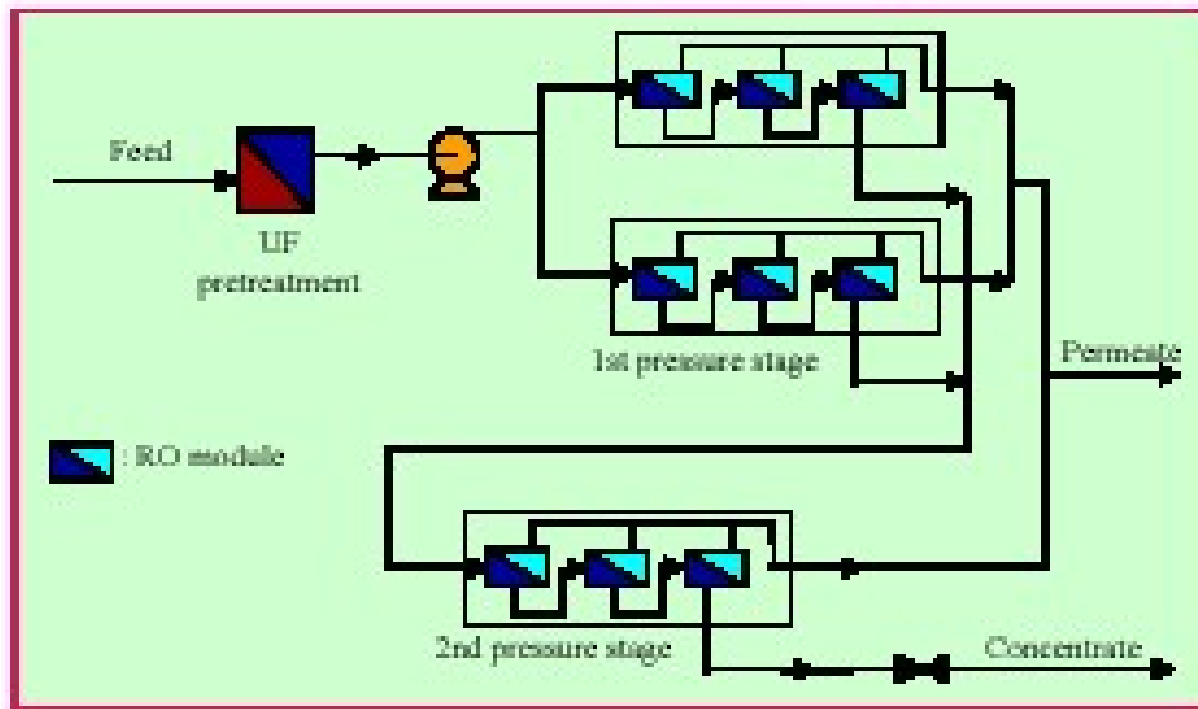
Desalination technologies (1996)

**Comparison between the energetic cost for seawater desalination.**

Process	Energy (kWh/m <sup>3</sup> )
Multiple distillation	15.5
Reverse Osmosis	9
RO with energy recovery	6.5
Electrodialysis	12



# Αντίστροφη Όσμωση Reverse osmosis (hyperfiltration)



Water production plant based on RO.

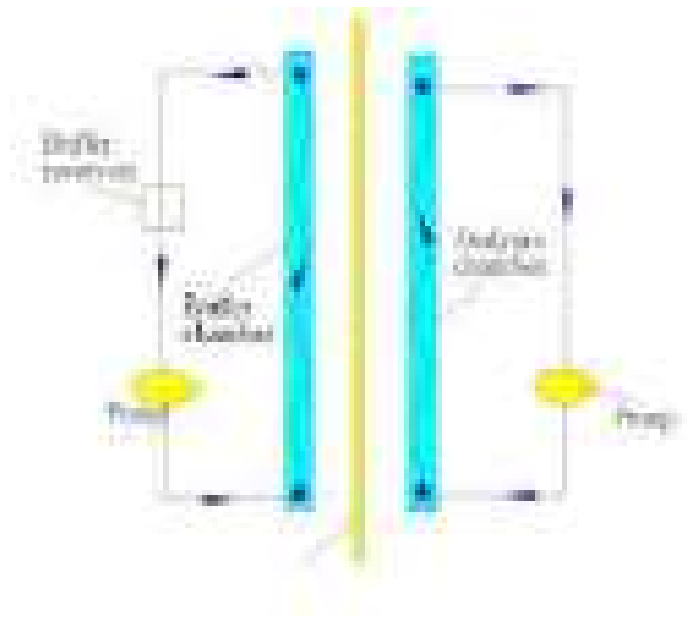


# Διαπίδυση (Dialysis)

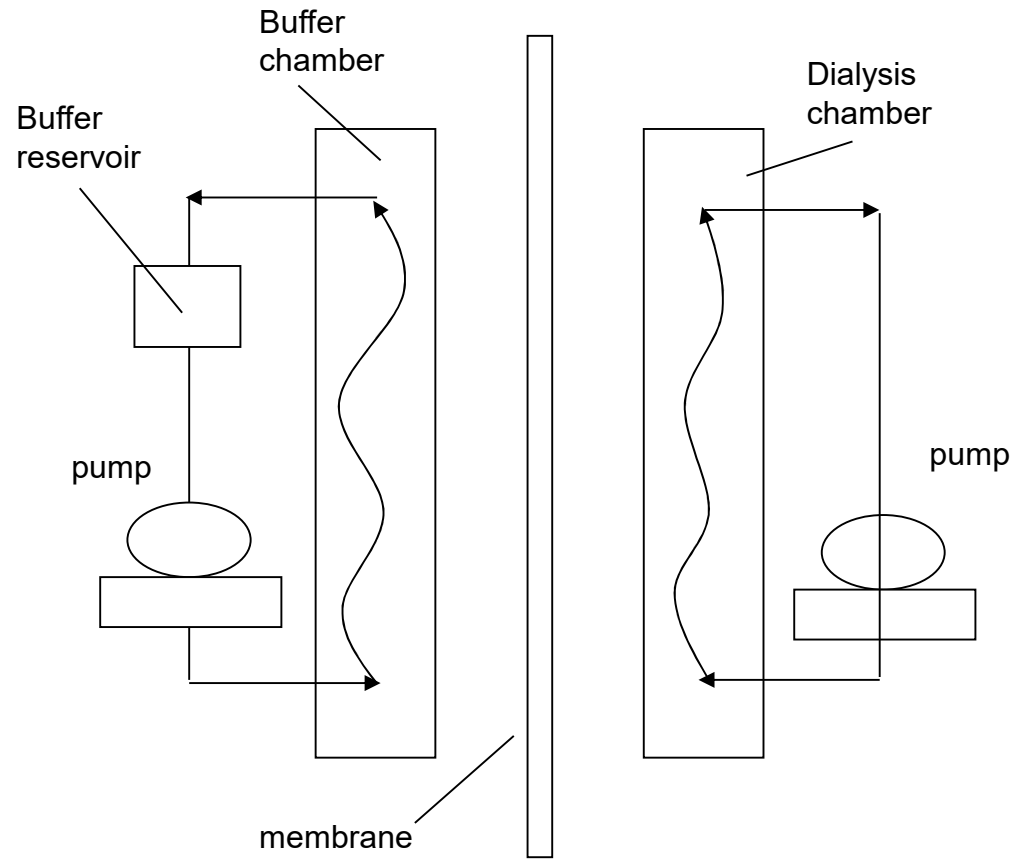
- Εφαρμόζεται από το 1970
- Χαμηλού βιομηχανικού ενδιαφέροντος
- Αφαίρεση ιόντων και συστατικών χαμηλού μοριακού βάρους ( $MW \sim < 100$  Da)
- Ιοντικές μεμβράνες (όπως στην ηλεκτροδιάλυση, ED)
- Οδηγούσα δύναμη: **βαθμίδα συγκέντρωσης**
- **Αργή και χαμηλή εκλεκτικότητα**

