



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΩΣΜΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»

Διονυσία Κ. Μητρογιάννη

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Συμεών Μαλαμής

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΩΣΜΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

Διονυσία Κ. Μητρογιάννη

Αθήνα, Φεβρουάριος 2021

Επιβλέπων: Επίκουρος Καθηγητής Συμεών Μαλαμής

Πρόλογος

Η ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας συνεπάγεται το πέρας της φοίτησής μου στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Κατά τη διάρκειά του, έλαβα τις απαραίτητες γνώσεις που μου προσέφεραν οι καθηγητές μου και επιθυμούσα.

Πιο συγκεκριμένα όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή κ. Συμεών Μαλαμή για την ανάθεση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας και τη βοήθειά του στα ζητήματα προς επίλυση. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερα θερμές ευχαριστίες μου στην υποψήφια διδάκτορα Σταυρούλα Καππά για την πολύτιμη βοήθεια και κατανόησή της. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή κ. Νικόλαο Κουρή για τη βοήθεια του στην επίλυση σημαντικών τεχνικών ζητημάτων. Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Γεράσιμο Φραγκισκάτο και Ευάγγελο Στατήρη, που ήταν εκεί παρέχοντας τη βοήθεια τους και τη συμβουλή τους.

Στο σημείο αυτό, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω την εκτίμησή μου για την τη βοήθεια και τις όμορφες στιγμές που μου προσέφεραν οι συμφοιτητές μου, Νικολέτα, Παύλος, Ασημίνα, Ευάνθης, Αλεξία, Έλενα, Γιώργος, Ταξιάρχης και Φίλιππος.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου και την αδερφή μου για την αστείρευτη στήριξή τους.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η προκαταρκτική διερεύνηση της εφαρμογής φυσικής ώσμωσης με στόχο τη συμπύκνωση αστικών υγρών αποβλήτων.

Λόγω της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, της ανάπτυξης του βιομηχανικού κλάδου, της αυξημένης ζήτησης νερού στα αστικά κέντρα και της εντατικής γεωργικής δραστηριότητας, σε συνδυασμό με την κλιματική αλλαγή, είναι πλέον αντιληπτό ότι οι φυσικοί πόροι που χρησιμοποιούσε ανέκαθεν ο άνθρωπος δεν είναι ανεξάντλητοι. Για τους παραπάνω λόγους, πολλοί ερευνητές ανά τον κόσμο εστιάζουν σε ανεύρεση μεθόδων ανάκτησης νερού αλλά και πόρων, με χαμηλό ενεργειακό και περιβαλλοντικό αποτύπωμα, από μη συμβατικές πηγές, όπως είναι για παράδειγμα τα όμβρια ύδατα, τα υγρά απόβλητα και το θαλασσινό νερό.

Εστιάζοντας στο ρεύμα των αστικών υγρών αποβλήτων, το σύστημα της ενεργού ύλος εφαρμόζεται με επιτυχία περισσότερο από ένα αιώνα στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (Ε.Ε.Λ.), διασφαλίζοντας τη δημόσια υγεία αλλά και την προστασία των υδάτινων αποδεκτών. Ωστόσο, το συμβατικό σύστημα ενεργού ύλος χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή ενεργειακή κατανάλωση, κατατάσσοντας τις Ε.Ε.Λ. μεταξύ των μεγαλύτερων καταναλωτών ενέργειας, με ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ του 1-3% της συνολικά καταναλισκόμενης ενέργειας για τις αναπτυγμένες χώρες σε ετήσια βάση. Επιπλέον, οι Ε.Ε.Λ. χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλό αποτύπωμα άνθρακα, το οποίο αποδίδεται στις βιοχημικές διεργασίες οξείδωσης της οργανικής ύλης και έμμεσα στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, απαιτούνται 0,3-0,5 kWh για την επεξεργασία 1 m³ αστικών λυμάτων με την εφαρμογή της συμβατικής μεθόδου της ενεργού ύλος, ενώ η χημική ενέργεια και τα θρεπτικά που περιέχονται στα αστικά λύματα δεν αξιοποιούνται. Με στόχο την ανάκτηση πόρων χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια η τεχνολογία των μεμβρανών. Οι μεμβράνες ως τεχνολογία είναι εύχρηστες ως προς τη χρήση τους, ενώ χαρακτηρίζονται από τη δυνατότητα παραγωγής νερού υψηλής ποιότητας, κατάλληλου για ανθρώπινη και βιομηχανική χρήση. Ακόμα, μέσω των μεμβρανών, μπορεί να διαχωριστεί και να συμπυκνωθεί το φορτίο των θρεπτικών ουσιών που εμπεριέχονται στα υγρά απόβλητα, για μετέπειτα επεξεργασία με μειωμένο ενεργειακό κόστος. Από τις υπάρχουσες τεχνολογίες μεμβρανών, αυτή της αντίστροφης ώσμωσης και της νανοδιήθησης, αυξάνουν το κόστος της διεργασίας, καθώς απαιτείται η

εφαρμογή υψηλής εξωτερικής υδραυλικής πίεσης, απαραίτητη για τις διεργασίες. Αντίθετα, μέσω της φυσικής ώσμωσης (Forward osmosis), η οποία δεν λειτουργεί βασιζόμενη σε εξωτερική πηγή υδραυλικής πίεσης, μπορεί να επιτευχθεί ικανοποιητική συμπύκνωση θρεπτικών ουσιών και ενέργειας για τους μικροοργανισμούς σε όρους χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, για περαιτέρω επεξεργασία και χρήση. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για μία διεργασία που επιτρέπει τη διέλευση των μορίων νερού, μέσω μίας επιλεκτικής ημιπερατής μεμβράνης, από ένα διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης (υποτονικό) προς διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης (υπερτονικό). Εφόσον δεν εφαρμόζεται εξωτερική πηγή υδραυλικής πίεσης, η ωθούσα δύναμη της διεργασίας είναι η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης που χαρακτηρίζει τα εκάστοτε διαλύματα που χρησιμοποιούνται.

Βασιζόμενοι στην αντικατάσταση των υφιστάμενων μεθόδων επεξεργασίας, με στόχο την ταυτόχρονη ανάκτηση πόρων, έχουν αναπτυχθεί συνδυαστικές διατάξεις αντιδραστήρων με συστήματα φυσικής ώσμωσης. Πρόκειται για ωσμωτικούς βιοαντιδραστήρες μεμβρανών που λειτουργούν είτε αερόβια είτε αναερόβια και για ένα συνδυαστικό σύστημα προ-συμπύκνωσης του ρεύματος τροφοδοσίας, το οποίο μετέπειτα επεξεργάζεται αναερόβια. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα εργαστηριακό σύστημα προ-συμπύκνωσης, στο οποίο διεξήχθησαν πειράματα συναρτήσεως διαφορετικών λειτουργικών παραμέτρων για την αξιολόγηση της απόδοσής του.

Συγκεκριμένα, αρχικά διερευνήθηκε η απόδοση του εργαστηριακού συστήματος φυσικής ώσμωσης με τη χρήση μεμβράνης σύνθετου λεπτού στρώματος (TFC) της εταιρείας Porifera, υπό την εφαρμογή απιονισμένου νερού ως διάλυμα χαμηλού ωσμωτικού δυναμικού και με διαλύματα NaCl και MgSO₄ σε 2 ωσμωτικές πιέσεις και CaCl₂ σε μία ωσμωτική πίεση ως υπερτονικά διαλύματα. Η εφαρμογή μεγαλύτερης ωσμωτικής πίεσης είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων τιμών ροής διήθησης του νερού και διαλυμένης ουσίας διαμέσου της μεμβράνης, με τη μεγαλύτερη να σημειώνεται για το διάλυμα NaCl ωσμωτικής πίεσης 49 bar και ίση με 20,89 LMH και 6,87 GMH.

Στη συνέχεια, με χρήση ίδιου τύπου μεμβράνης εξετάστηκε η ικανότητα συμπύκνωσης συνθετικών αστικών λυμάτων, ως προς το οργανικό φορτίο σε όρους COD, τα αμμωνιακά και ορθοφωσφορικά ιόντα, με χρήση διαλύματος NaCl σε μέση ωσμωτική πίεση 18,5 bar συναρτήσεως διαφορετικών χρόνων παραμονής (6, 24 και 48 ωρών). Η αύξηση του χρόνου λειτουργίας από 6 σε 24 και 48 ώρες σημείωσε μείωση

στην τιμή ροής διήθησης του νερού κατά 35% και 45%, αντίστοιχα. Το ποσοστό συμπύκνωσης του COD ήταν ίσο με 17% για το πείραμα των 6 ωρών και 43% για το πείραμα των 24 ωρών, ενώ δεν σημειώθηκε ικανοποιητική συμπύκνωση στο τέλος του πειράματος των 48 ωρών. Επιπλέον, με την ίδιου τύπου μεμβράνη εξετάστηκε η δυνατότητα συμπύκνωσης στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος με χρήση διαλύματος NaCl σε μέση ωσμωτική πίεση 24,4 bar, για εκτεταμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας, ίση με 96 και 169 ώρες. Η αύξηση του χρόνου λειτουργίας των πειραμάτων επέδρασε αρνητικά ως προς την ικανότητα συμπύκνωσης του συστήματος, καθώς λόγω έμφραξης της μεμβράνης αλλά και βιοδιάσπασης του προς συμπύκνωση οργανικού φορτίου παρουσιάστηκε μείωση στην απόδοση της διεργασίας.

Έπειτα, στην εργαστηριακή διάταξη φυσικής ώσμωσης χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη τριοξικής κυτταρίνης (CTA). Τα πειράματα που έλαβαν χώρα με χρήση της συγκεκριμένης μεμβράνης είχαν ως στόχο τη συμπύκνωση συνθετικών αστικών λυμάτων με χρήση διαλύματος NaCl σε 2 ωσμωτικές πιέσεις για διαφορετική χρονική διάρκεια λειτουργίας. Αρχικά τα πειράματα διάρκειας από 96 έως 144 ώρες, σε μέση τιμή ωσμωτικής πίεσης περίπου ίσης με 29 bar και με χρήση της ίδιας μεμβράνης, σημείωσαν μέση τιμή ροής διήθησης νερού ίση με $4,78 \pm 0,45$ LMH. Λόγω της σταδιακώς αυξανόμενης τιμής ροής άλατος εφαρμόστηκε φυσικός καθαρισμός, με χρήση απιονισμένου νερού, και χημικός καθαρισμός, με χρήση διαλυμάτων NaOH και HCl, του συστήματος, που όμως οδήγησε στη μη ικανότητα επαναχρησιμοποίησης της συγκεκριμένης μεμβράνης. Το μέγιστο ποσοστό συμπύκνωσης που επιτεύχθηκε ήταν ίσο με 64,69% για το COD στο τέλος του 2^{ου} πειράματος που πραγματοποιήθηκε υπό αυτές τις συνθήκες διάρκειας 96 ωρών, 96,47% για το αμμωνιακό άζωτο στις 120 ώρες του πειράματος συνολικής διάρκειας 144 ωρών, ενώ δεν σημειώθηκε ικανοποιητική συμπύκνωση των ορθοφωσφορικών ριζών. Αντίστοιχα, τα πειράματα με διάρκεια από 24 έως 46 ώρες, σε μέση τιμή ωσμωτικής πίεσης περίπου ίσης με 63 bar και με χρήση της ίδιας μεμβράνης CTA σε κάθε πείραμα, σημείωσαν μέση τιμή ροής διήθησης νερού ίση με $7,27 \pm 0,47$ LMH και μέση τιμή ροής διήθησης άλατος ίση με $3,91 \pm 0,83$ GMH. Το μέγιστο ποσοστό συμπύκνωσης που επιτεύχθηκε ήταν ίσο με 43,23% για το COD στο τέλος του πειράματος χρονικής διάρκειας 46 ωρών, 46,3% στις 24 ώρες του πειράματος συνολικής διάρκειας 46 ωρών για τα αμμωνιακά ιόντα και 44,96% για τα ορθοφωσφορικά στις 12 ώρες του τελευταίου πειράματος που πραγματοποιήθηκε, συνολικής διάρκειας 24 ωρών.

Τέλος, στο πλαίσιο της προκαταρκτικής διερεύνησης της εργαστηριακής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η βέλτιστη χρονική διάρκεια λειτουργίας του συστήματος, με χρήση μεμβράνης CTA, συνθετικών αστικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και διαλύματος NaCl σε ωσμωτική πίεση ίση με 63 bar ως υπερτονικό. Το προαναφερθέν πείραμα είχε χρονική διάρκεια 24 ώρες, όπου παρατηρήθηκε ότι η οργανική ύλη εντός του υποτονικού διαλύματος σε όρους μάζας, μειώνεται σημαντικά μετά το πέρασμα των 20 ωρών, σε ποσοστό που φτάνει το 63%. Συνεπώς, η βέλτιστη χρονική διάρκεια βρέθηκε ίση με 12 ώρες καθώς στο διάστημα αυτό σημειώθηκαν τα μέγιστα ποσοστά συμπύκνωσης του οργανικού φορτίου, των αμμωνιακών και ορθοφωσφορικών ιόντων και ίσα με 18,12%, 6,27% και 44,96%, αντίστοιχα για κάθε παράμετρο, ενώ μετά το πέρας των 12 ωρών σημειώθηκε μείωση στην ικανότητα συμπύκνωσης του συστήματος.

Συμπερασματικά, η απόδοση της συγκεκριμένης εργαστηριακής διάταξης ως προς τη συμπύκνωση υγρών αποβλήτων ήταν ικανοποιητική. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων σημαντικό ρόλο στην ικανότητα του συστήματος για συμπύκνωση διαδραματίζει ο χρόνος λειτουργίας, η συγκέντρωση του εκάστοτε υπερτονικού διαλύματος και το είδος της μεμβράνης. Για τους λόγους αυτούς, απαιτείται περαιτέρω έρευνα προκειμένου να καθοριστούν οι βέλτιστες λειτουργικές συνθήκες του εν λόγω συστήματος και να αξιολογηθεί σωστά η απόδοση της διεργασίας της φυσικής ώσμωσης.

Abstract

The main purpose of this master's thesis is the preliminary investigation of the application of the forward osmosis aiming to concentrate municipal wastewater.

Due to the growth of the world population, the development of industry, the increased demand for water in urban centers and the intensive agricultural activity, combined with the climate change, it is now understood that the natural resources that mankind has always used are not inexhaustible. Consequently, the global research community is focusing on finding new methods of water and resource recovery, which will be characterized by low energy and environmental footprint, from non-conventional sources such as rainwater, wastewater and seawater.

Focusing on the municipal wastewater stream, the activated sludge system has been successfully applied for more than a century in the Wastewater Treatment Plants (WWTPs), ensuring public health and the protection of water recipients. However, the conventional activated sludge (CAS) system is characterized by particularly high energy consumption, ranking the WWTPs among the largest energy consumers with a rate equal to 1-3% of the total energy consumed in developed countries on an annual basis. In addition, the WWTPs are characterized by a particularly high carbon footprint due to the biochemical oxidation of organic matter and indirectly to the consumption of electricity. More specifically, 0.3-0.5 kWh are required for the treatment of 1 m³ of municipal wastewater by applying the CAS process, while the chemical energy and nutrients contained in municipal wastewater are not utilized. In recent years, membrane technology has been widely used to enhance the resource recovery from wastewater. In general, membranes as a technology are easy to use, while they are characterized by the ability to produce high quality water, suitable for human and industrial use. In addition, through the membranes, the load of nutrients contained in the wastewater can be separated and further concentrated, for subsequent treatment with reduced energy costs. The existing membrane technologies, reverse osmosis and nanofiltration, increase the cost of the process, as they require the application of external hydraulic pressure, necessary for the aforementioned processes. On the contrary, through forward osmosis, which does not operate based on an external source of hydraulic pressure, a satisfactory concentration of nutrients and energy can be achieved in terms of chemical oxygen demand (COD) for further processing and use. More specifically, it is a process that allows the passage of water molecules, through a selective impermeable membrane,

from a low concentration solution (feed solution) to a higher concentration solution (draw solution). If no external hydraulic pressure source is applied, the driving force of the process is the difference in osmotic pressure, which characterizes the respective solutions used.

Based on the replacement of existing treatment methods, aiming at simultaneously recovering resources, combined reactor configurations with forward osmosis systems have been developed. These configurations include osmotic membrane bioreactors that operate either aerobically or anaerobically and a combined pre-concentration system of the feed stream, which is then treated anaerobically. In the present master thesis, a bench scale pre-concentration system was used, in which experiments were performed according to different functional parameters to evaluate its performance.

Specifically, the efficiency of the forward osmosis lab-scale system was initially investigated using Porifera's thin film membrane (TFC), with deionized water applied as a feed solution of low osmotic gradient and with NaCl and MgSO₄ solutions at 2 different osmotic pressures and CaCl₂ solution as draw agents. The application of higher osmotic pressure resulted in the achievement of higher filtration flow rates of water and solute through the membrane, with the highest rate being noted for the NaCl solution of osmotic pressure 49 bar and equal to 20.89 LMH and 6.87 GMH.

Then, using the same type of membrane, the concentration capacity of synthetic municipal wastewater was examined, in terms of COD, ammonium nitrogen and orthophosphate ions, using NaCl solution at an average osmotic pressure of 18.5 bar depending on different retention times (6, 24 and 48 hours). Increasing the operating time from 6 to 24 and 48 hours resulted in the decrease in the water filtration flow rate by 35% and 45%, respectively. The concentration rate of COD was 17% for the 6-hour experiment and 43% for the 24-hour experiment, while there was no satisfactory concentration noted at the end of the 48-hour experiment.

Additionally, using the same type of membrane, the possibility of concentrating supernatant of primary thickened sludge using NaCl solution at an average osmotic pressure of 24.4 bar, for an extended operating time of 96 and 169 hours, was examined. The increase of the operating time of the experiments had a negative effect on the concentration capacity of the system, as due to the fouling of the membrane and the biodegradation of the organic matter, a decrease the process efficiency was recorded.

Triacetate Cellulose Membrane (CTA) was then used in the forward osmosis lab-scale system. The experiments that took place using this membrane aimed at concentrating synthetic municipal wastewater using NaCl solution at 2 osmotic pressures for different operating times. Initially, experiments lasting from 96 to 144 hours, at an average osmotic pressure value of approximately 29 bar using the same membrane, noted an average water flux of 4.78 ± 0.45 LMH. Due to the gradually increase of reverse solute flux, physical cleaning, using deionized water, and chemical cleaning, using NaOH and HCl solutions, were applied to the system, which, led to the inability of reusing this membrane. The maximum concentrations achieved were 64.69% for the COD at the end of the 2nd experiment performed under these 96-hour conditions, 96.47% for the ammonium nitrogen at 120 hours of the 144-hour experiment, while there was no satisfactory concentration of orthophosphate ions. Respectively, the experiments lasting from 24 to 46 hours, at an average osmotic pressure value of approximately 63 bar and using the same CTA membrane in each experiment, noted an average water flux equal to 7.27 ± 0.47 LMH and average reverse salt flux equal to 3.91 ± 0.83 GMH. The maximum concentrations achieved were 43.23% for the COD at the end of the 46-hour experiment, 46.3%, in the 24 hours of the experiment lasting a total of 46 hours for ammonium nitrogen and 44.96% for the orthophosphate in the 12 hours of the last experiment performed, lasting a total of 24 hours.

Finally, in the context of the preliminary investigation of the lab-scale system used in this study, the optimal operating time of the system was examined, using CTA membrane, synthetic municipal wastewater as a feed solution and NaCl solution at an osmotic pressure of 63 bar as draw solution. The above experiment had a duration of 24 hours, in which it was observed that the organic matter of the feed solution, decreases significantly after the passage of 20 hours, at a rate reaching 63%. Therefore, the optimal duration was found to be equal to 12 hours as during this period the maximum concentrations of organic load, ammonia and orthophosphate ions were noted and are equal to 18.12%, 6.27% and 44.96%, respectively for each parameter, while after the end of 12 hours there was a decrease in the concentration capacity of the system.