# Διαπίδυση (Διάλυση)

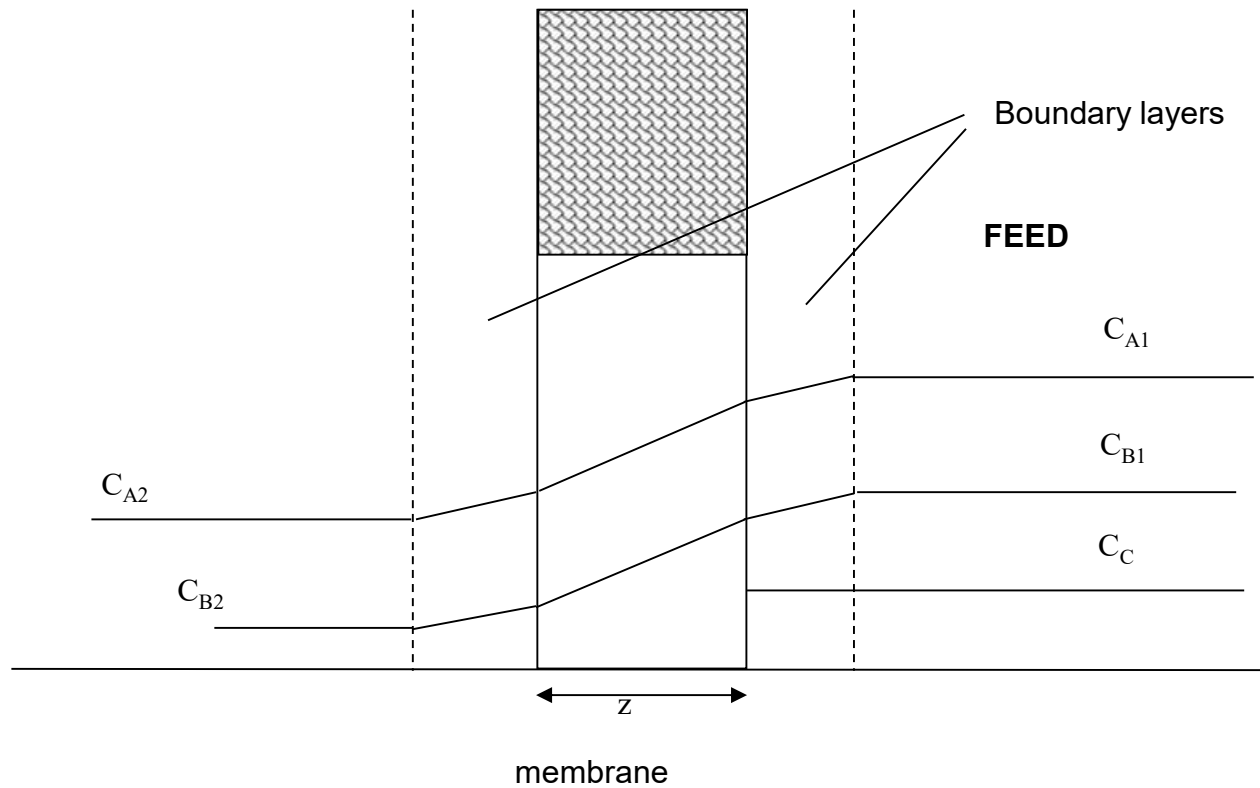
- Τεχνητός νεφρός
- Αφαίρεση  $\text{NaOH}$  από τα απόβλητα υφασμάτων, αλκοόλη από την μύρα, αφαίρεση αλάτων



# Διαπίδυση (Διάλυση)

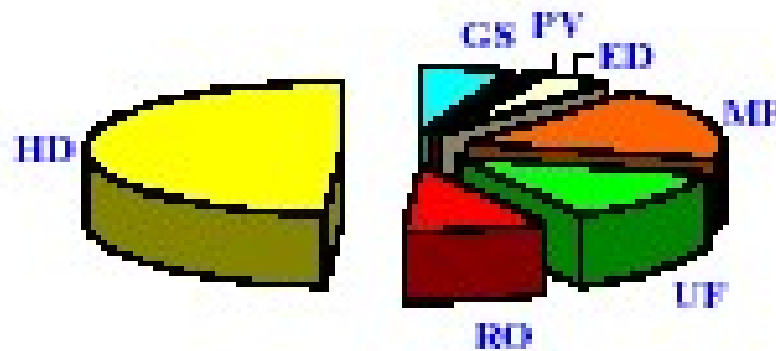


# Διαπίδυση (Διάλυση)



# Διαπίδυση

Looks not very important...?