In conclusion, the performance of the laboratory device used for the concentration of wastewater was satisfactory. However, it should be noted that based on the experimental results, the operating time, the concentration of the respective draw solution and the membrane's material play an important role in the concentration

efficiency of the system. Consequently, further research should be carried out in order to determine the optimal operating conditions of this system and to evaluate the efficiency of the forward osmosis process.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	4
Περίληψη	5
Abstract	9
Πίνακας Περιεχομένων	13
Πίνακας ακρωνυμίων - συντομογραφιών	16
Πίνακας κυριότερων συμβόλων	19
Κατάλογος Σχημάτων	20
Κατάλογος Πινάκων	22
1. Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση	4
2.1 Ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών	4
2.1.1 Φυσική ώσμωση	5
2.1.1.1 Πλεονεκτήματα διεργασιών φυσικής ώσμωσης	6
2.1.1.2 Μειονεκτήματα διεργασιών φυσικής ώσμωσης	7
2.1.2 Αντίστροφη ώσμωση	8
2.1.3 Ωσμωση Παρατεταμένης Πίεσης.....	9
2.1.4 Υπό Πίεση Φυσική Ωσμωση	9
2.2 Εφαρμογές Φυσικής Ωσμωσης	11
2.2.1 Γενικά.....	11
2.2.2 Μέθοδοι ανάκτησης πόρων από υγρά απόβλητα.....	12
2.2.2.1 Ανάκτηση ενέργειας	13
2.2.2.2 Ανάκτηση θρεπτικών	14
2.2.2.3 Ανάκτηση νερού	15
2.2.3 Διατάξεις φυσικής ώσμωσης στην επεξεργασία αστικών λυμάτων	16
2.3 Εξισώσεις περιγραφής ωσμωτικών διεργασιών	21
2.3.1 Υπολογισμός ωσμωτικής πίεσης	21
2.3.2 Υπολογισμός ροής διήθησης του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας	22
2.4 Μεμβράνες φυσικής ώσμωσης	24
2.4.1 Ιστορική αναδρομή μεμβρανών FO.....	26
2.4.2 Υλικά κατασκευής μεμβρανών	28
2.4.3 Ανάπτυξη μεμβρανών	30
2.4.4 Προσανατολισμός μεμβρανών.....	31
2.5 Περιορισμοί της φυσικής ώσμωσης.....	32
2.5.1 Πόλωση συγκέντρωσης	32

2.5.1.1	Εξωτερική πόλωση συγκέντρωσης.....	33
2.5.1.2	Εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης.....	34
2.5.2	Έμφραξη μεμβρανών	36
2.5.3	Αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας.....	39
2.6	Υπερτονικά διαλύματα και διαλυμένες ουσίες.....	40
3.	Πειραματικό πρωτόκολλο.....	49
3.1	Συνοπτική Περιγραφή.....	49
3.2	Περιγραφή πειραματικής διάταξης.....	51
3.2.1	Μεμβράνες φυσικής ώσμωσης	53
3.3	Πειραματική διαδικασία	54
3.3.1	Υπολογισμός ροής διήθησης νερού και αλάτων.....	55
3.3.2	Υπολογισμός εγκάρσιας ταχύτητας ροής	56
3.3.3	Υπολογισμός συντελεστή συμπύκνωσης νερού	56
3.3.4	Υπολογισμός ανάκτησης νερού	57
3.3.5	Υπολογισμός ποσοστού συσσώρευσης φυσικοχημικών παραμέτρων	57
3.3.6	Υπολογισμός ποσοστού απόρριψης της μεμβράνης.....	58
3.4	Περιγραφή πειραματικών κύκλων	59
3.4.1	Πρώτος κύκλος πειραμάτων: Εφαρμογή μεμβράνης τύπου TFC.....	59
3.4.1.1	Υποτονικό διάλυμα απιονισμένου νερού συναρτήσει διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε δυο ωσμωτικές πιέσεις	59
3.4.1.2	Υποτονικό διάλυμα συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικό διάλυμα NaCl συναρτήσει του χρόνου παραμονής	60
3.4.1.3	Υποτονικό διάλυμα στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος και υπερτονικό διάλυμα NaCl συναρτήσει του χρόνου παραμονής.....	60
3.4.2	Δεύτερος κύκλος πειραμάτων: Εφαρμογή μεμβράνης τύπου CTA.....	61
3.4.2.1	Υποτονικό διάλυμα συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικό διάλυμα NaCl 0,5-0,6 M για εκτεταμένο χρόνο λειτουργίας	61
3.4.2.2	Υποτονικό διάλυμα συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικό διάλυμα NaCl 1,3 M	63
3.4.2.3	Διερεύνηση της βέλτιστης χρονικής διάρκειας λειτουργίας του συστήματος φυσικής ώσμωσης υπό την εφαρμογή υποτονικού διαλύματος συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl 1,3 M	64
3.5	Εργαστηριακές αναλύσεις.....	65
3.5.1	Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD	65
3.5.2	Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και θερμοκρασίας (T)	66
3.5.3	Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου (NH ₄ -N).....	66
3.5.4	Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών ριζών (PO ₄ -P).....	67

3.5.5 Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl ⁻)	68
3.5.6 Προσδιορισμός θεικών (SO ₄ ²⁻)	68
4. Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων	69
4.1 Εισαγωγή.....	69
4.2 Αποτελέσματα 1 ^{ου} κύκλου πειραμάτων	69
4.2.1 Αποτελέσματα εφαρμογής απιονισμένου νερού και διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε 2 ωσμωτικές πιέσεις	70
4.2.1.1 Αποτελέσματα εφαρμογής NaCl ως υπερτονικό διάλυμα.....	70
4.2.1.2 Αποτελέσματα χρήσης MgSO ₄ ως υπερτονικό διάλυμα	74
4.2.1.3 Αποτελέσματα εφαρμογής CaCl ₂ ως υπερτονικό διάλυμα, σε μια ωσμωτική πίεση	79
4.2.1.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα εφαρμογής διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε δυο ωσμωτικές πιέσεις στο σύστημα φυσικής ώσμωσης	81
4.2.2 Αποτελέσματα εφαρμογής υποτονικού διαλύματος συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl, συναρτήσει χρόνου παραμονής ...	83
4.2.3 Αποτελέσματα εφαρμογής στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος ως υποτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, συναρτήσει χρόνου παραμονής.....	89
4.3 Αποτελέσματα 2 ^{ου} κύκλου πειραμάτων	94
4.3.1 Αποτελέσματα εφαρμογής υποτονικού διαλύματος συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl συναρτήσει χρόνου παραμονής ...	94
4.3.2 Αποτελέσματα εφαρμογής συνθετικών αστικών λυμάτων και διαλύματος 1,3 M NaCl.....	104
4.3.3 Αποτελέσματα χρονικής διερεύνησης βέλτιστης λειτουργίας του συστήματος	113
5. Συμπεράσματα	118
6. Βιβλιογραφία	124
Παράρτημα.....	130
Α. Καμπύλες ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	130
Β. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων πειραμάτων 1-21	133

Πίνακας ακρωνυμίων - συντομογραφιών

Ae-OMBR	Αερόβιος ωσμωτικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών Aerobic osmotic membrane bioreactor
AFO	Υπό Πίεση Φυσική Ωσμωση Assisted Forward Osmosis
AL	Ενεργό στρώμα μεμβράνης Active Layer
Al ₂ (SO ₄) ₃	Θεικό αργίλιο Aluminium sulfate
An-MBR	Αναερόβιος βιοαντιδραστήρας μεμβρανών Anaerobic Membrane Bioreactor
An-OMBR	Αναερόβιος ωσμωτικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών Anerobic osmotic membrane bioreactor
CA	Οξική κυτταρίνη Cellulose acetate
Ca(NO ₂) ₃	Νιτρικό ασβέστιο Calcium nitrite
CaCl ₂	Χλωριούχο ασβέστιο Calcium chloride
CE	Κυτταρική μεμβράνη Cellulosic membrane
CECP	Εξωτερική πόλωση συγκέντρωσης αυξητικού χαρακτήρα Concentrative External Concentration Polarization
CICP	Εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης αυξητικού χαρακτήρα Concentrative Internal Concentration Polarization
CO ₂	Διοξείδιο του άνθρακα Carbon Dioxide
COD	Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο Chemical Oxygen Demand
CP	Πόλωση συγκέντρωσης Concentration Polarization
CTA	Τριοξική κυτταρίνη Cellulose triacetate
CuSO ₄	Θεικός χαλκός Copper (II) sulfate
DECP	Εξωτερική πόλωση συγκέντρωσης μειωτικού χαρακτήρα Dilutive External Concentration Polarization
DI	Deionized Απιονισμένο (νερό)
DICP	Εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης μειωτικού χαρακτήρα Dilutive Internal Concentration Polarization
DS/ Draw	Υπερτονικό διάλυμα Draw solution
EC	Ηλεκτρική αγωγιμότητα

	Electrical conductivity
ECP	Εξωτερική πόλωση συγκέντρωσης External Concentration Polarization
EDTA	Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ ethylene diaminetetraoctic acid
FO	Φυσική Ωσμωση Forward Osmosis
FS/ Feed	Υποτονικό διάλυμα Feed solution
H ₂ O	Νερό Dihydrogen monoxide
HCOOK	Μυρμηκικό κάλιο Potassium formate
ICP	Εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης Internal Concentration Polarization
K ₂ SO ₄	Θεικό κάλιο Potassium sulfate
KBr	Βρωμιούχο κάλιο Potassium bromide
KCl	Χλωριούχο κάλιο Potassium chloride
KH ₂ PO ₄	Φωσφορικό κάλιο Potassium phosphate
KHCO ₃	Όξινο ανθρακικό κάλιο Potassium hydrogen bicarbonate
MD	Απόσταξη μεμβρανών Membrane Distillation
MEC	Κυψέλη μικροβιακής ηλεκτρόλυσης Microbial Electrolysis Cell
MFC	Μικροβιακή κυψέλη καυσίμου Microbial Fuel Cell
MgCl ₂	Χλωριούχο μαγνήσιο Magnesium chloride
MgSO ₄	Θεικό μαγνήσιο Magnesium sulfate
NaCl	Χλωριούχο νάτριο Sodium chloride
NaHCO ₃	Διτανθρακικό νάτριο Sodium hydrogen bicarbonate
(NH ₄) ₂ SO ₄	Θεικό αμμώνιο Ammonium sulfate
Na ₂ SO ₄	Θεικό νάτριο Sodium sulfate
NF	Νανοδιήθηση

	Nanofiltration
NH ₃	Αμμωνία Ammonia
NH ₄ ⁺ -N	Αμμωνιακό Κατιόν Ammonium
NH ₄ Cl	Χλωριούχο αμμώνιο Ammonium chloride
NH ₄ HCO ₃	Διττανθρακικό αμμώνιο Ammonium bicarbonate
NOM	Οργανική ύλη φυσικής προέλευσης Natural Organic Matter
OMBR	Ωσμωτικός Βιοαντιδραστήρας Μεμβρανών Osmotic Membrane Bioreactor
PO ₄ ⁻³ -P	Φωσφορικό Ανιόν Phosphate
PRO	Ώσμωση Παρατεταμένης Πίεσης Pressure Retarded Osmosis
RO	Αντίστροφη Ωσμωση Reverse Osmosis
RSD	Αντίστροφη Διάχυση διαλυμένης ουσίας Reverse Solute Diffusion
SL	Στρώμα στήριξης μεμβράνης Support Layer
SO ₂	Διοξειδίου του θείου Sulfur dioxide
SO ₄ ⁻³	Θεικό Ανιόν Sulfate
TDS	Ολικά διαλυμένα στερεά Total Dissolved Solids
TFC	Σύνθετο λεπτό στρώμα Thin Film Composite
TrOC	Ίχνος οργανικού ρύπου Trace of Organic Contaminant
UF	Υπερδιήθηση Ultrafiltration

Πίνακας κυριότερων συμβόλων

A	Διαπερατότητα μεμβράνης
A_m	Ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης
B	Συντελεστής διάχυσης διαλυμένης ουσίας
CFV	Εγκάρσια ταχύτητα ροής
EC_D	Ηλεκτρική αγωγιμότητα υπερτονικού διαλύματος
EC_F	Ηλεκτρική αγωγιμότητα υποτονικού διαλύματος
GMH ή $g/(m^2 \cdot h)$	Μονάδες μέτρησης αντίστροφης ροής διαλυμένης ουσίας
i	Συντελεστής Van't Hoff
J_s	Ροή άλατος
$J_{specific}$	Ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας
J_w	Ροή διήθησης διαλύτη
LMH ή $L/(m^2 \cdot h)$	Μονάδες μέτρησης ροής διήθησης του διαλύτη
M	Μοριακή συγκέντρωση
m	Αριθμός των ιόντων
m_i^F	Μάζα υποτονικού διαλύματος για Δt
m_o^F	Μάζα υποτονικού διαλύματος για $t=0$
N	Κανονικότητα
$P_{E\Xi}$	Εξωτερική υδραυλική πίεση
R_g	Παγκόσμια σταθερά αερίων
S	Δομική παράμετρος μεμβράνης
T	Απόλυτη θερμοκρασία
t_s	Πάχος του στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης
V_i^F	Όγκος υποτονικού διαλύματος για Δt
V_o^F	Όγκος υποτονικού διαλύματος για $t=0$
WCF	Συντελεστής συμπίκνωσης νερού
x	Γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας
ϵ_{eff}	Ενεργό πορώδες του στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης
Π	Ωσμωτική πίεση
σ	Συντελεστής ανάκλασης της ικανότητας απόρριψης μιας μεμβράνης
τ	Συντελεστής στρεβλότητας του στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1 Ωσμωση μεταξύ διαλύματος και διαλύτη	5
Σχήμα 2.2 Ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών (Korenak et al. 2017).....	10
Σχήμα 2.3 Σχέση μεταξύ της ροής διήθησης του νερού και της εφαρμοζόμενης πίεσης στην RO, PRO, FO και AFO (Korenak et al., 2017)	10
Σχήμα 2.4 Εφαρμογές φυσικής ώσμωσης (Eynvaz et al., 2018).....	12
Σχήμα 2.5. Σχηματική απεικόνιση διατάξεων FO για επεξεργασία αστικών λυμάτων (Ansari et al.,2017)	18
Σχήμα 2.6 Σχηματική απεικόνιση DICP με διαφορετικό τύπο μεμβράνης και προσανατολισμό. (Cath et al., 2006).	36
Σχήμα 2.7 Οι τρεις κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της έμφραξης	39
Σχήμα 2.8 Σχηματική απεικόνιση διαφορετικής προσέγγισης διαχείρισης υπερτονικών διαλυμάτων (Francis et al., 2020)	41
Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης.....	52
Σχήμα 3.2. Απεικόνιση συστήματος CF042SS φυσικής ώσμωσης.....	53
Σχήμα 3.3 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας καθαρισμού της μεμβράνης CTA	63
Σχήμα 4.1 Ροή διήθησης νερού συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl σε 2 ωσμωτικές πιέσεις (26& 49 bar)	71
Σχήμα 4.2 Ροή άλατος συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl σε 2 ωσμωτικές πιέσεις (26 & 49 bar).....	72
Σχήμα 4.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και NaCl (26 bar) ως υπερτονικό	73
Σχήμα 4.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα NaCl (49 bar) ως υπερτονικό	74
Σχήμα 4.5 Ροή νερού συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος MgSO ₄ σε 2 ωσμωτικές πιέσεις.....	76
Σχήμα 4.6 Ροή άλατος συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος MgSO ₄ σε 2 ωσμωτικές πιέσεις.....	77
Σχήμα 4.7 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα MgSO ₄ (29 bar) ως υπερτονικό	78
Σχήμα 4.8 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα MgSO ₄ (47 bar) ως υπερτονικό	78
Σχήμα 4.9 Ροή νερού και αλάτων συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος CaCl ₂ , σε ΔΠ=30 bar	80
Σχήμα 4.10 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης συναρτήσει διαφορετικών διαλυμάτων και ωσμωτικών πιέσεων	81
Σχήμα 4.11 Ροή διήθησης του νερού, ροή άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης συναρτήσει χρόνου παραμονής, με εφαρμογή συνθετικών αστικών λυμάτων και NaCl (Μ.Ο. ΔΠ=20, 19,5 και 16 bar) ως υπερτονικό διάλυμα	84
Σχήμα 4.12 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P.....	88
Σχήμα 4.13 Συσσώρευση (%) σε όρους μάζας COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P	88

Σχήμα 4.14 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης πειραμάτων διάρκειας 96 και 169 ωρών	90
Σχήμα 4.16 Συσσώρευση (%) σε όρους μάζας COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P	93
Σχήμα 4.15 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P.....	93
Σχήμα 4.17 Συνολική ροή διήθησης νερού και αλάτων συνάρτηση χρόνου για τα Πειράματα 1Α-1Ε, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό σε ΔΠ=21-33bar	97
Σχήμα 4.18 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης πειραμάτων (1Α-1Ε).....	98
Σχήμα 4.19 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P.....	103
Σχήμα 4.20 Συσσώρευση (%) σε όρους μάζας COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P	103
Σχήμα 4.21 Συνολική ροή διήθησης νερού και άλατος συνάρτηση χρόνου πειραμάτων 2Α-2Ε, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό σε ΔΠ=63-65bar.....	106
Σχήμα 4.22 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης πειραμάτων 2Α-2Ε	107
Σχήμα 4.23 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH ₄ ⁺ -N-N, PO ₄ ⁻³ -P	112
Σχήμα 4.24 Συσσώρευση (%) σε όρους μάζας COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P	112
Σχήμα 4.25 Συνολική ροή διήθησης νερού και άλατος συνάρτηση χρόνου για πείραμα, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό σε ΔΠ=63 bar.....	114
Σχήμα 4.26 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης συναρτήσει χρόνου λειτουργίας.....	115
Σχήμα 4.28 Συσσώρευση (%) σε όρους μάζας COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P	117
Σχήμα 4. 27 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH ₄ ⁺ -N, PO ₄ ⁻³ -P.....	117

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1 Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων	49
Πίνακας 3.2 Στοιχεία απόδοσης μεμβράνης τύπου TFC	53
Πίνακας 3.3 Στοιχεία συνθηκών λειτουργίας μεμβράνης τύπου CTA	54
Πίνακας 3.4 Γραμμομοριακές συγκεντρώσεις για την επίτευξη ωσμωτικής πίεσης ίσης με 28 bar.....	59
Πίνακας 3.5 Χαρακτηριστικά συνθετικών αστικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων	60
Πίνακας 3.6 Χαρακτηριστικά στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.....	61
Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα εφαρμογής NaCl ως υπερτονικό διάλυμα σε δυο ωσμωτικές πιέσεις (26 και 49 bar).....	70
Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα εφαρμογής MgSO ₄ ως υπερτονικό διάλυμα σε δυο διαφορετικές ωσμωτικές πιέσεις (29 και 47 bar).....	74
Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα εφαρμογής CaCl ₂ ως υπερτονικό διάλυμα σε ωσμωτική πίεση ίση με 30 bar	79
Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl, συναρτήσει του χρόνου παραμονής	83
Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH ₄ -N, PO ₄ -P με εφαρμογή συνθετικών αστικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα NaCl ως υπερτονικό, συναρτήσει χρόνου παραμονής	86
Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα εφαρμογής στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος ως υποτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα συναρτήσει χρόνου παραμονής.....	89
Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH ₄ -N, PO ₄ -P υπό την εφαρμογή στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος ως υποτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου παραμονής.....	91
Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 0,5-0,6 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα για εκτεταμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας.....	95
Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH ₄ -N, PO ₄ -P με εφαρμογή αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 0,5-0,6 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, για εκτεταμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας.....	99
Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα.....	104
Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH ₄ -N, PO ₄ -P με εφαρμογή αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα	108
Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl για 24 h	113
Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH ₄ -N, PO ₄ -P υπό την εφαρμογή αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, για 24 ώρες λειτουργίας.....	115

1. Εισαγωγή

Στη διάρκεια της ζωής του πλανήτη Γη, περίπου 4,54 δισεκατομμύρια χρόνια, ο άνθρωπος είναι παρών τα τελευταία 200.000 χρόνια. Σε μία ενάρετα συνυφασμένη κοινή πορεία, ο άνθρωπος επιβιώνει, χρησιμοποιώντας οτιδήποτε μπορεί να του προσφέρει το περιβάλλον του. Με το πέρασμα των χρόνων, φτάνοντας στη σύγχρονη εποχή, η εξέλιξη της επιστήμης, της τεχνολογίας και το πρωτόγονο αίσθημα επιβίωσης του ανθρώπινου είδους, υπερίσχυσαν της προστασίας του περιβάλλοντος.