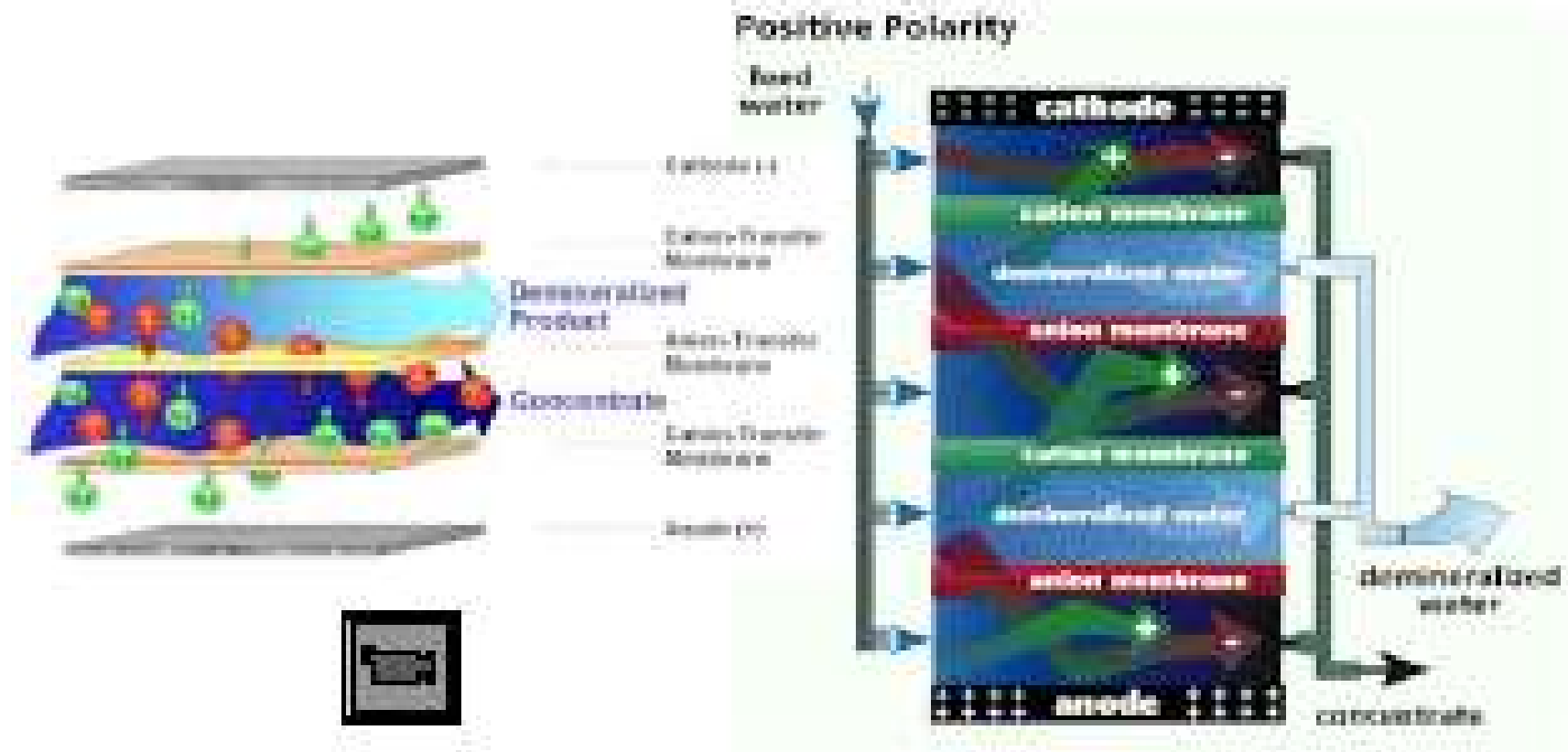


Membrane and module markets

# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

- Πρώτες εφαρμογές στη δεκαετία του 1930
- Διαχωρισμός ιόντων
- Ιοντικές μεμβράνες (όχι πορώδης)
- Οδηγούσα δύναμη: βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού
- Δυναμικό: 1-2 V
- Επίπεδες διατάξεις
- Εκατοντάδες ανιονικές και κατιονικές μεμβράνες τοποθετούνται εναλλάξ
- Ορθογώνιο ηλεκτρικό πεδίο

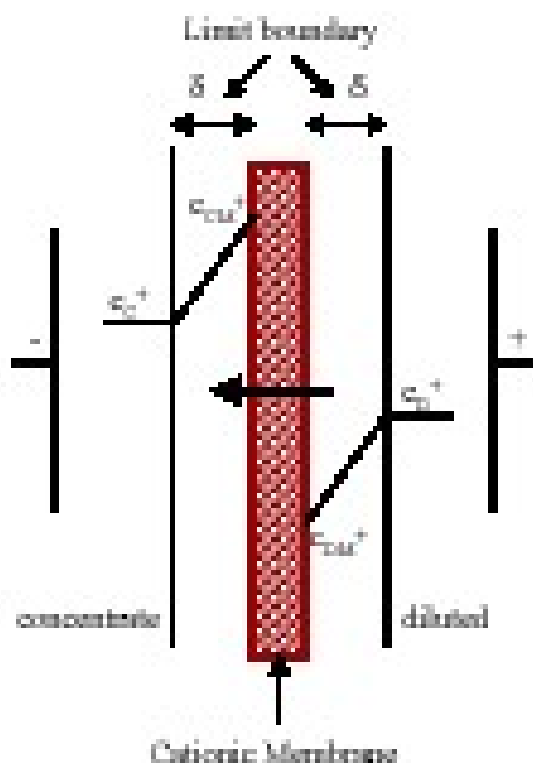
# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)





# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

- How to determine operational  $i$ ?



• Cation Transport

$$\frac{i}{F} \cdot t_M^+ = D \cdot \frac{z \cdot (c_D^+ - c_{DM}^+)}{\delta} + \frac{i}{F} \cdot t^+$$

$$i = \frac{D \cdot F \cdot z \cdot (c_D^+ - c_{DM}^+)}{\delta \cdot (t_M^+ - t^+)}$$

If  $c_{DM}^+ = 0$

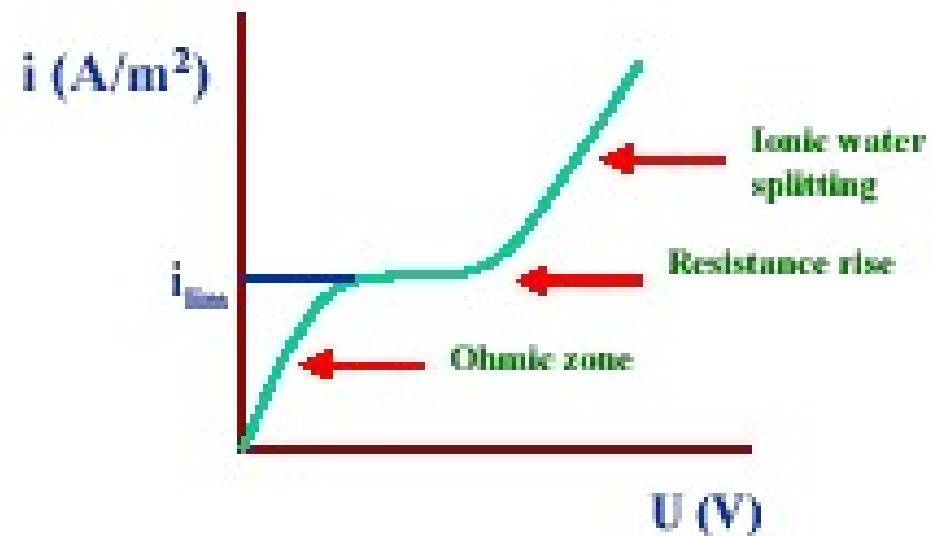
$$i_{lim} = \frac{D \cdot F \cdot z \cdot c_D^+}{\delta \cdot (t_M^+ - t^+)}$$

Usually:  $i = 0.8 \cdot i_{lim}$

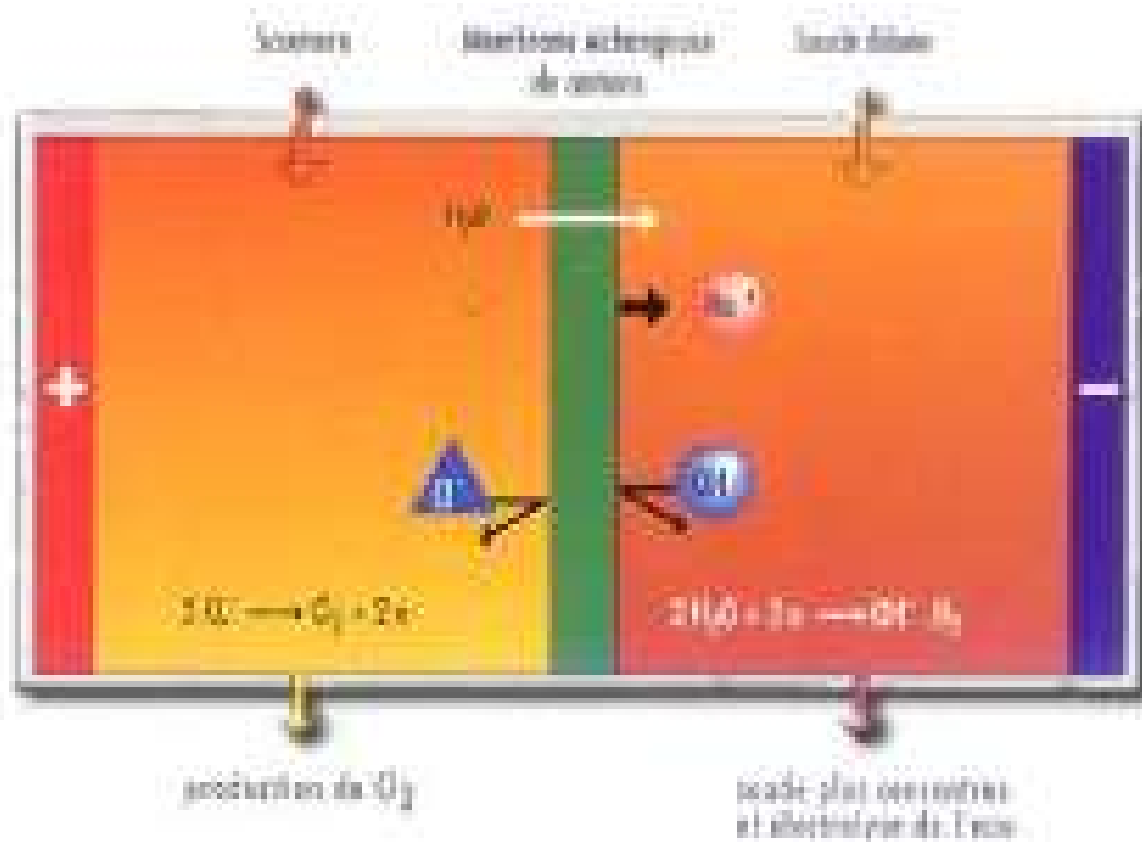
$t$ : transport number  
 $D$ : diffusion coefficient

# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

- Intensity Evolution versus applied potential

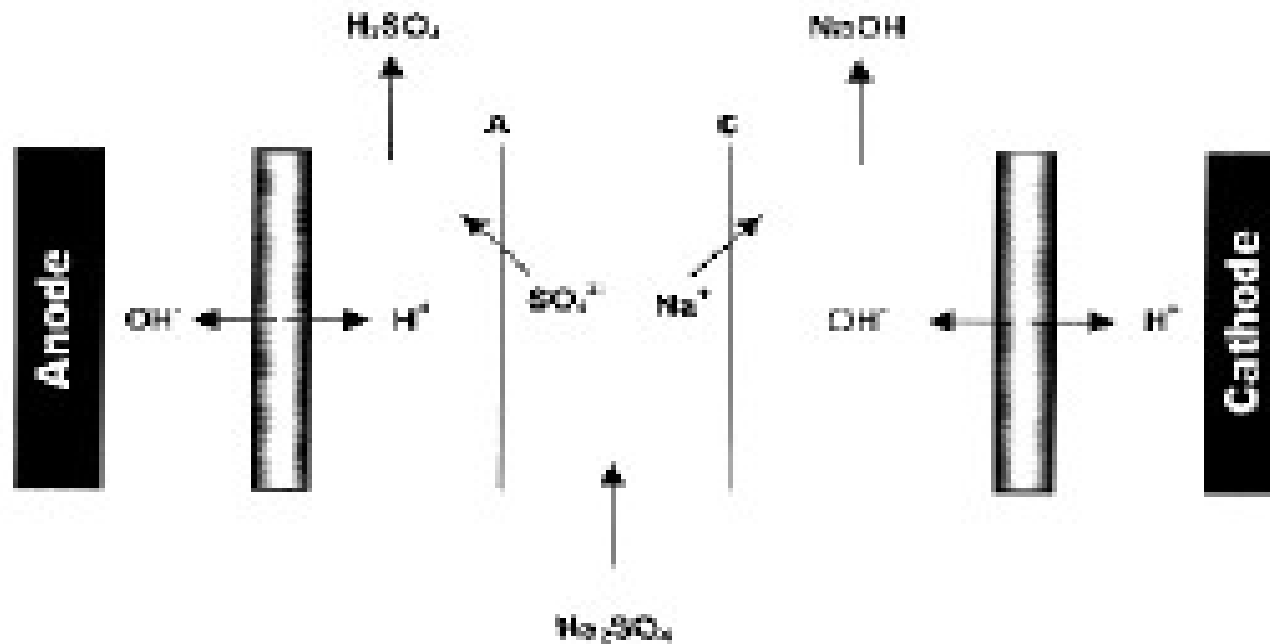


# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis ED)



**electrolytic Cell for the production of chlorine and sodium hydroxide with cationic membrane.**

# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)



**Electrolytic cell for the production of sulfuric acid  
and sodium hydroxide with bipolar membrane.**

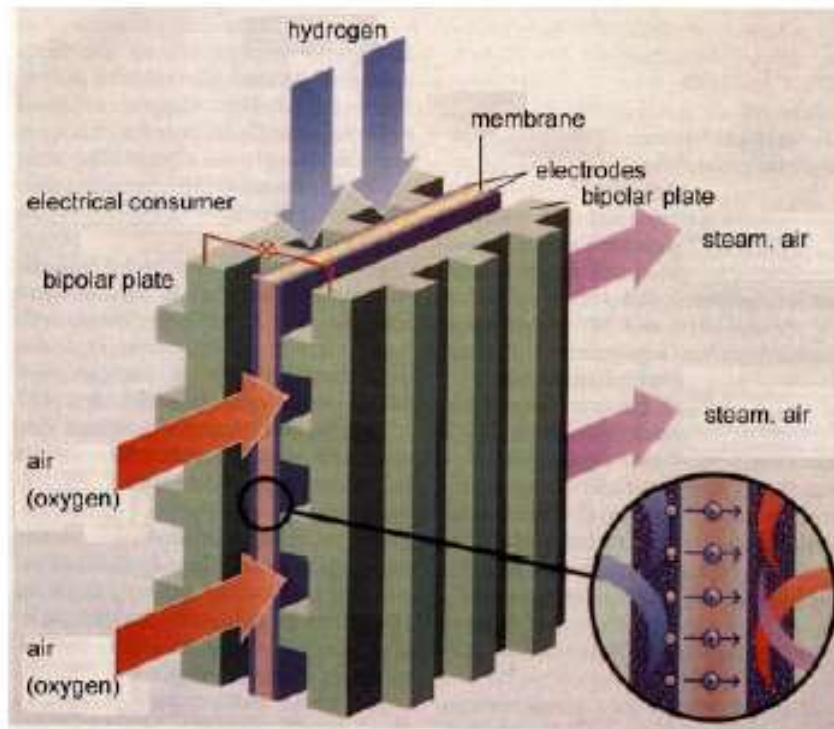
# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

- **Εφαρμογές**
  - Αφαλάτωση νερού
  - Συναγωνιστική με την RO
  - **Οικονομική διεργασία σε σχέση με άλλες διεργασίες σε μεγάλες συγκεντρώσεις**
  - Άλλες περιοχές εφαρμογών
  - Βιομηχανία Τροφίμων
  - Κατεργασία βαριών μετάλλων σε απόβλητα

# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

- Παραδείγματα
  - ✓ Παραγωγή πόσιμου νερού από αλμυρό νερό
  - ✓ Αποσκλήρυνση νερού
  - ✓ Απομάκρυνση νιτρικών
  - ✓ Απομάκρυνση λακτόζης
  - ✓ Αφαίρεση οξέων από χυμούς φρούτων
  - ✓ Εξευγενισμός κρασιού (tartrate removal)
  - ✓ Ανάκτηση βαρέων μετάλλων
  - ✓ Παραγωγή χλωρίνης και καυστικού νατρίου

# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)