Ειδικότερα, τις τελευταίες δεκαετίες, είναι πλέον αντιληπτό, ότι οι φυσικοί πόροι που χρησιμοποιούσε ανέκαθεν ο άνθρωπος δεν είναι ανεξάντλητοι. Το νερό αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους φυσικούς πόρους, απαραίτητο για τη διατήρηση της ζωής στη Γη. Χωρίς ικανοποιητικά αποθέματα και παροχές καθαρού νερού, διακόπτονται οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες και παύει η κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη. Ωστόσο, η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, η ανάπτυξη των βιομηχανιών, η αστικοποίηση και οι εκτεταμένες γεωργικές δραστηριότητες, σε συνδυασμό με την κλιματική αλλαγή, έχουν περιορίσει σε σημαντικό βαθμό τους διαθέσιμους υδάτινους πόρους. Για το λόγο αυτό, τα Ηνωμένα Έθνη ωθούν αρκετές χώρες στην άμεση επανεξέταση της διαχείρισης των πηγών καθαρών νερού (Ang et al., 2019). Τις τελευταίες δεκαετίες, οι ερευνητές ανά τον κόσμο εστιάζουν σε ανεύρεση μεθόδων παραγωγής νερού για χρήση από μη συμβατικές πηγές, όπως είναι για παράδειγμα τα όμβρια ύδατα, τα υγρά απόβλητα και τα ύδατα θαλασσινης προέλευσης. Επιπλέον, υπό το πρίσμα της ανάκτησης πόρων με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση, πέρα από το νερό, διερευνάται και η ανάκτηση ενέργειας και θρεπτικών από ρεύματα υγρών αποβλήτων.

Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, αξίζει να αναφερθεί το σχέδιο δράσης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής που έχει ως στόχο την επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050, που επιδιώκει τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, αφενός μεν με τη συντήρηση των φυσικών πόρων μέσω της κατανάλωσης με ρυθμούς μικρότερους από εκείνους με τους οποίους μπορούν να αναδημιουργηθούν με φυσικό ή τεχνητό τρόπο, αφετέρου δε αυξάνοντας δραστικά την αξιοποίηση των κυκλικών υλικών (Σχέδιο Δράσης Ευρωπαϊκής Επιτροπής 2020).

Για τους λόγους αυτούς, η τελευταία δεκαετία χαρακτηρίζεται από εκτενείς έρευνες και τεχνολογικά επιτεύγματα, όσον αφορά στην παραγωγή νερού και στις διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, με μειωμένο ενεργειακό κόστος και

περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Korenak et al., 2017). Το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας ενεργού ιλύος εστιάζει κυρίως στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και όχι τόσο στην ανάκτηση νερού, ενέργειας και θρεπτικών ουσιών από το εισερχόμενο ρεύμα αστικών υγρών αποβλήτων (Ansari et al., 2017). Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ευρέως η τεχνολογία των μεμβρανών για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων και του νερού. Οι μεμβράνες ως τεχνολογία είναι εύχρηστες ως προς τη χρήση τους, παράγοντας υψηλής ποιότητας νερό για ανθρώπινη και βιομηχανική χρήση, ενώ μπορούν να διαχωρίσουν ή να συμπυκνώσουν τα θρεπτικά συστατικά που περιέχονται στα λύματα για μετέπειτα επεξεργασία με μειωμένο ενεργειακό κόστος. Παρόλα αυτά, διεργασίες μεμβρανών, όπως είναι η αντίστροφη ώσμωση και η νανοδιήθηση, αυξάνουν σημαντικά το κόστος της διεργασίας, λόγω της απαίτησης για εφαρμογή εξωτερικής υδραυλικής πίεσης. Αντίθετα, η φυσική ώσμωση (Forward osmosis-FO) είναι μια διεργασία μεμβρανών κατά την οποία τα μόρια του νερού διέρχονται μέσω μίας επιλεκτικής μεμβράνης, από ένα διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης προς ένα διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης, με ωθούσα δύναμη τη διαφορά της οσμωτικής πίεσης μεταξύ των διαλυμάτων. Η φυσική ώσμωση, λόγω απουσίας εξωτερικής υδραυλικής πίεσης χαρακτηρίζεται από αρκετά πλεονεκτήματα, έναντι των άλλων οσμωτικών διεργασιών, όπως για παράδειγμα α) το μειωμένο λειτουργικό κόστος και το κόστος του εξοπλισμού, εφόσον δεν απαιτείται εφαρμογή εξωτερικής πίεσης, β) η επίτευξη υψηλών ροών νερού λόγω μειωμένων επικαθήσεων και απόρριψης μεγάλου εύρους ρυπογόνων ουσιών, ενώ γ) χαρακτηρίζεται από μειωμένη τάση έμφραξης (Xue et al., 2015).

Σε μια προσπάθεια για αντικατάσταση των υφιστάμενων μεθόδων επεξεργασίας, με στόχο την ταυτόχρονη ανάκτηση θρεπτικών, έχουν αναπτυχθεί διατάξεις αντιδραστήρων με ενσωματωμένα συστήματα φυσικής ώσμωσης, τα οποία χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες α) αερόβιος οσμωτικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών (Ae-OMBR), β) αναερόβιος οσμωτικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών (An-OMBR) και γ) συνδυαστικό σύστημα προ-συμπύκνωσης ρεύματος τροφοδοσίας για μετέπειτα αναερόβια επεξεργασία (Ansari et al., 2017). Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνάται η ικανότητα συμπύκνωσης ενός συστήματος φυσικής ώσμωσης εργαστηριακής κλίμακας με χρήση διαφορετικών υπερτονικών και υποτονικών διαλυμάτων, βασισόμενη στην 3^η κατηγορία διάταξης που προαναφέρθηκε, εστιάζοντας στο πρώτο στάδιο επεξεργασίας, αυτό της προ-συμπύκνωσης.

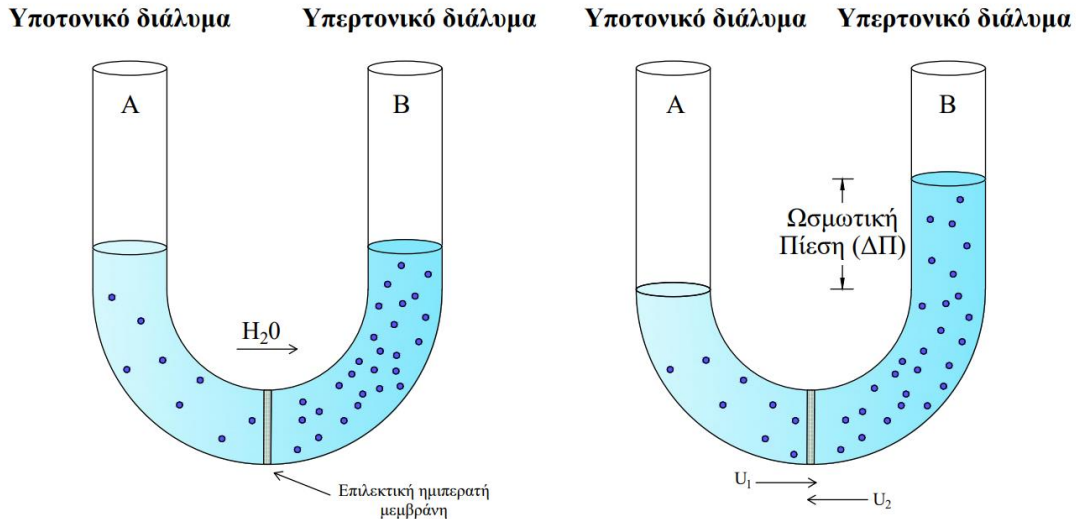
Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της ικανότητας συμπίκνωσης των υγρών αποβλήτων με τη χρήση της φυσικής ώσμωσης υπό την εφαρμογή διαφορετικών λειτουργικών παραμέτρων (διαφορετικών υποτονικών και υπερτονικών διαλυμάτων, διαφορετικού είδους μεμβράνης και χρόνου παραμονής). Πιο συγκεκριμένα, η εργασία αποτελείται συνολικά από 6 κεφάλαια. Με εξαίρεση το 1^ο εισαγωγικό κεφάλαιο, η διάρθρωσή της είναι η εξής :

- Το 2^ο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, όπου αναλύονται οι ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών και οι εξισώσεις που τις διέπουν με επίκεντρο τη φυσική ώσμωση. Επιπλέον, γίνεται αναφορά στις εφαρμογές της, στις ιδιότητες των μεμβρανών φυσικής ώσμωσης, στους περιορισμούς κατά την εφαρμογή της και τέλος αναλύονται τα υπερτονικά διαλύματα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, κυρίως για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.
- Στο 3^ο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διάταξη του συστήματος φυσικής ώσμωσης εργαστηριακής κλίμακας που χρησιμοποιήθηκε και αναλύεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε.
- Στο 4^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής διερεύνησης.
- Στο 5^ο κεφάλαιο αποτυπώνονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διεργασία συμπίκνωσης μέσω φυσικής ώσμωσης.

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1 Ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών

Η **ώσμωση** είναι ένα φυσικό φαινόμενο, οι συνέπειες του οποίου έχουν ευεργετήσει σε μεγάλο βαθμό την ανθρωπότητα. Οι πρώτοι πολιτισμοί διαπίστωσαν ότι μπορούν να συντηρήσουν για μεγάλο διάστημα την τροφή τους λόγω του αλατιού, ενώ σε συνθήκες υψηλής αλατότητας, τα περισσότερα βακτήρια, μύκητες και παθογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να αφυδατωθούν, έχοντας ως αποτέλεσμα τη λύση των κυττάρων τους, ή να παραμείνουν αδρανείς, λόγω του φαινομένου της ώσμωσης. Συμβατικά, η ώσμωση ορίζεται ως η καθαρή μεταφορά του νερού, διαμέσου μιας επιλεκτικής ημιπερατής μεμβράνης, με κινητήρια δύναμη τη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης κατά μήκος της εν λόγω μεμβράνης (Cath et al., 2006). Μία επιλεκτική, ημιπερατή μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση των μορίων του διαλύτη, ενώ ταυτόχρονα απορρίπτει και συγκρατεί τα μόρια των διαλυμένων ουσιών ή των ιόντων ενός διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το Σχήμα 2.1, τα μόρια του διαλύτη, από τη μία πλευρά της μεμβράνης κατευθύνονται με μεγαλύτερη ταχύτητα (u_1) προς την άλλη πλευρά, με στόχο της εξίσωσης των συγκεντρώσεων αμφοτέρων των πλευρών της ημιπερατής μεμβράνης. Αποτέλεσμα της ώσμωσης είναι να αυξάνεται ο όγκος του διαλύματος στη μία πλευρά της μεμβράνης (Σχήμα 2.1, Πλευρά Β). Με την άνοδο της στάθμης του υγρού, αυξάνεται η υδροστατική πίεση (ΔP) και έτσι αυξάνεται η ταχύτητα μετακίνησης των μορίων του διαλύματος υψηλότερης συγκέντρωσης (u_2) προς το διάλυμα χαμηλότερης συγκέντρωσης. Για ορισμένη τιμή υδροστατικής πίεσης, οι ταχύτητες μετακίνησης των μορίων νερού, προς και από το διαλύτη εξισώνονται ($u_1=u_2$) και επέρχεται η **ωσμωτική ισορροπία**, με αποτέλεσμα να σταματά το φαινόμενο της ώσμωσης. Η διαφορά της συγκέντρωσης στις δύο πλευρές της μεμβράνης οδηγεί σε διαφορά στην **ωσμωτική πίεση (Π)**, όπου λειτουργεί ως κινητήριος δύναμη των ωσμωτικών διεργασιών. Πιο συγκεκριμένα, η ωσμωτική πίεση ορίζεται ως η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να αποτραπεί το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος. Τέλος, να σημειωθεί ότι η ωσμωτική πίεση αποτελεί μια προσθετική ιδιότητα ενός διαλύματος. Εξαρτάται, δηλαδή, από την ποσότητα (mole) της διαλυμένης ουσίας σε ορισμένο όγκο διαλύματος και όχι από τη φύση αυτού (Borg, 2003).



Σχήμα 2.1 Ωσμωση μεταξύ διαλύματος και διαλύτη

2.1.1 Φυσική ώσμωση

Η **φυσική ώσμωση** (Forward Osmosis - FO) είναι ένα φυσικό φαινόμενο και περιγράφεται από τον ορισμό της ώσμωσης, δηλαδή ο διαλύτης ρέει μέσω μίας επιλεκτικής, ημιπερατής μεμβράνης, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται διαχωρισμός του διαλύτη από τη διαλυμένη ουσία. Κατά την FO, εφαρμόζεται χαμηλή ή καθόλου υδροστατική πίεση ($\Delta P \approx 0$), με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση του ρεύματος τροφοδοσίας ή **υποτονικό διάλυμα** (feed solution- FS), ενώ ταυτόχρονα αραιώνεται το υψηλής συγκέντρωσης **υπερτονικό διάλυμα** (draw solution- DS), από την άλλη πλευρά της μεμβράνης (Cath et al., 2006). Αυτό συμβαίνει καθώς η φυσική ροή του νερού σε ένα σύστημα FO πραγματοποιείται από το διάλυμα υψηλού υδατικού δυναμικού μικρότερης συγκέντρωσης (FS), σε διάλυμα χαμηλού υδατικού δυναμικού μεγαλύτερης συγκέντρωσης (DS), με σκοπό την εξισορρόπηση της διαφοράς των οσμωτικών πιέσεων (Korenak et al., 2017). Η διέλευση των μορίων του διαλύτη οφείλεται καθαρά σε ηλεκτροστατικούς λόγους, ενώ όπως προαναφέρθηκε η διαλυμένη ουσία δεν επιδρά στο φαινόμενο της ώσμωσης. Ουσιαστικά, η μεταφορά του διαλύτη πραγματοποιείται λόγω της μείωσης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, που προκύπτει από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύτη και στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργείται διαφορά στην οσμωτική πίεση, η οποία αποτελεί την κινητήρια δύναμη της διεργασίας, από τη μεταφορά του διαλύτη προς το διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης (Borg, 2003).

Κατά την FO, μέσω της διεπαφής των διαλυμάτων με τη μεμβράνη, ο διαλύτης διαχέεται ταυτόχρονα προς δύο κατευθύνσεις: από το υποτονικό στο υπερτονικό και ταυτόχρονα από το υπερτονικό στο υποτονικό. Η αντίστροφη διάχυση (reverse permeation) των διαλυμάτων από το υπερτονικό στο υποτονικό διάλυμα, μειώνει τη διαφορά ωσμωτικής πίεσης και συνεκδοχικά μειώνει τη μεταφορά του νερού. Σε συστήματα FO, το φαινόμενο αυτό μπορεί να αυξήσει δραματικά το κόστος καθώς και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Η φυσική ώσμωση τα τελευταία χρόνια βρίσκει εφαρμογή στην επεξεργασία υδάτων αλλά και ρευμάτων υγρών αποβλήτων, όπου θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενη ενότητα (Cath et al., 2006).

2.1.1.1 Πλεονεκτήματα διεργασιών φυσικής ώσμωσης

Από την υπάρχουσα, διαθέσιμη βιβλιογραφία των ετών 2004-2014 για τη φυσική ώσμωση, περίπου το 7% αυτής αναφερόταν στην επεξεργασία σύνθετης ποιότητας υδάτων (Lutchmiah et al., 2014a). Ήδη από το 2009, ο αριθμός των δημοσιεύσεων έχει αρχίσει να αυξάνεται ραγδαία, με περίπου 250 δημοσιεύσεις για τα έτη 2016-2019, στη γνωστή διαδικτυακή βάση δεδομένων Scopus (Ang et al., 2019). Συνεπώς, το προαναφερθέν ποσοστό πλέον έχει αυξηθεί, λόγω της εφαρμογής της φυσικής ώσμωσης στην επεξεργασία σύνθετων ρευμάτων υγρών αποβλήτων, ενώ τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τη διεργασία FO, έναντι των υφιστάμενων τεχνολογιών επεξεργασίας μεμβρανών, αποτελούν σημαντικό κίνητρο. Πιο συγκεκριμένα,

- i. Κατά την FO απομακρύνονται σωματίδια και αναδυόμενες ουσίες, καταγράφονται υψηλές απορρίψεις αλάτων, ενώ σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας μέσω χρήση μεμβρανών, απομακρύνονται αποτελεσματικά τα ολικά διαλυμένα στερεά (Total Dissolved Solids - TDS) από σύνθετα διαλύματα λόγω της μέσης ακτίνας των πόρων των μεμβρανών της τάξης των 0,25-0,37 nm.
- ii. Λόγω της απουσίας υψηλών υδραυλικών πιέσεων, δεν απαιτείται παροχή μεγάλων ποσών ενέργειας για τη διεργασία και κατασκευαστικά υλικά υψηλής αντοχής των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε αυτή. Τα συστήματα FO, που δεν είναι σχεδιασμένα για ανάκτηση ουσιών, είναι ενεργειακά πιο αποδοτικά από τα συστήματα αντίστροφης ώσμωσης, με δυνατότητα εφαρμογής σε περιοχές όπου η πρόσβαση σε ηλεκτρικό ρεύμα είναι

- περιορισμένη και σε περιοχές όπου πλήττονται από λειψυδρία (Chekli et al., 2017).
- iii. Για την επεξεργασία σύνθετων διαλυμάτων τροφοδοσίας δεν είναι απαραίτητη η προεπεξεργασία, αν και σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από την απόδοση και το σχεδιασμό του εκάστοτε τύπου μεμβρανών.
 - iv. Η FO μπορεί να χαρακτηριστεί ως λειτουργικά άρτια διεργασία, από άποψη αντοχής, αξιοπιστίας και απόδοσης όσον αφορά στην ποιότητα της εξόδου του εκάστοτε εισερχόμενου ρεύματος προς επεξεργασία.
 - v. Η FO αποτελεί μία ευέλικτη και εφαρμόσιμη τεχνολογία λόγω: α) της δυνατότητας αναγωγής του συστήματος μεμβρανών, β) της μειωμένης τάσης έμφραξης σε σύγκριση με άλλες διεργασίες μεμβρανών ενώ ακόμα γ) μπορεί να παρακαμφθεί ο χημικός καθαρισμός για την αποκατάσταση της επιφάνειας των μεμβρανών, καθώς επαρκεί και ο απλός καθαρισμός με νερό (Lutchmiah et al., 2011).
 - vi. Η FO μπορεί να εφαρμοστεί για τη συμύκνωση των διαλυμάτων τροφοδοσίας, αυξάνοντας το οργανικό φορτίο υποβοηθώντας τις αναερόβιες διεργασίες και οδηγώντας σε μεγαλύτερη παραγωγή βιοαερίου στη μετέπειτα αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων, ενώ είναι πιο απλή, πιο οικολογική και πιο αποδοτική μέθοδος συγκριτικά με τις παραδοσιακές μεθόδους συμύκνωσης (Chung et al., 2012).
 - vii. Ρεύματα υψηλής αλατότητας > 83 bar είναι διαχειρίσιμα κατά την FO, σε αντίθεση με άλλες διεργασίες μεμβρανών (Lutchmiah et al., 2014a).