Anode



Cathode



Global



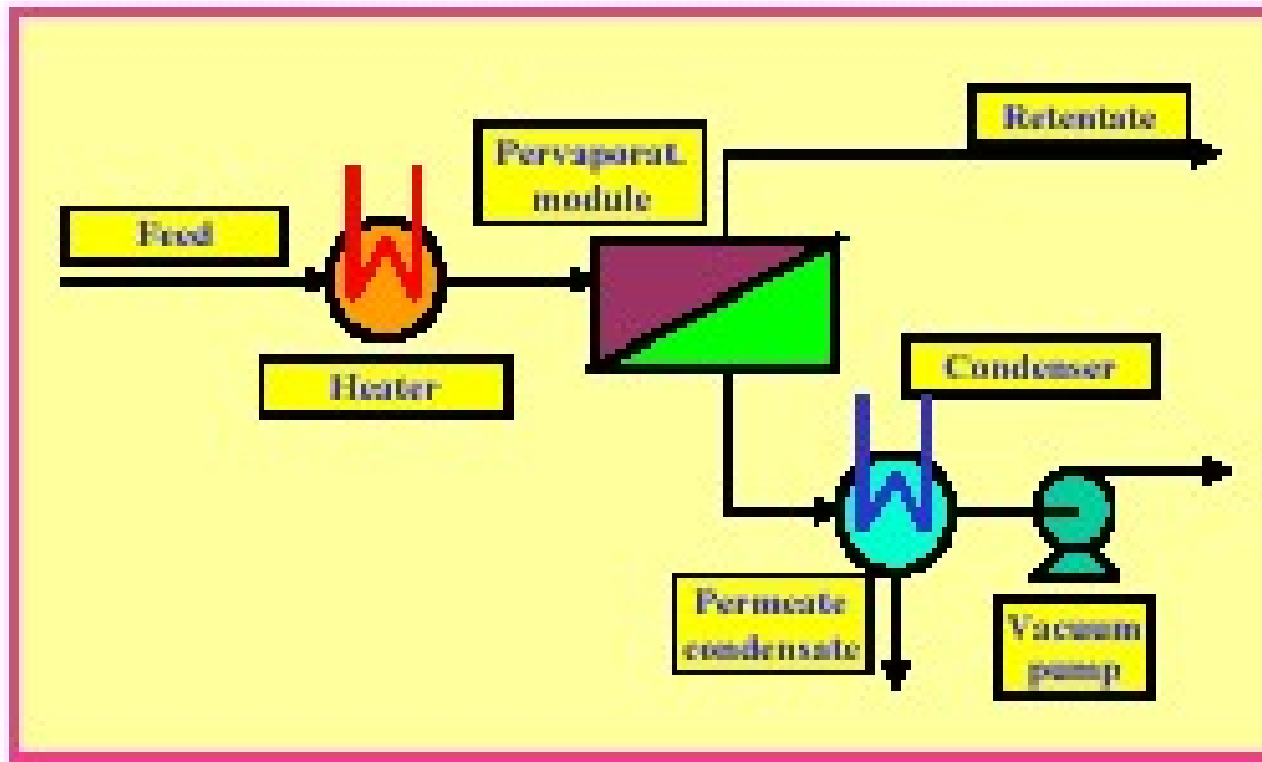
Hydrogen fuel cell with a cationic membrane.

# Διεξάτμιση (Pervaporation)

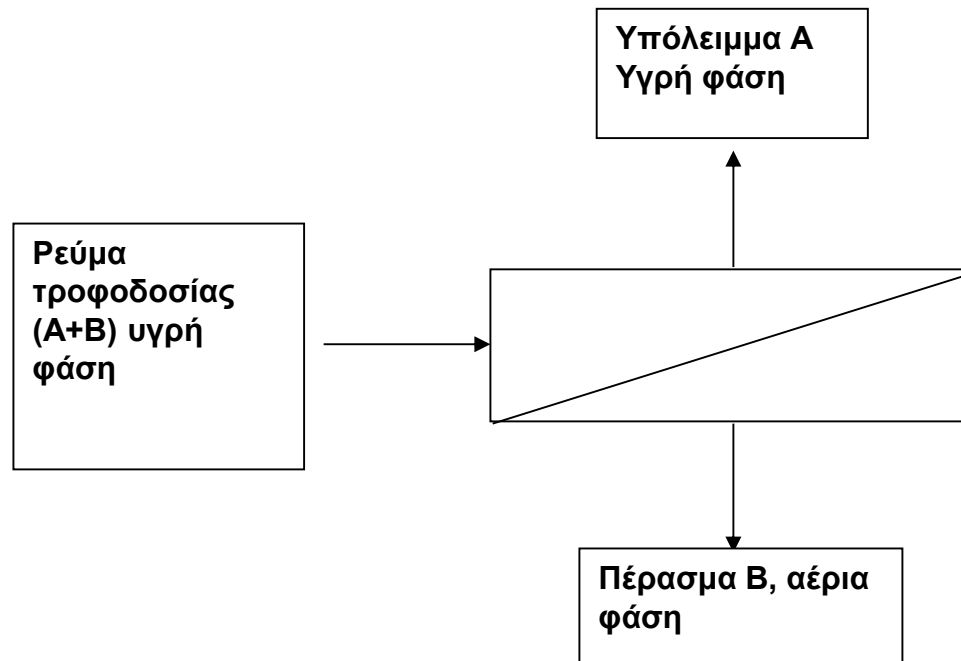
- Ανακαλύφτηκε το 1917
- Εφαρμόζεται μόνο με αλλαγή φάσης
- Όχι πορώδης μεμβράνες
- Μηχανισμός διαλύματος –διάχυσης
- Οδηγούσα δύναμη: διαφορά στην μερική πίεση
- Κενό (<40 mmHg), διάλυση (αδρανές αέριο, N<sub>2</sub>) ή διαφορά πίεσης.
- Εμπορική εφαρμογή: ο διαχωρισμός πτητικών υγρών, όπως η απομάκρυνση των οργανικών συστατικών από διαλύματα. Ένα ή περισσότερα συστατικά ενός υγρού μίγματος απορροφούνται εκλεκτικά στη μια πλευρά της μεμβράνης, διαχέονται διαμέσου του πάχους της μεμβράνης και εκροφώνται και εξατμίζονται στην αντίθετη επιφάνεια της μεμβράνης.