2.1.1.2 Μειονεκτήματα διεργασιών φυσικής ώσμωσης

Τα μειονεκτήματα της φυσικής ώσμωσης αφορούν το στάδιο της ανάκτησης σε κλειστά συστήματα, τις χαμηλές ροές διήθησης νερού καθώς και την αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας (Hancock και Cath, 2009). Το τελευταίο αναφερθέν μειονέκτημα αυξάνει το λειτουργικό κόστος, ενώ μειώνει την κινητήρια δύναμη της διεργασίας (Lutchmiah et al., 2014a). Επίσης, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το τελικό προϊόν από τη διεργασία της φυσικής ώσμωσης δεν είναι καθαρό νερό, συγκριτικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας εξυγίανσης υδάτων, αλλά ένα αραιωμένο υπερτονικό διάλυμα. Για το λόγο αυτό, συχνά απαιτείται ο συνδυασμός με κάποιο άλλο σύστημα επεξεργασίας, όπως για παράδειγμα η αντίστροφη ώσμωση. Συνεπώς, η φυσική ώσμωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία χαμηλού κόστους διεργασία, μόνο

σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχει η ανάγκη αναγέννησης του υπερτονικού διαλύματος (Mohammadifakhr et al., 2020). Επιπλέον, η πιθανή ανάγκη για προεπεξεργασία των λυμάτων μπορεί επίσης να αποτελέσει μειονέκτημα για τη διεργασία, γεγονός όμως που δεν αποτελεί μειονέκτημα μόνο για την FO. Ακόμα, η μερική απόρριψη των ιχών οργανικών ρύπων (Traces of Organic Contaminants - TrOCs) εξακολουθεί να είναι ένα ζήτημα, αλλά εξαρτάται από το εκάστοτε σύστημα ανάκτησης. Τέλος, τα αλατούχα διαλύματα και στις δύο πλευρές της μεμβράνης μπορεί να επιδεινώσουν το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης (CP), που θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα (Lutchmiah et al., 2014a, Ansari et al., 2017).

2.1.2 Αντίστροφη ώσμωση

Εκτός από τη διεργασία της φυσικής ώσμωσης, υπάρχουν και άλλες ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών στις οποίες αξίζει να γίνει μία αναφορά. Αρχικά, η διεργασία της **αντίστροφης ώσμωσης** (Reverse Osmosis- RO) είναι η πιο διαδεδομένη από τις υπάρχουσες διεργασίες μεμβρανών εδώ και μισό αιώνα. Ωστόσο, η εκτεταμένη εμπορική της χρήση άρχισε τη δεκαετία του '60, όταν σχεδιάστηκαν οι πλέον κατάλληλες μεμβράνες για τη συγκεκριμένη διεργασία (Sourirajan et al., 1970; Korenak et al., 2017). Κατά την RO πραγματοποιείται η αντίθετη διεργασία από την FO. Πιο συγκεκριμένα, ασκείται εξωτερική πίεση ($P_{ΕΞ}$), μεγαλύτερη από τη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης των διαλυμάτων (δηλαδή $P_{ΕΞ} > \Delta\Pi$), η μεταφορά του διαλύτη πραγματοποιείται αντίστροφα από την καθορισμένη φυσική ροή, με αποτέλεσμα τα μόρια του διαλύτη να εξέρχονται από το υπερτονικό διάλυμα προς το υποτονικό διάλυμα διαμέσου της μεμβράνης. Η διεργασία RO συχνά χρησιμοποιείται στην ανάκτηση πόσιμου νερού από θαλασσινές ή υφάλμυρες πηγές υδροληψίας (Korenak et al., 2017). Ωστόσο, η διεργασία RO χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα υψηλή ενεργειακή κατανάλωση λόγω της λειτουργίας της αντλίας υψηλής πίεσεως. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η τυπική ενέργεια που απαιτείται για τη διαχείριση 1 m³ θαλασσινού νερού με την εφαρμογή της τεχνολογίας της RO είναι ίση με 3,37 KWh (Altaee et al., 2017). Τέλος, κατά την επεξεργασία του θαλασσινού ή υφάλμυρου νερού παράγεται ένα ρεύμα συμπυκνωμένης άλμης, το οποίο συνήθως διοχετεύεται χωρίς περαιτέρω επεξεργασία στη θάλασσα και αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό ζήτημα για τη βιωσιμότητα τα θαλάσσια πανίδα και χλωρίδα, ιδιαίτερα σε περιοχές όπου είναι εγκατεστημένες μεγάλες μονάδες αφαλάτωσης (Ge et al., 2013).

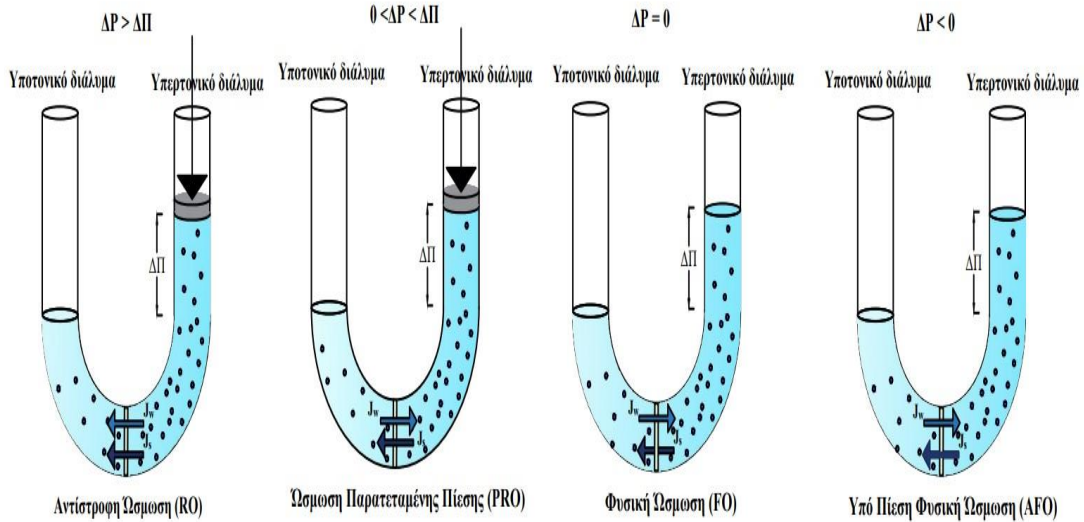
2.1.3 Ωσμωση Παρατεταμένης Πίεσης

Μία ακόμη διεργασία μεμβρανών είναι η **ώσμωση παρατεταμένης πίεσης** (Pressure Retarded Osmosis -PRO), η οποία πραγματοποιείται λόγω εφαρμογής υδραυλικής πίεσης στο υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα. Κατά την PRO, παρά την εφαρμογή υδραυλικής πίεσης, η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης παραμένει υψηλή. Η PRO μπορεί να θεωρηθεί ως μία ενδιάμεση διεργασία μεταξύ των διεργασιών FO και RO, καθώς ασκείται υδραυλική πίεση αντίθετα της κλίσης της ωσμωτικής πίεσης, όπως στην RO. Ωστόσο η ροή του νερού κατευθύνεται προς το διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης, όπως στην FO (Cath et al., 2006). Η πιο κλασσική εφαρμογή της PRO είναι για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται συμπυκνώνοντας αραιωμένα διαλύματα θαλασσινού νερού μέσω υδροστροβίλων ή ηλεκτροπαραγωγών ζευγών (Korenak et al., 2017).

2.1.4 Υπό Πίεση Φυσική Ωσμωση

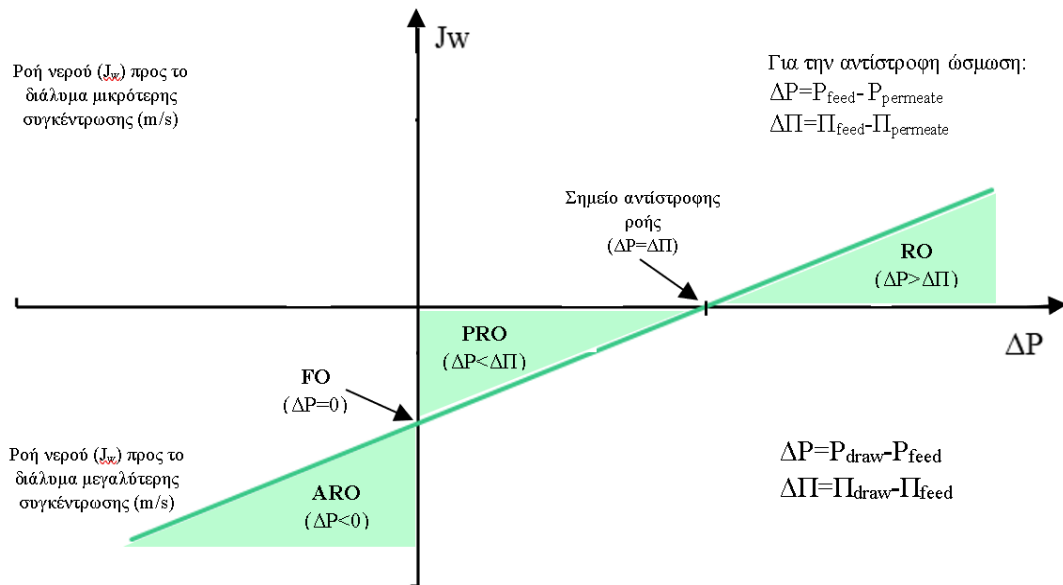
Τελευταία αναφορά γίνεται στην **υπό πίεση φυσική ώσμωση** (Pressure-Assisted Forward Osmosis – AFO), κατά την οποία, η πίεση ασκείται στην πλευρά του υποτονικού διαλύματος για περαιτέρω ενίσχυση της απόδοσης της FO, με στόχο την αύξηση της ροής του διαλύτη, μέσω της ημιπερατής μεμβράνης. Τα συστήματα AFO διαφοροποιούνται από τα συμβατικά συστήματα FO, λόγω της επιπρόσθετης αντλίας πίεσεως μεσαίου μεγέθους που διαθέτουν. Έτσι, το σύστημα εκμεταλλεύεται το πλεονέκτημα της επιπρόσθετης υδραυλικής πίεσης. Ως αποτέλεσμα, το νερό μεταφέρεται μέσω και των δύο μηχανισμών, αυτόν της υδραυλικής πίεσης (μηχανισμός της αντίστροφης ώσμωσης) και της ωσμωτικής πίεσης (μηχανισμός της ώσμωσης) (Korenak et al. 2017).

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζεται η κατεύθυνση της ροής διήθησης του διαλύτη (J_w) και η ροή της διαλυμένης ουσίας (J_s) κατά την RO, την PRO, FO και την υπό πίεση AFO αντίστοιχα. Όπου $\Delta\Pi$ είναι η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης μεταξύ υπερτονικού και υποτονικού διαλύματος και ΔP η εφαρμοζόμενη υδραυλική πίεση.



Σχήμα 2.2 Ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών (Korenak et al. 2017)

Ακόμα, στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η σχέση μεταξύ της ροής διήθησης του νερού (J_w) και της εφαρμοζόμενης υδραυλικής πίεσης (ΔP).



Σχήμα 2.3 Σχέση μεταξύ της ροής διήθησης του νερού και της εφαρμοζόμενης πίεσης στην RO, PRO, FO και AFO (Korenak et al., 2017)

2.2 Εφαρμογές Φυσικής Ωσμωσης

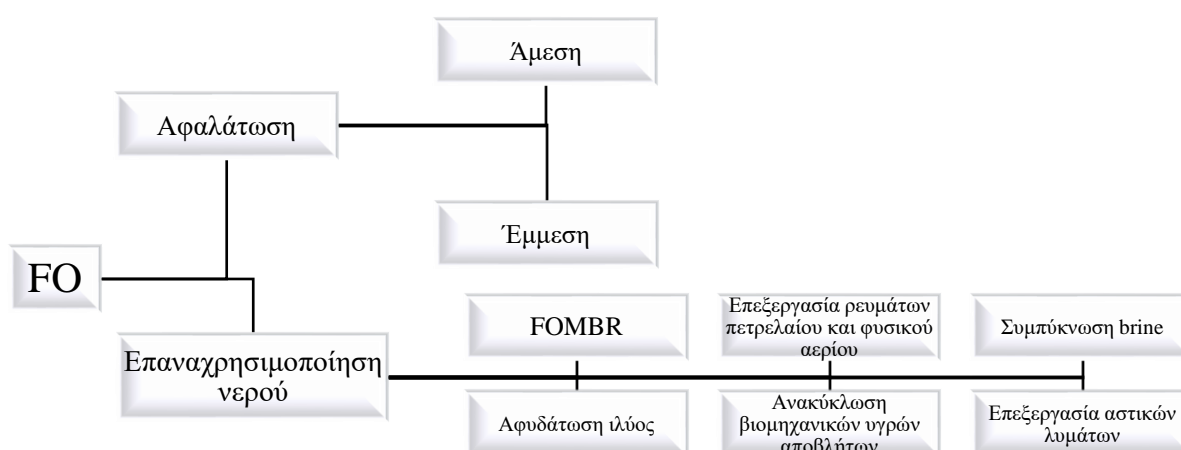
2.2.1 Γενικά

Η αδιάλειπτη μείωση των πηγών υδροληψίας πόσιμου νερού και η περιβαλλοντική ρύπανση έχει κατευθύνει την επιστημονική κοινότητα στην ανεύρεση εναλλακτικών λύσεων για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών. Πλέον, η ανάκτηση νερού, ενέργειας και θρεπτικών συστατικών από τα υγρά απόβλητα παρουσιάζεται ως μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση. Ήδη μέσω της μικροδιήθησης (Microfiltration MF), υπερδιήθησης (Ultrafiltration UF), νανοδιήθησης (Nanofiltration NF) και της αντίστροφης ώσμωσης (RO) δίνεται η δυνατότητα να παραχθεί νερό υψηλής ποιότητας, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άμεση ή έμμεση κατανάλωση (Lutchmiah et al., 2014a).

Ωστόσο, παρά τη διαθεσιμότητα περισσότερων από 1000 δημοσιεύσεων για τη φυσική ώσμωση ήδη από το 18^ο αιώνα (Alsvik and Hägg, 2013), η έρευνα σε αυτόν τον τομέα έχει αυξηθεί σημαντικά από το 2005. Το αυξανόμενο ενδιαφέρον προκλήθηκε από την εμπορευματοποίηση μεμβρανών ειδικά σχεδιασμένων για διεργασίες FO. Η πρόσφατη ολοκλήρωση και λειτουργία της πρώτης εμπορικής εγκατάστασης αφαλάτωσης με μεμβράνες FO (200 m³/d) στο Ομάν το 2012, κατέστησε τη φυσική ώσμωση πιο δελεαστική ως αντικείμενο έρευνας (Lutchmiah et al., 2014a). Πλέον, στη διαθέσιμη βιβλιογραφία για τη φυσική ώσμωση αναφέρονται εφαρμογές της που έχουν σχεδιαστεί και προσαρμοστεί για την επεξεργασία σύνθετων ρευμάτων τροφοδοσίας. Πιο συγκεκριμένα η FO έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία i) βιομηχανικών υγρών αποβλήτων που προκύπτουν από μονάδες κλωστοϋφαντουργίας, μονάδες εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου, ii) στραγγιδίων που προκύπτουν από τους υγειονομικούς χώρους ταφής των αποβλήτων, iii) αστικών λυμάτων διαφορετικών σταδίων που λαμβάνουν χώρα σε μια ΕΕΛ όπως πρωτοβάθμια, δευτεροβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων αλλά και για την επεξεργασία των στραγγιδίων αφυδάτωσης που προκύπτει από τα έργα διαχείρισης της ιλύος, iv) συνθετικών λυμάτων ακόμα και πυρηνικών (Zhao et al., 2012; Lutchmiah et al., 2014a). Επιπρόσθετα, το εύρος των εφαρμογών της φυσικής ώσμωσης εκτείνεται πέρα από την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, σε πιλοτική αλλά και πλήρη κλίμακα, με συνδυασμό συστημάτων επεξεργασίας και μη (Francis et al, 2020). Συνοπτικά, μπορούν να αναφερθούν οι βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, η ανάκτηση υδάτινων πόρων μέσω αφαλάτωσης θαλάσσιου ή υφάλμυρου νερού και η άμεση επαναχρησιμοποίηση

λυμάτων για πόση σε προηγμένα συστήματα διαστημικών αποστολών (Cath et al., 2006; Lutchmiah et al., 2014a).

Στην παρούσα ενότητα, με στόχο την επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων και την ανάκτηση πόρων από αυτά, θα γίνει αναφορά στις συνήθεις πρακτικές για την άντληση των πόρων αυτών από τα αστικά υγρά απόβλητα, ενώ στη συνέχεια θα αναφερθούν συστήματα διατάξεων φυσικής ώσμωσης που αποσκοπούν σε δευτερογενή χρήση των πόρων αυτών, έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία.



Σχήμα 2.4 Εφαρμογές φυσικής ώσμωσης (Eyvaz et al., 2018)

2.2.2 Μέθοδοι ανάκτησης πόρων από υγρά απόβλητα

Οι μονάδες επεξεργασίας αστικών υγρών αποβλήτων καταναλώνουν μεγάλα ποσά ενέργειας και αναλώσιμων προκειμένου η ποιότητα της εξόδου να είναι εντός των νομοθετικών ορίων. Στην περίπτωση της Ευρωπαϊκής Ένωσης αυτά τα όρια τίθενται από την Οδηγία 91/271/ΕΟΚ «για την επεξεργασία και διάθεση αστικών λυμάτων», όπως αυτή τροποποιήθηκε με την Οδηγία 98/15/ΕΕ. Στην Ελλάδα η εν λόγω οδηγία έχει ενσωματωθεί στο εθνικό δίκαιο με την Κ.Υ.Α. 5673/400/1997 (Φ.Ε.Κ. 192Β/14-3-1997) με τίτλο «Μέτρα και Όροι για την επεξεργασία των Αστικών Λυμάτων». Ταυτόχρονα, στα υγρά αστικά απόβλητα εμπεριέχονται πόροι, οι οποίοι μετά από κατάλληλη επεξεργασία και εφαρμογή των κατάλληλων μεθόδων μπορούν να ανακτηθούν. Οι διαθέσιμες μέθοδοι με στόχο την ανάκτηση πόρων από ρεύματα αστικών υγρών αποβλήτων κατηγοριοποιούνται σε 3 προσεγγίσεις: επιτόπια παραγωγή

ενέργειας, ανάκτηση θρεπτικών ουσιών και επαναχρησιμοποίηση ύδατος (Mo και Zhang, 2013).

2.2.2.1 Ανάκτηση ενέργειας

Πιο συγκεκριμένα, η επιτόπια παραγωγή ενέργειας εκμεταλλεύεται το εισερχόμενο οργανικό φορτίο και την κινητική ενέργεια των αστικών λυμάτων, με σκοπό την παραγωγή -κυρίως ηλεκτρικής- ενέργειας, αλλά συναντάται και υπό μορφές θερμότητας ή καυσίμων. Η παραγόμενη ενέργεια χρησιμοποιείται άμεσα στην ίδια την εγκατάσταση επεξεργασίας. Συνεπώς, μπορεί να μειωθεί το κόστος των ενεργειακών απαιτήσεων αλλά ταυτόχρονα απομακρύνονται επικίνδυνοι ρύποι, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα της τελικής εξόδου. Συνοπτικά, οι μέθοδοι που περιλαμβάνονται σε αυτή την προσέγγιση είναι:

- Ο συνδυασμός συστημάτων θερμότητας και ισχύος, όπου χρησιμοποιούν το παραγόμενο βιοαέριο που προκύπτει από την αναερόβια χώνευση που λαμβάνει χώρα στη γραμμή επεξεργασίας της ιλύος στις ΕΕΛ. Ωστόσο, απαιτείται μεγάλη παραγωγή βιοαερίου για την εφαρμογή τέτοιων συστημάτων, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή τους σε μικρές εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Ακόμα, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το υψηλό κόστος κεφαλαίου.
- Η αποτέφρωση των βιοστερεών, κατά την οποία όχι μόνο απελευθερώνεται ενέργεια αλλά μειώνεται στο ελάχιστο ο όγκος των αποβλήτων, μειώνοντας έτσι το κόστος διάθεσής τους. Ωστόσο, κατά την καύση τους απελευθερώνονται ρύποι επιβαρύνοντας το φαινόμενο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Τέλος, πρόκειται για μία κοστοβόρα επένδυση, κατά την οποία καταναλώνεται επιπλέον ενέργεια για την αφυδάτωση των βιοστερεών.
- Η υδροηλεκτρική εκμετάλλευση της παροχής εξόδου. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί τουρμπίνες μέσω των οποίων παράγεται ενέργεια. Ταυτόχρονα, αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου των αποβλήτων. Ο κύριος περιορισμός αυτής της εφαρμογής είναι η εξασφάλιση της απαραίτητης κινητικής ενέργειας του εξερχόμενου ρεύματος.
- Οι αντλίες θερμότητας, μέσω των οποίων ανακτάται η ενέργεια των λυμάτων υπό μορφή θερμότητας και χρησιμοποιείται για θέρμανση ή ψύξη άλλων εγκαταστάσεων, με χαμηλό κόστος συντήρησης και λειτουργίας. Ωστόσο, η εφαρμογή τους δεν ενδείκνυται για τη θέρμανση ή την ψύξη εγκαταστάσεων σε μεγάλη απόσταση.