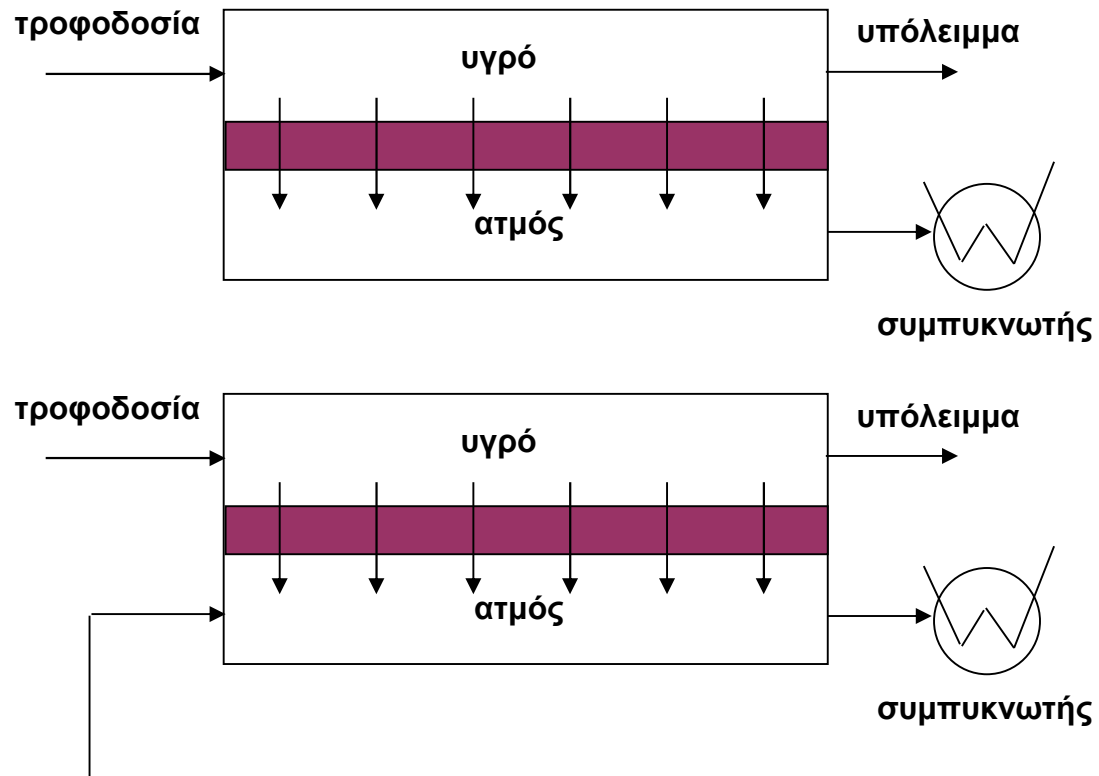
# Διεξάτμιση (Pervaporation)



# Διεξάτμιση (Pervaporation)



# Διεξάτμιση (Pervaporation)



# Διεξάτμιση (Pervaporation)

- Ένα ή περισσότερα συστατικά ενός υγρού μίγματος απορροφούνται εκλεκτικά στη μια πλευρά της μεμβράνης, διαχέονται διαμέσου του πάχους της μεμβράνης και εκροφώνται και εξατμίζονται στην αντίθετη επιφάνεια της μεμβράνης
- Η δρώσα δύναμη για το διαχωρισμό είναι η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην υγρή φάση της τροφοδοσίας και το ατμοποιημένο πέρασμα. Αυτή η δρώσα δύναμη επιτυγχάνεται με την εφαρμογή χαμηλότερων μερικών πιέσεων στο πέρασμα σε σχέση με τις αντίστοιχες μερικές πιέσεις ισορροπίας στη τροφοδοσία.

# Διεξάτμιση (Pervaporation)

- Το πέρασμα συλλέγεται σε κρύες παγίδες με συμπύκνωση.
- Η μεμβράνη διεξάτμισης καθορίζει την εκλεκτικότητα, για παράδειγμα αν η χρησιμοποιούμενη μεμβράνη είναι υδρόφιλη, το νερό και τα υδρόφιλα συστατικά μεταφέρονται εκλεκτικά διαμέσου της μεμβράνης
- Βήματα διεξάτμισης
  - Εκλεκτική απορρόφηση στη μεμβράνη από την πλευρά του ρεύματος τροφοδοσίας
  - Εκλεκτική διάχυση διαμέσου της μεμβράνης
  - Εκρόφιση (απελευθέρωση) του περάσματος στη φάση του ατμού

# Διεξάτμιση (Pervaporation)

- Βιομηχανικές εφαρμογές
- Εναλλακτική διεργασία της απόσταξης όταν υπάρχουν θερμοδυναμικοί περιορισμοί.
- Μικρό κόστος ενέργειας
- Μικρό πάγιο κόστος
- Καλύτερη εκλεκτικότητα, χωρίς θερμοδυναμικούς περιορισμούς
- Καθαρή και κλειστή λειτουργία
- Δεν υπάρχουν απόβλητα
- Συμπαγής και δυνατότητα κλιμάκωσης

# Διεξάτμιση (Pervaporation)

- **Μειονεκτήματα**
- **Δύσκολη η εύρεση μεμβρανών**
- **Χαμηλές ροές**
- **Περιορισμένες εφαρμογές**
  - **αφυδάτωση οργανικών ενώσεων**
  - **Ανάκτηση πτητικών ενώσεων σε χαμηλές συγκεντρώσεις**
  - **διαχωρισμός αζεοτροπικών μιγμάτων**

# Διεξάτμιση (Pervaporation)

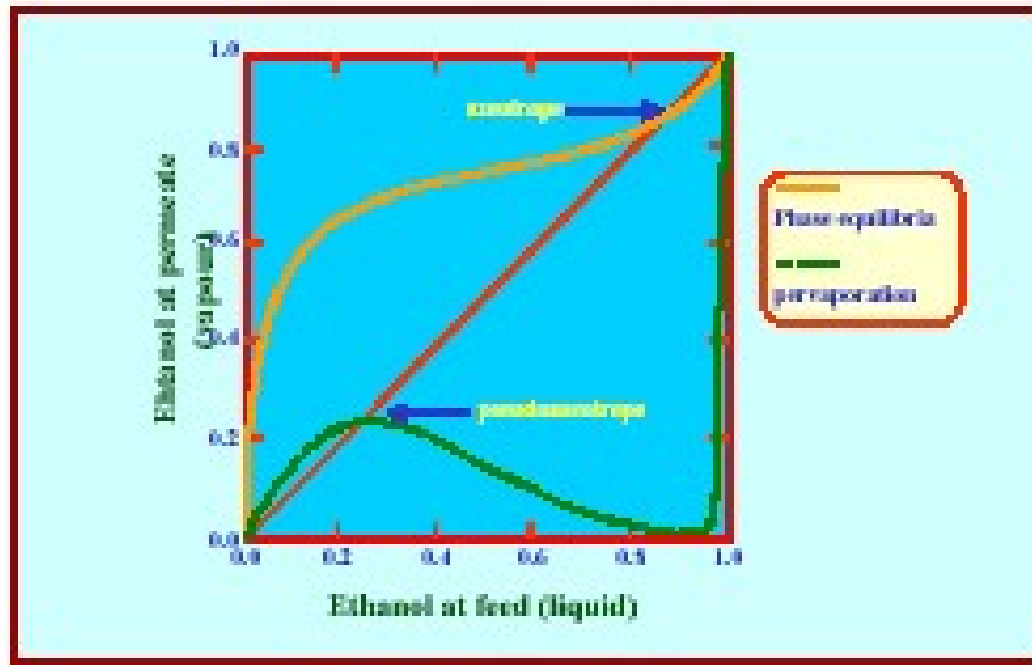
- Δεν πρέπει να συγχέεται με την απόσταξη όπου η δεν έχουμε μεμβράνες
- Τρεις κύριοι μηχανισμοί
  - Εκλεκτική απορρόφηση πάνω στη μεμβράνη
  - Διαλυτοποίηση στην μεμβράνη
  - Διάχυση μέσα από τη μεμβράνη
- Η μεμβράνη είναι ενεργή σε αυτή την διεργασία



# Διεξάτμιση (Pervaporation)

- Συντελεστής διαπερατότητας (εξαρτάται από την διαλυτότητα (S) και την διαχυτότητα (D), στη πολυμερική φάση της ουσίας που διασταυρώνει την μεμβράνη)
  - $P_i = S_i(c_i, c_j) \cdot D_i(c_i, c_j)$
  - Εξίσωση μεταφοράς
  - $J_i = (P_i/d) (x_i \cdot \gamma_i p_i^0 - y_i p_p)$