- Τα βιοηλεκτροχημικά συστήματα, τα οποία χρησιμοποιούν βιοκαταλύτες για αντιδράσεις οξειδωσης και/ή αναγωγής των επιθυμητών προϊόντων. Περιλαμβάνουν συστήματα μικροβιακών κυψελών καυσίμου (microbial fuel cell - MFC) και κυψελών μικροβιακής ηλεκτρόλυσης (microbial electrolysis cell - MEC), τα οποία μπορούν και μετατρέπουν τη βιοχημική ενέργεια σε ηλεκτρική. Επιπλέον, μέσω των συστημάτων MFC μειώνεται η παραγόμενη ποσότητα περίσσειας ιλύος κατά 20%, συγκριτικά με ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων, μειώνοντας κατά συνέπεια το κόστος επεξεργασίας της ιλύος. Ωστόσο, η εφαρμογή τέτοιων συστημάτων έχει πραγματοποιηθεί μόνο σε πιλοτική κλίμακα, καθώς η απώλεια ενέργειας κατά τη μετατροπή από βιοχημική σε ηλεκτρική, η χαμηλή οργανική φόρτιση και το υψηλό κόστος κεφαλαίου είναι περιοριστικοί παράγοντες για την αναγωγή των συστημάτων αυτών σε πλήρη κλίμακα.
- Τα μικροάλγη, όπου μέσω της καλλιέργειας και της συγκομιδής τους μπορεί να παραχθεί ενέργεια. Στο στάδιο της καλλιέργειας απορροφώνται οι οργανικές και οι ανόργανες μορφές του άνθρακα, με αποτέλεσμα να μειώνεται το φορτίο των λυμάτων προς επεξεργασία. Οι κύριοι περιορισμοί της μεθόδου αυτής αφορούν τη μείωση του κόστους της καλλιέργειας των αλγών, τη μείωση των δαπανώμενων ποσών ενέργειας για τη συγκομιδή, την αφυδάτωση και την εκχύλιση των λιπιδίων στα άλγη και τέλος την επιλογή του κατάλληλου είδους αλγών για βελτιστοποίηση της απόδοσης (Mo και Zhang, 2013).

2.2.2.2 Ανάκτηση θρεπτικών

Αντίστοιχα, κατά την ανακύκλωση θρεπτικών γίνεται ανάκτηση των πόρων που μετέπειτα μπορούν να χρησιμοποιούν για την παραγωγή λιπασμάτων και εδαφοβελτιωτικών προϊόντων, αντισταθμίζοντας έτσι το περιβαλλοντικό αποτύπωμα από την παραγωγή λιπασμάτων με χρήση ορυκτών καυσίμων. Συνοπτικά, οι μέθοδοι που περιλαμβάνονται σε αυτή την προσέγγιση είναι:

- Η εδαφική διάθεση των βιοστερεών, που περιλαμβάνει τη διάθεσή τους στην επιφάνεια του εδάφους ή την έγχυσή τους σε αυτό, έπειτα από επεξεργασία (χώνευση, κομποστοποίηση, αποξήρανση). Μέσω αυτής της μεθόδου περιορίζεται η ποσότητα της εισόδου των θρεπτικών σε ένα οικοσύστημα συγκριτικά με τα λιπάσματα ορυκτής προέλευσης. Ωστόσο, οι περιορισμοί της μεθόδου αυτής περιλαμβάνουν θέματα ασφάλειας και υγιεινής, οσμές και κοινωνικές αντιδράσεις.

- Ο διαχωρισμός ούρων από το κύριο ρεύμα των υγρών αποβλήτων για την ανάκτηση θρεπτικών, μειώνοντας ταυτόχρονα το εισερχόμενο φορτίο των λυμάτων στην εκάστοτε εγκατάσταση. Οι περιορισμοί της μεθόδου έγκεινται στις τροποποιήσεις του αποχετευτικού δικτύου σε οικιακό και κοινοτικό επίπεδο.
- Η ελεγχόμενη κρυσταλλοποίηση στρουβίτη, μετά από την εξαγωγή του από τους χωνευτές ιλύος λόγω της μεγάλης συγκέντρωσής της σε φώσφορο, αμμωνία και μαγνήσιο, που ταυτόχρονα αποτελεί μία οικονομικά εφικτή μέθοδο. Ωστόσο, ο ακούσιος σχηματισμός στρουβίτη μπορεί να προκαλέσει διάβρωση και βλάβες του εξοπλισμού, με αποτέλεσμα τη μείωση της ροής και την πλήρη καταστροφή του (Mo και Zhang, 2013).

2.2.2.3 Ανάκτηση νερού

Τέλος, η επαναχρησιμοποίηση των υδατικών πόρων μετά από επεξεργασία παρέχει οικολογικά πλεονεκτήματα, μειώνει τις απαιτήσεις για πόσιμο νερό αυξάνοντας τα αποθέματα νερού. Μέσω της ανάκτησης νερού, η ενέργεια μπορεί έμμεσα να διατηρηθεί, καθώς εξοικονομείται περίπου το ίδιο ποσό ενέργειας που δαπανάται για την επεξεργασία πόσιμου νερού. Συνοπτικά, οι μέθοδοι που περιλαμβάνονται σε αυτή την προσέγγιση είναι:

- Η γεωργική άρδευση, καθώς η επαναχρησιμοποίηση του νερού για την κάλυψη των αρδευτικών αναγκών μειώνει τις αυξημένες απαιτήσεις της εκάστοτε περιοχής. Επιπλέον, τα θρεπτικά που εμπεριέχονται μπορούν να μειώσουν την εφαρμογή λιπασμάτων. Το τελικό προϊόν εξόδου μετά από δευτεροβάθμια επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άρδευση μη βρώσιμων καλλιεργειών, οπωροκαλλιεργειών και αμπελώνων, ενώ αντίστοιχα μετά από τριτοβάθμια επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άρδευση βρώσιμων καλλιεργειών. Ωστόσο, έγκεινται περιορισμοί όσον αφορά στο βαθμό της επεξεργασίας, που μπορεί δυνητικά να επιμολύνει το έδαφος και τις καλλιέργειες. Επιπλέον, οι μεγάλες αγροτικές εκτάσεις αυξάνουν το κόστος κατασκευής του δικτύου διανομής. Τέλος, οι εποχιακές διακυμάνσεις απαιτούν την κατασκευή δεξαμενών αποθήκευσης για την εξασφάλιση της παροχής, γεγονός που επίσης αυξάνει το κατασκευαστικό κόστος.
- Η επαναχρησιμοποίηση στις βιομηχανίες, στις οποίες ήδη δαπανώνται μεγάλες ποσότητες καθαρού νερού. Ήδη σε πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούνται δευτερογενώς επεξεργασμένα αποθέματα ανακτημένου νερού, για ψύξη

αντιδραστήρων και πλήρωσης λεβήτων. Ωστόσο, δυνητικά μπορεί να προκληθεί διάβρωση στον εξοπλισμό, ανάπτυξη βιομάζας και κλιμάκωση ανεπιθύμητων φαινομένων.

- Η αστική επαναχρησιμοποίηση, για κάλυψη αναγκών άρδευσης αλλά και για εμπορικές χρήσεις, όπως για καθαρισμό αυτοκινήτων, πυρασφάλεια, παραγωγή τσιμέντου κ.α. Η χρήση ανακτημένου νερού σε αστικά κέντρα μπορεί να αποκλιμακώσει τη ζήτηση σε νερό ειδικά κατά τις περιόδους αυξημένης ζήτησης. Ωστόσο, η ανθρώπινη έκθεση είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τις δύο προαναφερθείσες χρήσεις. Για το λόγο αυτό πρέπει να τηρείται το επίπεδο της επεξεργασίας, που όμως για κάποιες κοινότητες να μην είναι οικονομικά εφικτό.
- Η έμμεση επαναχρησιμοποίηση για πόση, για αναπλήρωση υπογείων υδάτων, ειδικά σε παραθαλάσσιες περιοχές στις οποίες παρατηρείται καθίζηση του εδάφους και διείσδυση θαλασσινού νερού. Επιπλέον, η αναπλήρωση των υπογείων υδάτων λειτουργεί και ως μέσο αποθήκευσης, καθιστώντας την κατασκευή δεξαμενών μη αναγκαία, στις οποίες παρατηρούνται απώλειες λόγω εξάτμισης, δημιουργία αλγών που μειώνουν την ποιότητα των υδάτων και προκαλούν οσμές. Ωστόσο, οι μεγάλες λεκάνες απορροής και διάθεσης αυξάνουν το κόστος της επεξεργασίας, ενώ συνεχής θα πρέπει να είναι η διασφάλιση της ποιότητας του νερού. Επιπλέον, ενέχεται ο κίνδυνος επιμόλυνσης του υδροφόρου ορίζοντα.

2.2.3 Διατάξεις φυσικής ώσμωσης στην επεξεργασία αστικών λυμάτων

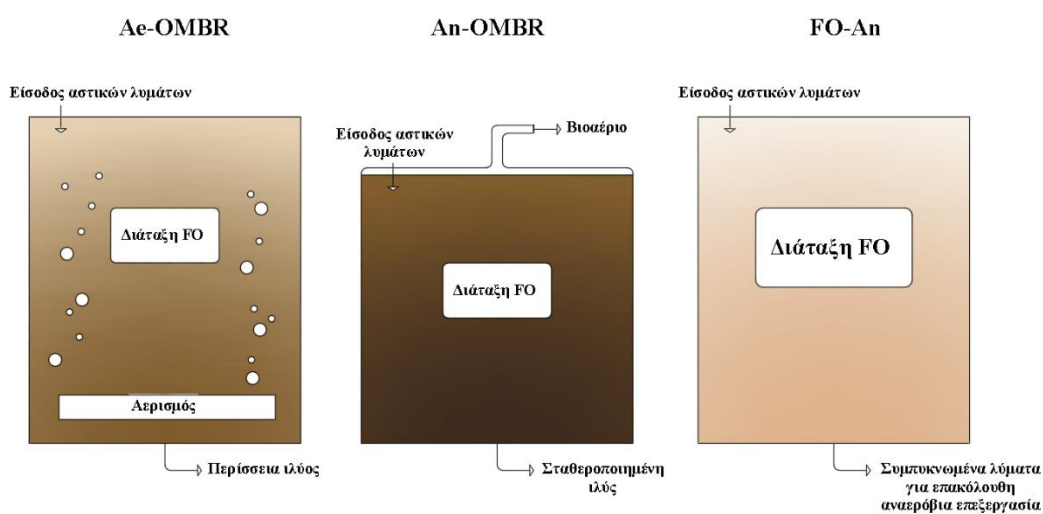
Όπως προαναφέρθηκε, μέσω της φυσικής ώσμωσης, έχουν διευρυνθεί οι εφαρμογές σε πολλούς τομείς, υπό το πρίσμα της ανάκτησης πόρων από τα υγρά απόβλητα.

Το συμβατικό σύστημα επεξεργασίας ενεργού ιλύος, είναι μια πρακτική που εστιάζει κυρίως στην εξυγίανση της τελικής εξόδου της επεξεργασίας, μέσω της βιολογικής απομάκρυνσης οργανικών ρύπων και παθογόνων μικροοργανισμών, χωρίς όμως να ανακτώνται ενέργεια και θρεπτικές ουσίες, μέσω του συστήματος αυτού. Επιπλέον, κατά την επεξεργασία δαπανώνται μεγάλα ποσά ενέργειας που ανέρχονται σε $0,5 \text{ KWh/m}^3$ (Plappally και Lienhard, 2012) για όλη την εγκατάσταση, καθώς πρέπει να καλυφθούν οι ανάγκες αερισμού του βιολογικού αντιδραστήρα και η αφυδάτωση της ιλύος, ενώ ταυτόχρονα παράγεται μεγάλη ποσότητα περίσσειας ιλύος προς διαχείριση. Αντίθετα, κατά την αναερόβια επεξεργασία, οι οργανικές ενώσεις

μετατρέπονται σε βιοαέριο, πλούσιο σε μεθάνιο. Ωστόσο, τα θρεπτικά δεν απομακρύνονται κατά την αναερόβια επεξεργασία (Seghezze et al., 1998), και γι' αυτό το λόγο απαιτείται μετέπειτα κατόντη επεξεργασία για την ανάκτηση φωσφόρου και αζώτου. Συνεπώς, μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας μειώνεται η καταναλισκόμενη ενέργεια, εφόσον δεν υπάρχει η ανάγκη για αερισμό, ταυτόχρονα παράγεται ενέργεια, λόγω της παραγωγής βιοαερίου (Ansari et al., 2017), ενώ ακόμα παράγονται μικρότερες ποσότητες περίσσειας υλός προς διαχείριση, λόγω των αργών ρυθμών ανάπτυξης της αναερόβιας βιομάζας (Seghezze et al., 1998).

Ωστόσο, η μετάβαση από την αερόβια στην αναερόβια επεξεργασία ανεπεξέργαστων λυμάτων ενέχει αρκετούς περιορισμούς. Αρχικά, το οργανικό φορτίο της τυπικής σύστασης αστικών λυμάτων είναι χαμηλό (COD <500 mg/L) (Ansari et al., 2016). Συνεπώς, δεν είναι ικανοποιητική η παραγόμενη ποσότητα βιοαερίου και συνεκδοχικά η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, καθώς απαιτείται COD >1000 mg/L για την ορθή λειτουργία ενός αναερόβιου συστήματος. Επιπλέον, το μεθάνιο που είναι ελαφρώς διαλυτό (22,7 mg/L στους 20°C), με αποτέλεσμα >45% του παραγόμενου μεθανίου να διαφεύγει με τα επεξεργασμένα λύματα. Για το λόγο αυτό, έχουν σχεδιαστεί και αναπτυχθεί διατάξεις μεμβρανών σε συνδυασμό με συστήματα αναερόβιων αντιδραστήρων, έτσι ώστε να αυξάνεται ο χρόνος παραμονής της βιομάζας εντός τους και να βελτιώνεται η ποιότητα της εξόδου. Οι συμβατικοί αναερόβιοι βιοαντιδραστήρες μεμβρανών (Anaerobic Membrane Bioreactors - An-MBRs) χρησιμοποιούν διατάξεις μεμβρανών MF ή UF, υπό χαμηλή πίεση, χωρίς όμως να συγκρατούν ικανοποιητικά τις διαλυμένες οργανικές ενώσεις (Ansari et al., 2017; Singh et al., 2019). Πλέον, καινοτόμες διατάξεις με χρήση μεμβρανών NF, RO, MD και FO έχουν αναπτυχθεί, με τις μεμβράνες FO να ξεχωρίζουν, λόγω της υψηλής ικανότητας διαχωρισμού και της υψηλής αντιστρεψιμότητας της έμφραξης. Ωστόσο, οι Holloway et al. (2015) σε έρευνά τους επισημαίνουν την ανάγκη για ανάπτυξη νέων υλικών κατασκευής μεμβρανών και επιλογή του βέλτιστου υπερτονικού διαλύματος για τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών συνθηκών και αναγωγή αντίστοιχων συστημάτων επεξεργασίας σε μεγάλη κλίμακα.

Ανάλογα με τον τύπο του ρεύματος τροφοδοσίας που έρχεται σε επαφή με τη μεμβράνη FO, οι διατάξεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων που έχουν ενσωματώσει τη φυσική ώσμωση ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες (Σχήμα 2.5) (Ansari et al., 2017). Η πρώτη και πιο κοινή διάταξη είναι ο αερόβιος ωσμωτικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών (Aerobic osmotic membrane bioreactor – Ae-OMBR), όπου το ρεύμα των λυμάτων τροφοδοτείται εντός βιοαντιδραστήρα ενεργού ιλύος. Η δεύτερη διάταξη είναι ο αναερόβιος ωσμωτικός βιοαντιδραστήρας μεμβρανών (Anaerobic osmotic membrane bioreactor – An-OMBR), που αποσκοπεί στην επεξεργασία των αποβλήτων αλλά και στην παραγωγή βιοαερίου. Μέχρι πρότινος, στους συμβατικούς MBRs χρησιμοποιούνταν μεμβράνες MF και UF. Ωστόσο, οι μεμβράνες αυτές δεν συγκρατούν ικανοποιητικά τις διαλυμένες οργανικές ενώσεις και συνεπώς δεν είναι αποδοτικές ως προς την παραγωγή ενέργειας και την παραγωγή υψηλής ποιότητας τελικού προϊόντος (Sun et al., 2016). Και οι 2 διατάξεις μεμβρανών είναι βυθισμένες εντός των αντιδραστήρων, καθώς σε οποιαδήποτε διαρρύθμιση η υψηλή συγκέντρωση στερεών του ανάμεικτου υγρού, θα λειτουργούσε ανασταλτικά στην επεξεργασία. Τέλος, η τρίτη διάταξη είναι παρόμοια με τη λειτουργία του An-OMBR. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι τα λύματα αρχικά προ-συμπυκνώνονται μέσω των μεμβρανών FO και στη συνέχεια επεξεργάζονται αναερόβια στο βιοαντιδραστήρα. Πλεονέκτημα της διάταξης αυτής, είναι ότι η επαφή των μεμβρανών με το συμπυκνωμένο ρεύμα λυμάτων προκαλεί λιγότερη έμφραξη συγκριτικά με το ανάμεικτο υγρό εντός ενός An-OMBR.



Σχήμα 2.5. Σχηματική απεικόνιση διατάξεων FO για επεξεργασία αστικών λυμάτων (Ansari et al., 2017)

Για αυτές τις τρεις προαναφερθείσες διατάξεις, έχει σημειωθεί υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης μεγάλου εύρους ρυπογόνων ουσιών λόγω της μεγάλης συγκράτησης που παρέχουν οι μεμβράνες φυσικής ώσμωσης έναντι των οργανικών ρύπων, των κολλοειδών σωματιδίων και της μικροβιακής ύλης. Ενδεικτικά αξίζει να αναφερθεί ότι με χρήση βυθισμένης μεμβράνης CTA πλάκας-πλαστίου σημειώθηκε 98% απομάκρυνση ολικού οργανικού άνθρακα, 80-90% $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ενώ απομακρύνθηκε πάνω από το 99% ορθοφωσφορικών ριζών σε σύστημα Ae-OMBR εργαστηριακής κλίμακας, με ρεύμα ενεργοποιημένης ιλύος στην τροφοδοσία και χρήση MgCl_2 και NaCl ως υπερτονικά διαλύματα (Qiu και Ting, 2014). Αντίστοιχα, σε εργαστηριακής κλίμακας An-OMBR με μεμβράνη CTA σε θερμοκρασία 25 °C, για την επεξεργασία αστικών συνθετικών λυμάτων με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό, σημειώθηκε απομάκρυνση ίση με 96% για το COD, πάνω από 99% για τον ολικό φώσφορο και 62% για το αμμωνιακό άζωτο (Chen et al., 2014). Τέλος, όσον αφορά στην τρίτη διάταξη που προαναφέρθηκε επίσης με χρήση μεμβράνης CTA σε εργαστηριακή διάταξη για την προ-συμπύκνωση αστικών συνθετικών λυμάτων και μετέπειτα αναερόβια επεξεργασία, σημειώθηκε βαθμός απόρριψης ίσο με 99% για το COD και τις ορθοφωσφορικές ρίζες και 67-68% για το αμμωνιακό άζωτο (Valladares Linares et al., 2013). οι μεμβράνες FO μεμονωμένα, έχουν επιδείξει σχεδόν πλήρη απόρριψη φωσφόρου για δύο λόγους. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της ηλεκτροστατικής απόθησης μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ιόντων φωσφόρου και του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας της μεμβράνης, αλλά και της μεγάλης ακτίνας των ιόντων φωσφόρου, αποτρέπεται η διέλευσή τους διαμέσου της επιλεκτικής μεμβράνης φυσικής ώσμωσης.

Όσον αφορά στην απομάκρυνση αζώτου, ο βαθμός ποικίλει καθώς εξαρτάται από τη μορφή των χημικών ενώσεων που απαντώνται. Οι μεμβράνες FO μεμονωμένα απομακρύνουν την ουδέτερη αμμωνία κατά 80%, συγκριτικά με τα θετικά φορτισμένα ιόντα. Σε ουδέτερο pH, μέσω ενός Ae-OMBR πραγματοποιείται απομάκρυνση αζώτου μέσω των βιολογικών διεργασιών νιτροποίησης και απονιτροποίησης, σε συνδυασμό με τις μεμβράνες φυσικής ώσμωσης. Αντίθετα, στα συστήματα An-OMBR και προ-συμπύκνωσης λυμάτων μέσω φυσικής ώσμωσης με επακόλουθη αναερόβια επεξεργασία, δεν λαμβάνουν χώρα οι προαναφερθείσες αερόβιες βιολογικές διεργασίες και συνεπώς δεν έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν άζωτο. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι στα συστήματα αυτά, η απομάκρυνση αζώτου μπορεί να επιτευχθεί μέσω ανάκτησης στρουβίτη ή με τη μετατροπή της αμμωνίας σε υποξείδιο του αζώτου, για

μετέπειτα ενίσχυση της αναερόβιας διεργασίας παραγωγής βιοαερίου (Ansari et al. 2017).

Όσον αφορά την 3^η διάταξη, και συγκεκριμένα το στάδιο της προ-συμπύκνωσης έχουν διεξαχθεί αρκετές έρευνες σχετικά με το βαθμό συμπύκνωσης που μπορεί να επιτευχθεί και εν συνεχεία να επεξεργαστεί αναερόβια. Μία ιδανική διεργασία προ-συμπύκνωσης ουσιαστικά θα πρέπει να διαχωρίζει τα μόρια του νερού από τις μη υδατικές ενώσεις, έτσι ώστε να παράγεται νερό υψηλής ποιότητας για επαναχρησιμοποίηση και ταυτόχρονα να συμπυκνώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό το ρεύμα για μετέπειτα αναερόβια επεξεργασία. Ως μέθοδοι προ-συμπύκνωσης, σε προηγούμενες έρευνες έχουν προταθεί οι κλίνες διήθησης αμμόφιλτρων, η επίπλευση με διαλυμένο αέρα και η βιοκροκίδωση. Ωστόσο, τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από περιορισμένη ικανότητα συγκράτησης της οργανικής ύλης και απαιτείται επιπρόσθετη επεξεργασία με τεχνολογίες μεμβρανών. Τεχνολογίες μεμβρανών υψηλής απόρριψης, όπως η νανοδιήθηση και η αντίστροφη ώσμωση, μπορούν μεν να προ-συμπυκνώσουν ρεύματα υγρών αποβλήτων, απαιτούν δε προεπεξεργασία των ρευμάτων για την άμβλυνση του φαινομένου της έμφραξης. Η φύση της διεργασίας της φυσικής ώσμωσης, που παρουσιάζει μειωμένη τάση έμφραξης, έχει επιτρέψει λοιπόν, την εφαρμογή της ως μέθοδο προ-συμπύκνωσης. Ενδεικτικά, σε έρευνα των Zhang et al. (2014), για συμπύκνωση ρεύματος αστικών υγρών αποβλήτων μέσω μεμβράνης CTA, με χρήση NaCl 0,5 M ως υπερτονικό διάλυμα, σε ωσμωτική πίεση 29,2 bars, επιτεύχθηκε συντελεστής συμπύκνωσης ίσος με 6, λόγω περιορισμών της εργαστηριακής διάταξης. Ακόμα, σε έρευνα των Gao et al. (2018), επίσης με χρήση μεμβράνης CTA και υπερτονικό διάλυμα NaCl, για τη συμπύκνωση αστικών λυμάτων σημειώθηκε βαθμός συμπύκνωσης COD ίσο με 5,2-6,3, με μέγιστη τιμή συγκέντρωσης 3288,6 mg/L. Αναφέρουν ακόμα ότι το αμμωνιακό άζωτο δεν συμπυκνώθηκε ικανοποιητικά σε αντίθεση με τον ολικό φώσφορο, με συντελεστή συμπύκνωσης 4,5-5,3 και 9,1-9,4, αντίστοιχα (Gao et al., 2018). Ωστόσο, οι περιορισμοί για την εφαρμογή της φυσικής ώσμωσης ως μέθοδο προ-συμπύκνωσης έγκεινται στη συσσώρευση της αλατότητας, καθώς επηρεάζει τις μετέπειτα βιολογικές διεργασίες, ενώ ακόμα το φαινόμενο της έμφραξης παραμένει πρόκληση για τους ερευνητές (Ansari et al., 2016).

2.3 Εξισώσεις περιγραφής ωσμωτικών διεργασιών

2.3.1 Υπολογισμός ωσμωτικής πίεσης

Όπως προαναφέρθηκε, η βάση του διαχωρισμού μέσω μεμβρανών φυσικής ώσμωσης έγκειται στη διαφορά ωσμωτικής πίεσης μεταξύ δύο διαφορετικών διαλυμάτων, που χωρίζονται από μία ημιπερατή μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διέλευση του διαλύτη αλλά όχι της διαλυμένης ουσίας. Συνεπώς, η επιλογή του κατάλληλου υπερτονικού διαλύματος έχει ιδιαίτερη σημασία για την επίτευξη υψηλών ωσμωτικών πιέσεων (Cath et al., 2006).

Για πολύ αραιωμένα διαλύματα, η ωσμωτική πίεση ενός απλού διαλύματος, απουσία ηλεκτρολύτη, περιγράφεται από την εξίσωση του Van't Hoff, η οποία είναι ανάλογη της καταστατικής εξίσωσης των αερίων (Johnson et al., 2018):

$$\Pi = \frac{xR_g T}{V} = MRT$$

Εξίσωση 1

Όπου,

Π : η ωσμωτική πίεση (atm)

V : ο όγκος του διαλύματος (θεωρώντας ότι το διάλυμα είναι επαρκώς αραιωμένο, έτσι ώστε ο όγκος της διαλυμένης ουσίας και του διαλύματος είναι ουσιαστικά ίσοι)

M : η μοριακή συγκέντρωση (mol/L)

R_g : παγκόσμια σταθερά αερίων = $0,082 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ ή $8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

T : η απόλυτη θερμοκρασία (K)

x : το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας

Για ασθενές διάλυμα που περιέχει ισχυρό διστάμενο ηλεκτρολύτη η παραπάνω Εξίσωση 1 είναι η εξής:

$$\Pi = \frac{mxR_g T}{V} = iMR_g T$$

Εξίσωση 2

Όπου,

m : ο αριθμός των ιόντων

x : το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας

i : συντελεστής Van't Hoff, αποτελεί μέτρο της ιοντικής διάστασης, δηλαδή είναι ο αριθμός των ιοντικών ζευγών κάθε μορίου διαλυμένης ουσίας που θα δισταθούν αν η διαλυμένη ουσία ήταν ηλεκτρολύτης

Η ωσμωτική πίεση ενός διαλύματος μπορεί ακόμα να μετρηθεί άμεσα πειραματικά μέσω ωσμωμέτρου με λειτουργία μεμβρανών ή μέσω ωσμωμέτρου με ταπείνωση του σημείου πήξης ή τέλος με μέτρηση της τάσης ατμών του διαλύματος. Οι δύο τελευταίες μέθοδοι χρησιμοποιούνται πιο συχνά, καθώς τα ωσμόμετρα με μεμβράνες χρειάζονται χρόνο για ισοστάθμιση. Παρόλα αυτά, οι προαναφερθείσες μέθοδοι για τη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης διέπονται από αρκετούς περιορισμούς. Τέλος, η ωσμωτική πίεση συχνά υπολογίζεται μέσω ειδικά σχεδιασμένων λογισμικών βάσει των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του εκάστοτε διαλύματος (Johnson et al., 2018).

2.3.2 Υπολογισμός ροής διήθησης του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας

Οι μεμβράνες φυσικής ώσμωσης αποτελούνται από το ενεργό στρώμα (Active Layer – AL) και το στρώμα υποστήριξης (Support Layer -SL). Το ενεργό στρώμα έχει το ρόλο του επιλεκτικού φράγματος μεταφοράς του διαλύτη, καθώς επιτρέπει τη διέλευση των μορίων του διαλύτη και ταυτόχρονα απορρίπτει άλλες διαλυμένες ουσίες που υπάρχουν στο υποτονικό διάλυμα. Οι μεμβράνες φυσικής ώσμωσης θα αναλυθούν εκτενέστερα στην επόμενη ενότητα.

Η ροή διήθησης του νερού (J_w) είναι το αποτέλεσμα της διάχυσης των μορίων του νερού διαμέσου της μεμβράνης. Η ταχύτητα μεταφοράς των μορίων μπορεί να επηρεαστεί από δύο σημαντικούς παράγοντες που είναι το μέγεθος της κινητήριας δύναμης και η επιλεκτικότητα της μεμβράνης FO ως προς τα μόρια του νερού. Η κινητήρια δύναμη της διεργασίας ποσοτικοποιείται από τη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης, ενώ η επιλεκτικότητα της μεμβράνης περιγράφεται από την εγγενή παράμετρο του συντελεστή διαπερατότητας του καθαρού νερού (A). Συνεπώς, η εξίσωση που περιγράφει τη ροή διήθησης του νερού διαμέσου ημιπερατής μεμβράνης λόγω διαφοράς ωσμωτικού δυναμικού υπολογίζεται θεωρητικά από παραλλαγή του νόμου του Darcy (Cath et al., 2006; Achilli et al., 2010):

$$J_w = A * (\sigma\Delta\Pi - \Delta P)$$

Εξίσωση 3

Όπου,

A : συντελεστής διαπερατότητας του καθαρού νερού της μεμβράνης [m/(s*bar)]

σ : συντελεστής ανάκλασης της ικανότητας απόρριψης μιας μεμβράνης. Για μία ιδανική ημιπερατή μεμβράνη $\sigma = 1$

$\Delta\Pi$: η διαφορά ωσμωτικής πίεσης (bar)

ΔP : η εφαρμοζόμενη υδραυλική πίεση (bar)

Αντίστοιχα, η ροή της διαλυμένης ουσίας ή ροή άλατος (J_S) σχετίζεται με τη διάχυση αυτής μέσω της ημιπερατής μεμβράνης λόγω διαφοράς στη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας ανάμεσα στα δύο διαλύματα προς διαχωρισμό. Συνεπώς, η ροή της διαλυμένης ουσίας μέσω ημιπερατών μεμβρανών συχνά περιγράφεται από το νόμο του Fick, που συσχετίζει το συντελεστή διαπερατότητας της διαλυμένης ουσίας και την κλίση της συγκέντρωσης κατά μήκος της μεμβράνης (Abid et al., 2017):

$$J_S = B(C_D - C_F)$$

Εξίσωση 4

Όπου,

B : ο συντελεστής διάχυσης της διαλυμένης ουσίας

C_D, C_F : οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στη διεπιφάνεια της μεμβράνης για το υπερτονικό και το υποτονικό διάλυμα, αντίστοιχα (g/L).

Ένα άλλο σημαντικό μέγεθος για τις ωσμωτικές διεργασίες είναι η ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας (J_{specific}), όπου :

$$J_{\text{specific}} = \frac{J_S}{J_W}$$

Εξίσωση 5

Η παράμετρος αυτή είναι σημαντική κατά την επιλογή μιας μεμβράνης FO, καθώς δίνει μία ένδειξη για την επιλεκτικότητα της μεμβράνης και είναι άμεσα συσχετιζόμενη με την απόδοση της ίδιας της διεργασίας (Akther et al., 2015; Hancock και Cath, 2009). Ακόμα, η τιμή της δεν επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά του πορώδους στρώματος στήριξης και από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο υπερτονικό διάλυμα (Phillip et al., 2010).

Αντίθετα, το στρώμα υποστήριξης των μεμβρανών υπάρχει για να παρέχει μηχανική ενίσχυση στο ενεργό στρώμα της μεμβράνης. Συνεπώς, είναι μεγαλύτερου πάχους, πιο πορώδες και ελικοειδές συγκριτικά με το ενεργό στρώμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να παρατηρείται το ανεπιθύμητο φαινόμενο της μεταφοράς της διαλυμένης ουσίας από το υπερτονικό στο υποτονικό διάλυμα, όπου συνεκδοχικά

οδηγεί σε μειωμένη απόδοση της μεμβράνης. Η ποσοτικοποίηση του φαινομένου αυτού περιγράφεται από τη δομική παράμετρο S των μεμβρανών, που λειτουργεί και αυτή ως δείκτης απόδοσης μίας μεμβράνης. Η εξίσωση υπολογισμού της δομικής παραμέτρου S είναι δίνεται από την Εξίσωση 6 (Kim et al., 2017):

$$S = \frac{t_s \tau}{\mathcal{E}_{\text{eff}}}$$

Εξίσωση 6

Όπου:

t_s : πάχος του στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης (m)

τ : συντελεστής στρεβλότητας του στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης

\mathcal{E}_{eff} : ενεργό πορώδες του στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης

Τα μεγέθη t_s , τ , αποτελούν μέρη της δομικής παραμέτρου S . Το μέγεθος του ενεργού πορώδους \mathcal{E}_{eff} διαφέρει από το απλό πορώδες, καθώς σε αυτό δεν συμπεριλαμβάνονται οι πλέον μη λειτουργικοί, «νεκροί» πόροι που δεν συμμετέχουν πια στη διεργασία (Qasim et al., 2015).

Γενικά, ο καθορισμός των προαναφερθέντων μεταβλητών οδηγεί σε εκτίμηση της απόδοσης μίας διεργασίας φυσικής ώσμωσης. Ένας καλός δείκτης για την εύρυθμη λειτουργία ενός συστήματος FO είναι η μέτρηση της ροής διήθησης του νερού (J_w) και η ροή του άλατος (J_s), όπως γίνεται και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ωστόσο, λόγω των διαφορετικών συνθηκών που επικρατούν κατά τη διεξαγωγή αντίστοιχων πειραμάτων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, δεν είναι εύκολη η σύγκριση των αποτελεσμάτων που αφορούν τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών (Kim et al., 2017). Επιπλέον, στην παρούσα διπλωματική εργασία, γίνεται υπολογισμός μόνο του συντελεστή διαπερατότητας του καθαρού νερού A . Ωστόσο, στη συγκεκριμένη ενότητα αναφέρεται ο υπολογισμός και των τριών παραμέτρων για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας της φυσικής ώσμωσης.

2.4 Μεμβράνες φυσικής ώσμωσης

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Εταιρεία Μεμβρανών (European Membrane Society – EMS), «μεμβράνη είναι μία παρεμβαλλόμενη φάση που επιτρέπει το διαχωρισμό των διαλυμένων ουσιών σε ένα μίγμα». Η βασική λειτουργία των μεμβρανών είναι να ενεργούν ως εκλεκτικά φράγματα, επιτρέποντας τη διέλευση

ορισμένων συστατικών, συγκρατώντας ταυτόχρονα κάποια άλλα. Επιπλέον, βάσει της ορολογίας που δίνεται από την IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ισχύει ότι «ως μεμβράνη μπορεί να ορισθεί μία δομή που διαθέτει πολύ μεγαλύτερες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της, μέσω της οποίας δύναται να λάβει χώρα μεταφορά μάζας υπό την επίδραση μιας ποικιλίας από ωθούσες δυνάμεις. Εναλλακτικά, οι μεμβράνες είναι μία δομή αποτελούμενη από λεπτά μοριακά φύλλα, διαφόρων υλικών, με διακεκριμένη πορώδη δομή που επιτρέπουν επιλεκτικά τη διέλευση ορισμένων διαλυμένων ουσιών ενός μίγματος» (Λυμπεράτος και Βαγενάς, 2012; IUPAC, 1997).

Πιο συγκεκριμένα, αρκετές πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στις βελτιώσεις των μεμβρανών FO. Η πρώτη ασύμμετρη μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (Cellulose acetate - CA) αντίστροφης ώσμωσης, που αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960, αρχικά προοριζόταν για την FO. Ωστόσο, λόγω εγγενών περιορισμών στη ροή των διαλυμάτων θεωρήθηκαν αναποτελεσματικές. Στη συνέχεια, δοκιμάστηκαν και άλλου είδους μεμβράνες RO, [κυτταρική (Cellulosic-CE), τριοξικής κυτταρίνης (Cellulose triacetate – CTA) και σύνθετου λεπτού στρώματος (Thin Film Composite-TFC)], οι οποίες κρίθηκαν ακατάλληλες για χρήση στην FO λόγω υδροφοβικότητας και σχετικά μεγάλου πάχους των πορωδών στρωμάτων υποστήριξης (SL~150 mm) (McCutcheon και Elimelech, 2008). Το μεγάλο πάχος ενός πορώδους στρώματος υποστήριξης μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη απόδοση της μεμβράνης σε διεργασίες με κινητήρια δύναμη την ώσμωση, η οποία σχετίζεται κυρίως με το φαινόμενο της πόλωση συγκέντρωσης (CP), το οποίο θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Ωστόσο, η μεμβράνη που κατασκευάστηκε από την HTI, στη δεκαετία του '90, χαρακτηριζόταν από πάχος στρώματος μικρότερο από 50 μm , υποδεικνύοντας ότι οι μεμβράνες τριοξικής κυτταρίνης (Cellulose triacetate – CTA) είναι κατάλληλες για τη μέθοδο FO και φέρουν διαφορές από τις μεμβράνες που χρησιμοποιούνται συνήθως για την RO. Οι μεμβράνες RO τυπικά αποτελούνται από ένα πολύ λεπτό ενεργό στρώμα (<1 μm) και ένα παχύ στρώμα υποστήριξης, χαρακτηριστικό που δεν διαθέτει η μεμβράνη CTA-FO. Αντ' αυτού, η μηχανική υποστήριξη των μεμβρανών αυτών βασίζεται στο ενσωματωμένο σύμπλεγμα πολυεστέρα που διαθέτουν (Cath et al., 2006). Συνεπώς, η καινοτομία για τις μεμβράνες FO ήρθε με την ανάπτυξη των λεπτών, ειδικά προσαρμοσμένων μεμβρανών για τη μέθοδο FO, τριοξικής κυτταρίνης που προαναφέρθηκαν, με πάχος ~50 mm, από την HTI, επιτρέποντας μεγαλύτερη ροή διαμέσου αυτής λόγω μικρής εμφάνισης του φαινομένου της εσωτερικής πόλωσης

συγκέντρωσης (Internal Concentration Polarization- ICP), στο οποίο γίνεται εκτενέστερη αναφορά στην ενότητα 2.5.1.2 (McCutcheon et al., 2005; Μί και Elimelech, 2008). Παρόλα αυτά, το φαινόμενο της ICP, εξακολουθεί να αποτελεί πρόβλημα για την FO, αποτελώντας βασικό ζήτημα προς επίλυση αλλά και κίνητρο για περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας των μεμβρανών.