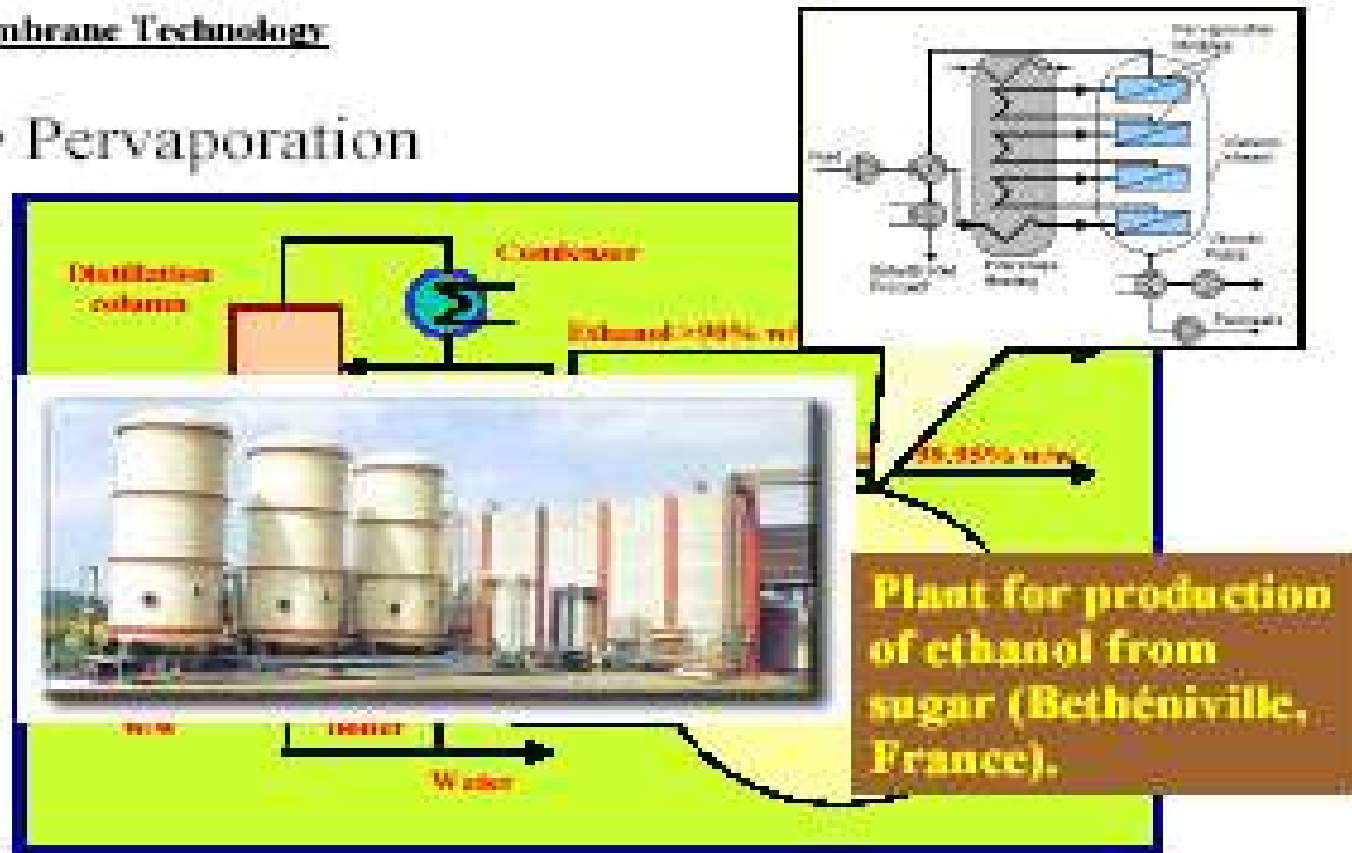
# Διεξάτμιση (Pervaporation)



Pervaporation process of an ethanol/water mixture with a PVA membrane.

## Membrane Technology

- Pervaporation



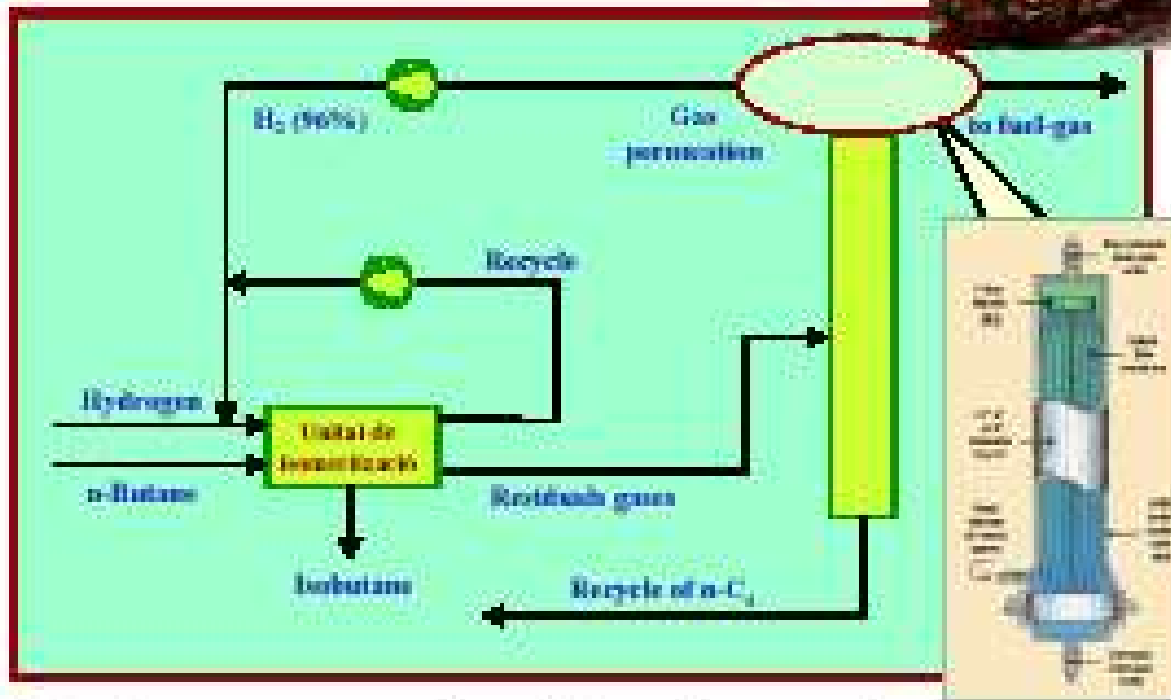
**Combination of distillation and pervaporation for the production of pure ethanol.**

# Διαπέραση αερίων

- Από το 1950
  - Μεμβράνες: **πορώδης και μη**
  - Μερικοί μηχανισμοί για μεταφορά αερίου
    - Ιξώδης ροή
    - Knudsen ροή
    - Διάλυμα- διάχυση
- Οι τελευταίο δύο είναι επιλεκτικοί.