Εστιάζοντας στην επεξεργασία αστικών λυμάτων, η δυνητική έμφραξη της μεμβράνης πρέπει να αντιμετωπίζεται πιο προσεκτικά. Επιπλέον, η ιδανική μεμβράνη για τη μέθοδο FO θα πρέπει να επιτρέπει την ταχεία μεταφορά νερού προς την πλευρά του υπερτονικού διαλύματος και ιδανικά να μην υπάρχουν προσμίξεις των διαλυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά μεμβρανών FO που χρησιμοποιούνται για επεξεργασία υγρών αποβλήτων, είναι:

- Μια πυκνής δομής και εξαιρετικά λεπτής ενεργής πλευράς διαχωρισμού για την επίτευξη υψηλών απορρίψεων διαλυμένης ουσίας,
- Ένα όσο το δυνατόν περισσότερο λεπτό, υδρόφιλο πορώδες στρώμα υποστήριξης, υψηλής μηχανικής σταθερότητας, που να επιτρέπει τη μακροζωία της μεμβράνης και ταυτόχρονα να μειώνει το φαινόμενο της ICP,
- Υψηλή χημική συγγένεια με το νερό (υδροφιλικότητα) για βελτιωμένη ροή και μείωση της τάσης έμφραξης (Lutchmiah et al., 2014a).

2.4.1 Ιστορική αναδρομή μεμβρανών FO

Οι πρώτες καταγραφές για τις ημιπερατές μεμβράνες χρονολογούνται το 1748, από τον Abbe Nollet, ο οποίος παρατήρησε το φαινόμενο της ώσμωσης. Το φαινόμενο αυτό μελετήθηκε και κατά τη δεκαετία του 1850. Στη συνέχεια, κατά τη δεκαετία του 1940, ο Gerald Hassler με αντικείμενο μελέτης τις ωσμωτικές ιδιότητες του σελοφάν, συνεχίζει την έρευνα. Το νομοσχέδιο του 1952, στις Η.Π.Α., περί «αλατούχων υδάτων», έχει ως αποτέλεσμα την ίδρυση της υπηρεσίας αλατούχων υδάτων (Office of Saline Water) τρία χρόνια αργότερα, όπου το 1974 μετονομάστηκε σε Υπηρεσία Υδατικής Έρευνας και Τεχνολογίας (Office of Water Research and Technology). Οι Breton και Reid (1959), από το Πανεπιστήμιο της Φλόριντα παρουσίασαν τη δυνατότητα αφαλάτωσης μέσω ενός φιλμ οξικής κυτταρίνης. Το 1962, οι Loeb και Sourirajan, από το πανεπιστήμιο UCLA της Καλιφόρνια, με κρατική χρηματοδότηση, ανέπτυξαν ασύμμετρες μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, οι οποίες και τοποθετήθηκαν σε μονάδα αφαλάτωσης της Coalinga στην Καλιφόρνια το 1965. Ακόμα, το 1963, η

εταιρεία General Atomics, δημιουργεί για πρώτη φορά μία κυλινδρική δομή, στην οποία εμπεριέχονται στρώματα μεμβρανών σπειροειδώς περιτυλιγμένα γύρω από διάτρητο σωλήνα, ενώ το 1967, η εταιρεία DuPont ανέπτυξε μια δομή κοίλων ινών, παρόμοιας με αυτή της General Atomics.

Κατά τη δεκαετία του '70, στις περισσότερες έρευνες σχετικά με την ώσμωση χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες RO, είτε επίπεδου φύλλου είτε σωληνοειδείς, και σε κάθε μελέτη οι ερευνητές παρατήρησαν πολύ χαμηλότερες ροές από το προσδοκώμενο. Το 1972, ο Cadotte, δημιουργεί μια ενδοεπιφανειακή σύνθετη μεμβράνη πολυαμιδίου, ενώ το ίδιο έτος οι Votta et al. και ο Anderson, χρησιμοποίησαν αρκετές από τις εμπορικές διαθέσιμες μεμβράνες RO και μία μεμβράνη CA για επεξεργασία ασθενών υγρών αποβλήτων με συνθετικό θαλασσινό νερό ως διάλυμα draw. Το 1975, οι Kravath και Davis χρησιμοποίησαν επίπεδου φύλλου μεμβράνες RO της εταιρείας Eastman και μεμβράνες CA από την Dow για αφαλάτωση, με χρήση γλυκόζης ως διάλυμα draw. Το ίδιο έτος, η εταιρεία Fluid Systems εισάγει στην αγορά την πρώτη ενδοεπιφανειακή μεμβράνη εμπορικής χρήσης, ενώ ταυτόχρονα αυτός ο τύπος μεμβράνης τοποθετείται στη νεόδμητη εγκατάσταση αφαλάτωσης της Jiddah της Σαουδικής Αραβίας. Το 1978, οι Goosen και Van-Heute χρησιμοποίησαν μεμβράνη CA ενισχυμένη με μεταλλικό, πληρωτικό υλικό για να αξιολογήσουν αν η απόδοση της μεμβράνης υπό συνθήκες RO, μπορεί να προβλεφθεί από πειραματικές διατάξεις FO (Πανάγου, 2018). Ακόμα, ο Cadotte, το 1978, δημιουργεί το πρώτο αρωματικό σύνθετο λεπτό φιλμ με την ονομασία FilmTec-30 (FT-30), έχοντας ως βάση τη σύνθετη μεμβράνη πολυαμιδίου του 1972. Τέλος, κατά τη δεκαετία του '70, οι Mehta και Loeb πειραματίστηκαν με τη μεμβράνη RO επίπεδου φύλλου Du Pont B-9 και τη μεμβράνη RO κοίλων ινών B-10 Permaser, που ήταν κατασκευασμένες από πολυμερή αρωματικών πολυαμιδίων, παρατηρώντας ότι η ροή από τη μεμβράνη κοίλων ινών B-10 Permaser ήταν σχετικά χαμηλή (περίπου $81/m^2$ σε πίεση 80 bar).

Περνώντας στην επόμενη δεκαετία, καταργείται το 1982 η Υπηρεσία Υδατικής Έρευνας και Τεχνολογίας στις Η.Π.Α., με αποτέλεσμα τη μείωση της κρατικής χρηματοδότησης για την έρευνα στον τομέα της αφαλάτωσης. Το 1986, οι εταιρείες Fluid Systems, Nitto Denko και FilmTec εισάγουν και διαθέτουν ευρέως στην αγορά μεμβράνες νανοδιήθησης που λειτουργούν σε συνθήκες χαμηλής πίεσης.

Στη δεκαετία του '90, κατασκευάζεται μία ειδική μεμβράνη FO από την Osmotek Ink, στο Albany του Oregon (με σημερινή ονομασία της εταιρείας Hydration Technologies Inc. – HTI), όπου η συγκεκριμένη μεμβράνη-πιθανώς κατασκευασμένη

από τριοξική κυτταρίνη- αργότερα χρησιμοποιήθηκε σε μία ευρεία ποικιλία εφαρμογών από αρκετές ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο (Cath et al., 2006). Το 1998, οι εταιρείες Grace-Davison και Mobil εγκαθιστούν την πρώτη μεγάλη μονάδα υπερδιύλισης και διαχωρισμού διαλυτών στο δωλίστήριο του Beaumont στο Τέξας (Πανάγου, 2018).

Σήμερα, οι μεταγενέστερες μελέτες εστιάζουν στην ανάπτυξη νανοσύνθετων μεμβρανών, μεγαλύτερης εκλεκτικότητας, βελτιστοποιημένης ροής διήθησης νερού, μειωμένων εμφράξεων και υψηλής μηχανικής σταθερότητας με στόχο τη μείωση του κόστους και την αύξηση της απόδοσης των μεμβρανών. Πιο συγκεκριμένα, μία από τις ερευνητικές καινοτομίες στον τομέα της βελτιστοποίησης της κατασκευής των μεμβρανών, που χρησιμοποιούνται και κατά τη φυσική ώσμωση, είναι η εφαρμογή βιομιμητικών μεμβρανών κατά τη διαδικασία του διαχωρισμού. Η βιομιμητική είναι η μελέτη της δομής και της λειτουργίας βιολογικών συστημάτων και διεργασιών, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρότυπα για βιώσιμο σχεδιασμό και κατασκευή υλικών και συστημάτων. Τέλος, το επιστημονικό ενδιαφέρον στρέφεται στη χρήση υδατοπορινών (AQPs), δηλαδή πρωτεϊνών που σχηματίζουν πόρους στη μεμβράνη των βιολογικών μεμβρανών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές και αποτελεσματικές (Korenak et al., 2017).

2.4.2 Υλικά κατασκευής μεμβρανών

Για την κατασκευή μεμβρανών FO χρησιμοποιούνται διαφορετικά υλικά (Klaysom et al., 2013). Η ευρέως χρησιμοποιούμενη μεμβράνη τριοξικής κυτταρίνης (CTA), από την ΗΤΙ, είναι πολύ ανθεκτική στο χλώριο (Lior et al., 2013) και (ως επί το πλείστον) δεν προσροφά ορυκτά έλαια και λίπη, συμπεριλαμβανομένου του πετρελαίου. Η CTA είναι λιγότερο ευαίσθητη σε θερμική, χημική και βιολογική αποικοδόμηση. Ωστόσο, το νέα γενιάς, εμπορικό σύνθετο λεπτό φιλμ (Thin Film Composite - TFC) χαρακτηρίζεται ανώτερο από τις μεμβράνες CTA (Klaysom et al., 2013), όσον αφορά στη διαπερατότητα και τη σταθερότητα στις οριακές διακυμάνσεις pH (2-12 έναντι 3-8 για τη CTA), ενώ μπορούν και υφίστανται τις υψηλές απαιτούμενες πιέσεις κατά την PRO (Lutchmiah et al., 2014a).

Επιπλέον, η ευαισθησία στην έμφραξη της μεμβράνης αποτελεί ένα σημαντικό θέμα. Γενικά, οι υδρόφιλες μεμβράνες, π.χ. CA/CTA είναι λιγότερο επιρρεπείς στην έμφραξη από τις υδρόφοβες μεμβράνες, καθιστώντας τις πιο κατάλληλες για την

επεξεργασία πολύ ισχυρών λυμάτων. Η λεπτή στρώση των TFC μεμβρανών πολυαμιδίου (PA) σχεδιάστηκε σκόπιμα με χαμηλές γωνίες επαφής για να αυξήσει την αντίσταση της βιοέμφραξης (Lutchmiah et al., 2014a). Επιπλέον, τα υδρόφοβα χαρακτηριστικά του πορώδους στρώματος στήριξης της μεμβράνης TFC είναι επίσης σημαντικά όσον αφορά στη ροή διήθησης του νερού, καθώς υδρόφιλα SL οδηγούν σε βελτιωμένες ροές νερού, μειώνοντας το φαινόμενο της ICP, λόγω αύξησης της διαβροχής των μικρών πόρων εντός του SL (McCutcheon και Elimelech, 2008).

Ωστόσο, εστιάζοντας σε αυτούς τους δύο κυριότερους, εμπορικής χρήσης, τύπους μεμβρανών για τη φυσική ώσμωση και τις καταγεγραμμένες πειραματικές ροές νερού και αλάτων, δηλαδή την CTA και την TFC, οι Cath et al. (2013) αναφέρουν ότι γενικά οι μεμβράνες TFC παρουσιάζουν καλύτερη ροή διήθησης νερού (J_w) και ροή αλάτων (J_s) συγκριτικά με τις μεμβράνες CTA. Αντιθέτως, οι Lu et al. (2015), υποστηρίζουν ότι ναι μεν οι μεμβράνες CTA χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ροή διήθησης του νερού, ωστόσο δε έχουν την τάση να προκαλούν χαμηλότερη έμφραξη σε σχέση με τις μεμβράνες TFC (Lee et al., 2019).

Οι Alsvik και Hägg (2013) παρουσίασαν νέες μεθόδους και υλικά για παρασκευή μεμβρανών FO, δείχνοντας ότι τα υλικά για μεμβράνες δεν περιορίζονται μόνο στις παραδοσιακές μεμβράνες CTA και TFC-PA/πολυσουλφόνης. Η πολυσουλφόνη αποτελεί κύριο υλικό κατασκευής των SL στις μεμβράνες TFC παρά τα υδρόφοβα χαρακτηριστικά της (περιορισμένη ροή). Οι νέες μεμβράνες FO, ειδικά σχεδιασμένες για την επεξεργασία λυμάτων, έχουν δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα τα τελευταία χρόνια. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται τώρα συμπεριλαμβάνουν υδρόφιλη CA, με αυξημένη αντίσταση έμφραξης (Zhang et al., 2010), ενώ νέες μέθοδοι κατασκευής μεμβρανών CA επιτρέπουν την προσθήκη παραγόντων για το σχηματισμό πόρων, ανόπτηση για βελτιωμένες ροές και απορρίψεις αλάτων. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί υλικά όπως το ισχυρό, σταθερό στις θερμοκρασιακές μεταβολές, θερμοπλαστικό πολυμερές. Η χρήση πολυβενζιμιδαζόλης (PBI), με την ικανότητα να αυτοενεργοποιείται σε υδατικά διαλύματα, έχει ως αποτέλεσμα υψηλές απορρίψεις αλατιού, μεγάλη υδρόφιλη επιφάνεια και χαμηλές τάσεις έμφραξης (Wang et al., 2009). Τα πολυαμιδοϊμίδια (PAI) παρέχουν τόσο κατιονική, όσο και ανιονική απόθεση, εμποδίζοντας τη μεταφορά αλατιού διαμέσου της μεμβράνης, ενώ ακόμα μπορούν να δημιουργήσουν επιλεκτικές στρώσεις, όπως στη νανοδιήθηση. Η νανοπορώδης πολυαιθεροσουλφόνη (PES), με χαλαρές δομές στήριξης τύπου δακτύλου και οι πόροι νανομεγέθους επιτρέπουν μικρότερη εμφάνιση

της ICP. Ακόμα, έχουν χρησιμοποιηθεί μίγματα πολυμερών με πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) για μεμβράνες TFC, όπου δίνουν πλεονέκτημα σε σχέση με τις εμπορικές μεμβράνες FO. Επιπλέον, αναφέρεται ότι η υδρόφιλη πολυδιπαμίνη (PDA) αυξάνει την αντίσταση στην έμφραξη (Lutchmiah et al., 2014a).

Η αναλογία J_s/J_w για την FO, με δεδομένο τύπο μεμβράνης και υπερτονικού διαλύματος διατηρείται σταθερή, καθώς ταυτόχρονα μεγιστοποιεί την J_w και ελαχιστοποιεί την J_s σε περιπτώσεις όπου ο εξωτερικός χειρισμός της ροής δεν είναι εφικτός. Για παράδειγμα, οι Arjmandi et al. (2019) πρότειναν την κατασκευή μαγνητικού πλαισίου μικρής υδατικής σταθερότητας (Metal Organic Frameworks - MOFs), για τη μετατροπή του πυκνού φιλμ των μεμβρανών σε μεμβράνες TFC, όπου θα χαρακτηρίζονται από υψηλή επιλεκτικότητα και υψηλή ικανότητα επαναχρησιμοποίησης μετά τον καθαρισμό. Ακόμα, οι Hung et al. (2019) ρύθμισαν την απόσταση της ενδιάμεσης στρώσης εντός της μεμβράνης FO, χρησιμοποιώντας φύλλα οξειδίου του γραφενίου για την ενίσχυση της απόδοσης της μεμβράνης. Σε έρευνα των Ihsanullah (2019) και των Ali et al. (2019), συνοψίστηκε η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα για την κατασκευή και ενίσχυση των μεμβρανών με ταυτόχρονη ρύθμιση των ιδιοτήτων της επιφάνειας της μεμβράνης. Τέλος, οι El Khaldi et al. (2019), συνέθεσαν μεμβράνη FO με νανοϊνες που διαθέτε SL υδρόφιλων χαρακτηριστικών από πολυσουλφόνη με μικρή διάμετρο πόρων, ώστε να αυξάνεται το μέγεθος της δομικής παραμέτρου. Αυτού του είδους η μεμβράνη με 1 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα και απιονισμένο νερό ως υποτονικό, σημείωσε $J_w=65,7$ LMS και 2,5 GMH και αποτελεί τη μεμβράνη με την καλύτερη -έως τώρα- απόδοση στη βιβλιογραφία (Lee et al., 2019).

2.4.3 Ανάπτυξη μεμβρανών

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται κατά την ανάπτυξη μιας μεμβράνης επηρεάζουν έντονα το προφίλ αλλά και την αποτελεσματικότητα της διήθησης. Γενικά, χρησιμοποιείται η συμβατική μέθοδος αντιστροφής φάσης, όπου εστιάζει στο σχηματισμό ενός πυκνού επιλεκτικού στρώματος πάνω από μία ασύμμετρη μεμβράνη (Klaysom et al., 2013).

Αρκετές μελέτες περιγράφουν νέες τεχνικές σχεδιασμού και μηχανισμούς κατασκευής μεμβρανών για τη βελτιστοποίηση συγκεκριμένων παραμέτρων. Πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνουν την προσαρμογή της επιφάνειας της μεμβράνης, για τη μείωση της έμφραξης και τη βελτίωση της ροής διήθησης του νερού, μετά από έλεγχο

της επιφάνειας και/ή ενεργοποιώντας τα ενσωματωμένα νανοσωματίδια του πολυμερούς (Tiraferrì et al., 2012). Ακόμα, περιγράφεται ο ανασχεδιασμός της δομής υποστήριξης για να αντέχει την ασκούμενη πίεση (Lutchmiah et al., 2014a). Η προσθήκη ηλεκτροστατικών νανοϊνών για αύξηση της μηχανικής αντοχής αποτελεί ακόμα μία τεχνική σχεδιασμού μεμβρανών. Τέλος, μεμβράνες μπορούν να αναπτυχθούν με χρήση προηγμένων τεχνικών συν-εξώθησης, με στόχο τη μηχανική σταθερότητα και την υψηλή πυκνότητα ισχύος (Zhang et al., 2014a).

2.4.4 Προσανατολισμός μεμβρανών

Οι περισσότερες μεμβράνες FO έχουν ασύμμετρη δομή με δύο διαφορετικές επιφάνειες, το ενεργό στρώμα (Active Layer – AL) και το πορώδες στρώμα στήριξης (Support Layer – SL). Το AL είναι γενικά το πυκνό επιλεκτικό στρώμα, ενώ το πορώδες SL παρέχει τη μηχανική υποστήριξη. Λόγω αυτής της ασυμμετρίας, αυτές οι μεμβράνες FO μπορούν να τοποθετηθούν είτε με το AL να είναι σε επαφή με την πλευρά της τροφοδοσίας (feed) (AL-FS) είτε με το υπερτονικό (AL-DS) (Lutchmiah et al., 2014a).

Ο προσανατολισμός της μεμβράνης επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της FO (ροή και έμφραξη). Σε πολλές έρευνες σημειώνεται πως οι υψηλότερες ροές διήθησης νερού σε διεργασίες PRO, αποδίδονται στο ελάχιστο παρατηρούμενο φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης αυξητικού χαρακτήρα (CICP), που όμως ο συγκεκριμένος προσανατολισμός είναι περισσότερο επιρρεπής στην έμφραξη της μεμβράνης (Holloway et al., 2007; Tang et al., 2010), λόγω της παγίδευσης των ρύπων στο SL, οι οποίοι φράζουν το πορώδες και ενισχύουν το φαινόμενο της ICP. Συνεπώς, ο προσανατολισμός της μεμβράνης επηρεάζει το φαινόμενο της ICP. Η κατασκευή μιας ιδανικής μεμβράνης FO βασίζεται στην εξάλειψη του προβλήματος της ICP που προκαλείται κυρίως από τη συσσώρευση αλάτων που προέρχονται από μη ιδανικά ρεύματα τροφοδοσίας, μειώνοντας έτσι το πάχος του SL. Ωστόσο, ακόμα και αν απαλειφόταν το πρόβλημα της ICP, νέος περιοριστικός παράγοντας για τη διεργασία θα ήταν το φαινόμενο της ECP, ιδίως σε εφαρμογές με λύματα και θαλασσινό νερό (Lutchmiah et al., 2014a).