Membrane Technology

- Gas permeation



**Hydrogen recovery in a butane isomerization plant.**

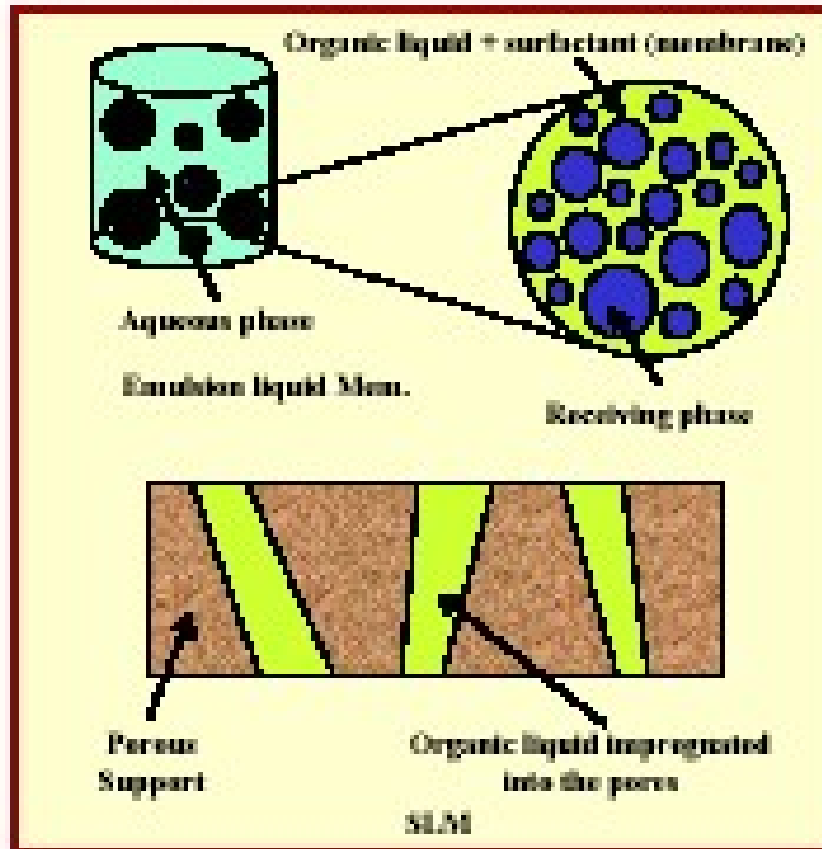
A typical PRISM 90 Separator (Airproducts)

# Υγρές μεμβράνες

- Υγρό φράγμα μεταξύ φάσεων
- Ακόμη δεν έχουμε βιομηχανικές χρήσεις
- Οδηγούσα δύναμη: χημικό δυναμικό, συγκέντρωση
- Δύο διατάξεις
  - Γαλακτώματα
  - Υποστηριζόμενες υγρές μεμβράνες

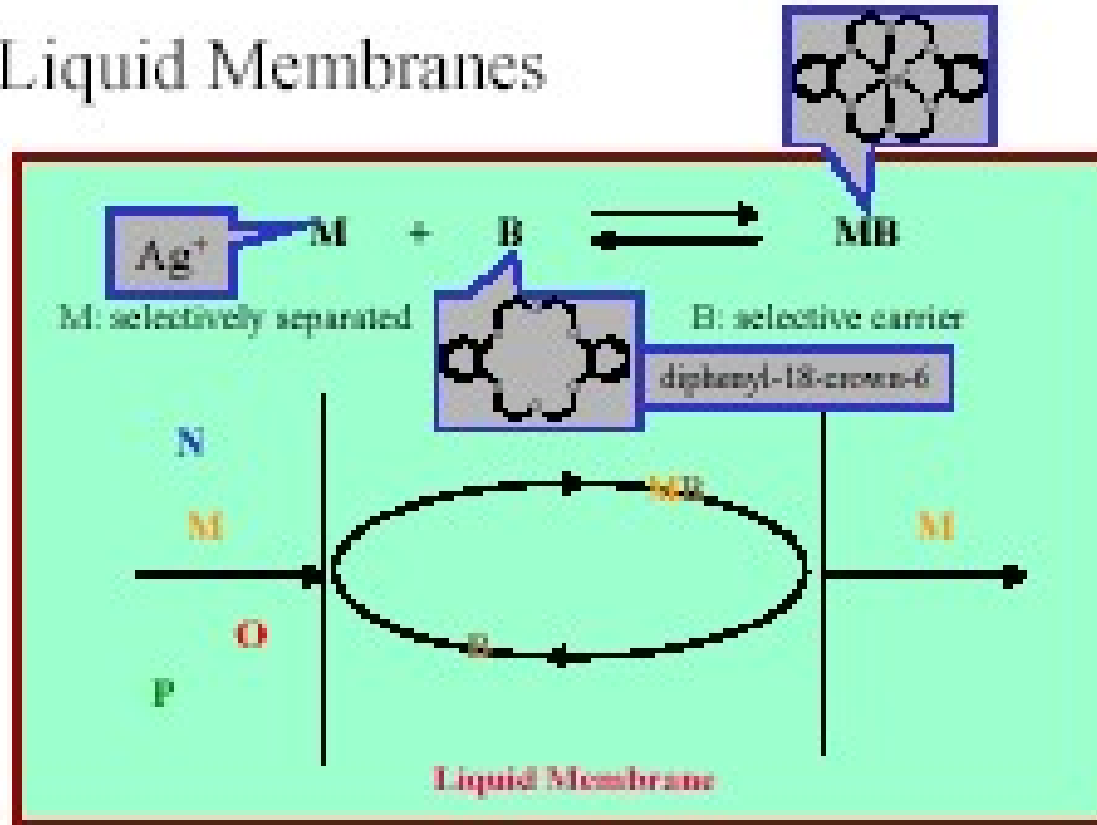
- Liquid Membranes

**Possible configuration for LM.**



## Membrane Technology

### • Liquid Membranes



### Facilitated Transport in Liquid Membrane.



## Άλλες τεχνικές

- **Απόσταξη μεμβρανών**
  - Υδρόφοβες μεμβράνες διαχωρίζουν δύο υδατικές φάσεις
  - Οι πτητικές ενώσεις διαπερνούν την μεμβράνη και συμπυκνώνονται
  - οι υδρόφοβες μεμβράνες δεν επιτρέπουν στις υδατικές φάσεις να περάσουν από την μεμβράνη
  - Η οδηγούσα δύναμη είναι η ισορροπία στις δύο πλευρές της μεμβράνης

# Απόσταξη μεμβρανών

- Η μεμβράνη δρα ως ένα φυσικό εμπόδιο
- Εφαρμογές
  - Αφαίρεση μετάλλων από το νερό
  - Ανόργανα οξέα ή συμπύκνωση αλάτων
  - Εξαγωγή αιθανόλης από τα προϊόντα ζύμωσης

# Οσμωτική απόσταξη

- Παρόμοια με την απόσταξη μεμβρανών
- Και οι δύο οι φάσεις βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία
- Οδηγούσα δύναμη: η βαθμίδα της μερικής πίεσης λόγω της οσμωτικής πίεσης
- Η οσμωτική πίεση αυξάνει με την πρόσθεση ουσιών στην φάση που παραλαμβάνομε
- Ελκυστική για τη βιομηχανία τροφίμων
- Αφαίρεση αλκοόλης από το κρασί και την μπύρα
- Εμπλουτισμός φρουτοχυμών

# Οσμωτική εκχύλιση

- Η μεμβράνη δρα ως εμπόδια για διαχωρισμό μη αναμίξιμων φάσεων
- Πρέπει να εξασφαλίζεται μη αναμιξιμότητα μεταξύ των φάσεων
- Χρησιμοποιούνται ανοικτές ίνες με μεγάλη επιφάνεια
- Εργαστηριακή κλίμακα