2.5 Περιορισμοί της φυσικής ώσμωσης

Γενικά, παρά τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τις εφαρμογές της FO, υπάρχουν ακόμα περιορισμοί, όπως για παράδειγμα οι σχετικά χαμηλές ροές διήθησης του νερού, η διάχυση του διαλύτη από το υποτονικό στο υπερτονικό διάλυμα (και αντίστροφα), το φαινόμενο πόλωσης της συγκέντρωσης (CP) και η έμφραξη των μεμβρανών (fouling). Στη συνέχεια, γίνεται περιγραφή των παραπάνω φαινομένων καθώς και οι παράγοντες που λειτουργούν ανασταλτικά στις ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών.

2.5.1 Πόλωση συγκέντρωσης

Στην ενότητα 2.3.2, μέσω της Εξίσωση 3 υπολογίζεται θεωρητικά η ροή διήθησης του νερού (J_w) στις ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών. Στην εξίσωση αυτή, ο όρος $\Delta\Pi$ αντιστοιχεί στη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης και θεωρείται ότι η ωσμωτική πίεση των διαλυμάτων, κοντά και στο εσωτερικό της μεμβράνης είναι σχεδόν ίση με αυτή των ίδιων των διαλυμάτων. Παρόλα αυτά, στην πράξη δεν ισχύει η παραπάνω παραδοχή, καθώς εντοπίζεται το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης. Η πόλωση συγκέντρωσης μπορεί να προκαλέσει υψηλότερη ή χαμηλότερη συγκέντρωση, εσωτερικά ή εξωτερικά της μεμβράνης, ανάλογα με τον προσανατολισμό αυτής, ή αν χρησιμοποιείται ασύμμετρη μεμβράνη, η οποία αποτελείται από πυκνό ενεργό στρώμα και πορώδες στρώμα στήριξης (Gray et al., 2006).

Συχνά στη βιβλιογραφία ως «εσωτερική» χαρακτηρίζεται η πλευρά της μεμβράνης με το πορώδες στρώμα στήριξης (SL), ενώ ως «εξωτερική» το ενεργό στρώμα της μεμβράνης (AL). Από τον προσανατολισμό της μεμβράνης επίσης εξαρτάται και το αν θα είναι είτε εσωτερικά, είτε εξωτερικά του υπερτονικού ή του υποτονικού διαλύματος. Για το λόγο αυτό, υπάρχει η τάση, όπως προαναφέρθηκε και στην ενότητα 2.4.4, στη βιβλιογραφία, να θεωρείται ότι όταν το ενεργό στρώμα έρχεται σε επαφή με το υποτονικό διάλυμα τροφοδοσίας αντιστοιχεί σε διάταξη φυσικής ώσμωσης (AL-FS mode), ενώ αντίθετα όταν το ενεργό στρώμα έρχεται σε επαφή με το υπερτονικό διάλυμα αντιστοιχεί σε διάταξη ώσμωσης παρατεταμένης πίεσης (SL-FS mode) (Johnson et al, 2018).

Η πόλωση συγκέντρωσης σε κάθε περίπτωση οδηγεί σε απόκλιση της ιδανικής τιμής ωσμωτικής πίεσης που περιγράφεται από την Εξίσωση 3. Αυτό οδηγεί σε

σημαντική μείωση της διαφοράς της ωσμωτικής πίεσης κατά μήκους του ενεργού στρώματος της μεμβράνης (Cath et al., 2006; Johnson et al., 2018). Ακόμα, λόγω αυτού του φαινομένου, δηλαδή της αύξησης της συγκέντρωσης στο υποτονικό διάλυμα και μείωση της συγκέντρωσης στο υπερτονικό διάλυμα, άμεση συνέπεια είναι και η μείωση της ροής διήθησης του νερού (Cath et al., 2006; McCutcheon και Elimelech, 2006; Zhao et al., 2016).

2.5.1.1 Εξωτερική πόλωση συγκέντρωσης

Το φαινόμενο της εξωτερικής πόλωσης της συγκέντρωσης (External Concentration Polarization- ECP) είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται συνήθως σε ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών υπό πίεση (Cath et al., 2006; Sablani et al., 2001). Πιο συγκεκριμένα, μέσω της ροής, καθώς απορρίπτεται ο διαλύτης, αυξάνεται η συγκέντρωσή του κοντά στο ενεργό στρώμα μιας ασύμμετρης μεμβράνης λόγω του φαινομένου αυτού. Κατά την ECP, η συγκέντρωση μπορεί είτε να αυξάνεται, είτε να μειώνεται, ανάλογα με το αν αντίστοιχα αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύτη ή της διαλυμένης ουσίας κοντά στο ενεργό στρώμα της μεμβράνης. Ως αποτέλεσμα, σημειώνεται μείωση της ροής διήθησης του νερού, εφόσον πλέον η τιμή της ωσμωτικής πίεσης είναι μεγαλύτερη από την τιμή της εφαρμοζόμενης υδραυλικής πίεσης ($\Delta\Pi > \Delta P$), που αποτελεί την κινητήρια δύναμη των υπό πίεση ωσμωτικών διεργασιών.

Ωστόσο, μιας και το φαινόμενο της ECP προκαλείται λόγω της διάχυσης των μορίων του διαλύτη κατά τη ροή διήθησης του νερού, αντίστοιχα μπορεί να παρατηρηθεί και σε ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών, απουσία υδραυλικής πίεσης. Όταν το υποτονικό διάλυμα είναι σε επαφή με το ενεργό στρώμα της ασύμμετρης μεμβράνης, η εναπόθεση του διαλύτη θα παρατηρηθεί σε αυτό, αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του. Παρατηρείται δηλαδή το φαινόμενο της CP αυξητικού χαρακτήρα (CECP- Concentrative External Concentration Polarization). Ταυτόχρονα, το υποτονικό διάλυμα έρχεται σε επαφή με το διηθούμενο νερό και αραιώνεται, με αποτέλεσμα να παρατηρείται το φαινόμενο της CP μειωτικού χαρακτήρα (DECP- Dilutive External Concentration Polarization). Αμφότερα τα φαινόμενα, έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποτελεσματικής ωσμωτικής κινητηρίου δύναμης (Cath et al., 2006).

Ο περιορισμός του φαινομένου της ECP σε ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών συνήθως επιτυγχάνεται μέσω αύξησης της ταχύτητας ροής και της τύρβης στην επιφάνεια της μεμβράνης, μέσω χειρισμού της ροής διήθησης του νερού ή με χρήση

βελτιωμένων διαχωριστών στο διάλυμα τροφοδοσίας (feed spacers) (Abid et al., 2017). Ωστόσο, οι ροές του νερού που έχουν σημειωθεί σε διεργασίες FO είναι σχετικά χαμηλές. Συνεπώς, οι αυξομειώσεις στη ροή διήθησης του νερού με στόχο την αποφυγή του φαινομένου της ECP, δεν ενδείκνυνται (Cath et al., 2006).

Εντούτοις, σε διεργασίες FO, η χαμηλή (ή και μηδενική) υδραυλική πίεση δεν προκαλεί έμφραξη που να αποδίδεται στο φαινόμενο της ECP, ενώ ταυτόχρονα δεν επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη ροή διήθησης του νερού, συγκριτικά με τις ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών υπό πίεση (McCutcheon et al., 2006, Johnson et al., 2018).

2.5.1.2 Εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης

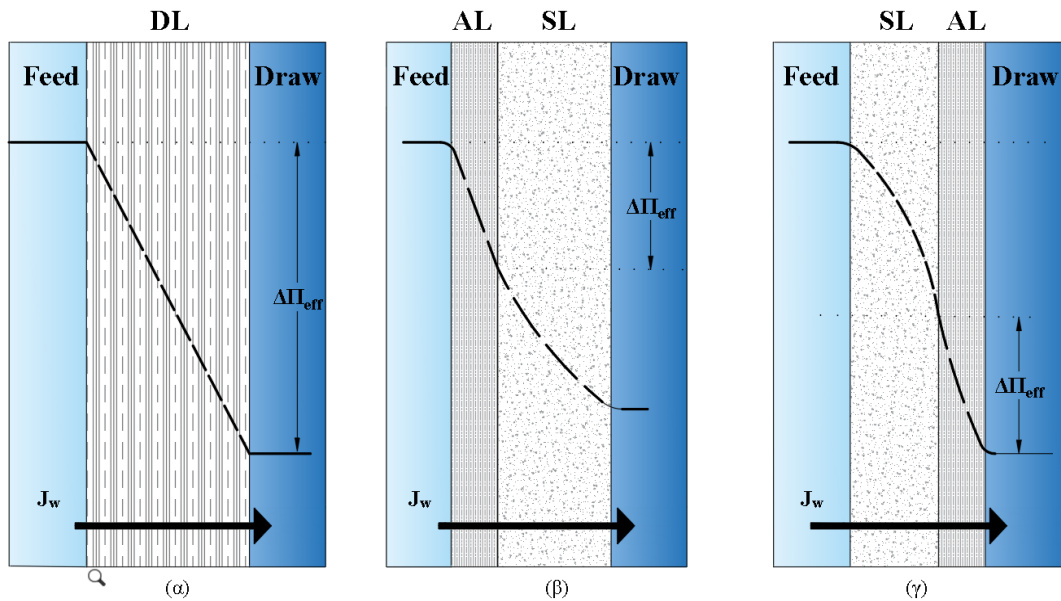
Σε μία μη πορώδη (dense) συμμετρική μεμβράνη, η ωθούσα δύναμη της διεργασίας είναι ίση με τη διαφορά στην ωσμωτική πίεση των χύδην διαλυμάτων, χωρίς να παρατηρείται το φαινόμενο της ECP. Ωστόσο, στη φυσική ώσμωση χρησιμοποιούνται ασύμμετρες μεμβράνες και έτσι τα φαινόμενα της πόλωσης της συγκέντρωσης είναι πιο περίπλοκα. Με χρήση ασύμμετρων μεμβρανών, που αποτελούνται από ένα πυκνό ενεργό στρώμα διαχωρισμού και ένα πορώδες στρώμα στήριξης, ανάλογα με τον προσανατολισμό αυτής, δύο φαινόμενα μπορούν να λάβουν χώρα. Αρχικά, αν ο προσανατολισμός της μεμβράνης επιτρέπει τη διεπαφή του πορώδους στρώματος στήριξης με το υποτονικό διάλυμα (SL-FS mode), τότε δημιουργείται μία πολωμένη ζώνη κατά μήκους του εσωτερικού του πυκνού στρώματος, καθώς τα μόρια του νερού διέρχονται δια μέσω του πορώδους στρώματος στήριξης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης αυξητικού χαρακτήρα (CICP- Concentrative Internal Concentration Polarization), που είναι παρόμοιο με το φαινόμενο CECP, με τη διαφορά ότι λαμβάνει χώρα εντός του πορώδους στρώματος στήριξης και συνεπώς το φαινόμενο αυτό δεν μπορεί να περιοριστεί με μείωση της εγκάρσιας ροής (Cath et al., 2006; McCutcheon et al., 2006). Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται η συγκέντρωση των μορίων της διαλυμένης ουσίας, εντός του πορώδους στρώματος στήριξης, και μειώνεται η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης.

Αντίθετα, κατά τη φυσική ώσμωση, η μεμβράνη έχει τέτοιο προσανατολισμό ώστε το πυκνό ενεργό στρώμα να είναι σε επαφή με το υποτονικό διάλυμα (AL-FS mode). Καθώς τα μόρια του νερού διαχέονται μέσω αυτής, το υπερτονικό διάλυμα μέσα στην πορώδη δομή του στρώματος στήριξης αραιώνεται. Το φαινόμενο αυτό

αναφέρεται ως εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης μειωτικού χαρακτήρα (DICP-Dilutive Internal Concentration Polarization). Ο περιορισμός του φαινομένου δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί με αύξηση της ταχύτητας της ροής ή της τύρβης λόγω των περιορισμών του πορώδους στρώματος στήριξης (Cath et al., 2006).

Βασιζόμενοι στο φαινόμενο αυτό, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε προς την κατασκευή μεμβρανών με πολύ μειωμένο πάχος πορώδους στρώματος υποστήριξης, καθώς και την επιλογή κατάλληλων υπερτονικών διαλυμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλό ρυθμό διάχυσης, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις που ήταν εμφανές το φαινόμενο της DICP. Παρόλα αυτά, σε έρευνα των Heikkinen et al. (2017), με χρήση απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα θεικού νατρίου ως υπερτονικό, χρησιμοποιήθηκε αρχικά υπέρηχος στο πορώδες στρώμα στήριξης έτσι ώστε να μειωθεί μερικώς το φαινόμενο της ICP, με παρατηρούμενη αύξηση της ροής κατά 75% μετά την εφαρμογή του υπέρηχου σε μεμβράνη TFC. Αντίθετα, με χρήση μεμβράνης CTA, με διάλυμα πολυφαινολικών τανινών ως υποτονικό και με το ίδιο υπερτονικό διάλυμα, ο υπέρηχος δεν είχε το αντίστοιχο επιθυμητό αποτέλεσμα (Heikkinen et al., 2017; Johnson et al., 2018).

Γενικά, επικρατεί η άποψη ότι η ποικιλία των δομικών παραμέτρων των μεμβρανών συμβάλλουν στο φαινόμενο της ICP. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχει πλήρης συμφωνία για το βαθμό που επηρεάζει τη διεργασία ο εκάστοτε συντελεστής διάχυσης των υπερτονικών διαλυμάτων. Οι McCutcheon και Elimelech (2006), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι στο φαινόμενο της ICP, εμπλέκεται ο συντελεστής διάχυσης του διαλύματος αλλά και τα χαρακτηριστικά του πορώδους στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης, σε πειράματα που έγιναν με χρήση διαλύματος NaCl ως υποτονικό διάλυμα. Σε αντίθεση, με μεταγενέστερη έρευνα των Tan και Ng (2008), με χρήση απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα, κατέληξαν στο γεγονός ότι μόνο οι ιδιότητες του πορώδους στρώματος υποστήριξης της μεμβράνης επηρεάζουν το φαινόμενο της ICP. Να σημειωθεί ότι και στις δύο μελέτες χρησιμοποιήθηκε NaCl ως υπερτονικό διάλυμα (Johnson et al., 2018).



Σχήμα 2.6 Σχηματική απεικόνιση DDCP με διαφορετικό τύπο μεμβράνης και προσανατολισμό. (α) Μία συμμετρική, μη πορώδης μεμβράνη (DL), (β) μία ασύμμετρη μεμβράνη με το AL να είναι σε επαφή με το υποτονικό διάλυμα και (γ) μία ασύμμετρη μεμβράνη με το SL να είναι σε επαφή με το υποτονικό διάλυμα. Η πραγματική κινητήρια δύναμη εκφράζεται από το όρο $\Delta\Pi_{\text{eff}}$ (Cath et al., 2006).

2.5.2 Έμφραξη μεμβρανών

Όπως το φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης, ένα ακόμα σημαντικό μειονέκτημα των συστημάτων επεξεργασίας μεμβρανών είναι το φαινόμενο της έμφραξης. Η έμφραξη (fouling) αφορά την προσκόλληση και συσσώρευση σωματιδίων πάνω στις επιφάνειες και στους πόρους της μεμβράνης (Zhou και Smith, 2001). Η έμφραξη της μεμβράνης μπορεί να εμφανιστεί ως αποτέλεσμα της ποικιλίας μολυσματικών ουσιών της σύστασης των εκάστοτε ρευμάτων τροφοδοσίας, συμπεριλαμβανομένων ανόργανων ενώσεων, κολλοειδών ή σωματιδιακής ύλης, διαλυμένων οργανικών ενώσεων, χημικών αντιδραστηρίων, μικροοργανισμών και μικροβιακών προϊόντων (Herzberg και Elimelech, 2007). Παρά το γεγονός ότι η έμφραξη μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με τη χρήση μεμβρανών κατασκευασμένων από υλικά που αντιστέκονται στην έμφραξη, με βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας του συστήματος και με τον καθαρισμό αυτών, η παρουσία των προαναφερθέντων ρυπογόνων ουσιών στο ρεύμα τροφοδοσίας καθιστά την έμφραξη αναπόφευκτη. Ως αποτέλεσμα, αυξάνεται το κόστος της διεργασίας και η καταναλισκόμενη ενέργεια (Chun et al., 2017), ενώ ταυτόχρονα επηρεάζεται η ποσότητα του διηθούμενου ρεύματος αλλά και η ποιότητα του τελικού προϊόντος, καθώς μειώνεται η απόδοση της μεμβράνης (Goosen et al., 2005). Ωστόσο, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στη

φυσική ώσμωση παρουσιάζουν χαμηλότερη τάση έμφραξης, λόγω απουσίας υδραυλικής πίεσης, καθώς όσο αυξάνεται ο βαθμός έμφραξης, αυξάνεται και η υδραυλική αντίσταση, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαφοράς στην ωσμωτική πίεση και της διαπερατότητας του νερού (Lutchmiah et al., 2014a). Συνεπώς, η απουσία υδραυλικής πίεσης στις ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών διαφοροποιεί τους μηχανισμούς έμφραξης από τις διεργασίες μεμβρανών υπό πίεση.

Τα τελευταία χρόνια, η φυσική ώσμωση έχει εφαρμοσθεί σε διατάξεις ωσμωτικών βιοαντιδραστήρων μεμβρανών (OMBR). Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα των Achilli et al. (2010), χρησιμοποιήθηκε βυθισμένος OMBR για την επεξεργασία οικιακών λυμάτων σε διάστημα 28 ημερών, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό διάλυμα. Τα αποτελέσματα της έρευνας κατέδειξαν ότι στη διάρκεια αυτή η μείωση της ροής διήθησης του νερού προκλήθηκε από την έμφραξη της μεμβράνης. Ωστόσο, η τιμή της αρχικής ροής μπόρεσε να ανακτηθεί κατά 90%, μέσω ωσμωτικής αντίστροφης έκπλυσης. Συνεπώς, βάσει των πειραματικών αυτών αποτελεσμάτων υποδεικνύεται ότι η έμφραξη στους OMBR μπορεί να είναι αναστρέψιμη, ενώ ακόμα ότι το φαινόμενο εντείνεται με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας του συστήματος (Abdelrasoul et al., 2018).

Επιπλέον, η ερευνητική ομάδα των Mi και Elimelech διερεύνησε τα φαινόμενα της ανόργανης και οργανικής έμφραξης. Αρχικά συμπέραναν ότι η ενδομοριακή προσκόλληση και η οργανική έμφραξη συσχετίζονται άμεσα, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εμφρακτικών παραγόντων επιδρούν στο αποτέλεσμα που μπορεί να επιφέρει ο καθαρισμός των μεμβρανών. Επιπλέον, η οπισθέλκουσα δύναμη, η υδροδυναμική διατμητική τάση και οι δεσμοί ασβεστίου είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της οργανικής έμφραξης. Τέλος, και οι δύο τύποι έμφραξης, κατά την φυσική ώσμωση, είναι σχεδόν πλήρως αναστρέψιμοι μετά από καθαρισμό των μεμβρανών με νερό. Το συμπέρασμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στη λιγότερο συμπαγή, εμφρακτική επίστρωση που σχηματίζεται λόγω απουσίας υδραυλικής πίεσης, και κατά συνέπεια μπορεί να αποφευχθεί η χρήση χημικών κατά τον καθαρισμό (Lutchmiah et al., 2014a; Abdelrasoul et al., 2018).

Όπως προαναφέρθηκε, οι μεμβράνες φυσικής ώσμωσης παρουσιάζουν χαμηλή τάση έμφραξης, λόγω απουσίας υδραυλικής πίεσης. Ωστόσο, υπάρχουν περεταίρω παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν το μέγεθος και την έκταση του φαινομένου. Αρχικά, οι λειτουργικές παράμετροι ενός συστήματος μπορούν να επιδράσουν στο φαινόμενο, όπως για παράδειγμα η εγκάρσια ταχύτητα ροής. Η αύξηση της τιμής της

εγκάρσια ταχύτητα ροής, πριν το σχηματισμό της χαρακτηριστικής συσσωματωμένης επίστρωσης (cake layer), μπορεί να περιορίσει την εναπόθεση οργανικής ύλης φυσικής προέλευσης (Natural Organic Matter-NOM), που εμπεριέχεται στα ρεύματα υγρών αποβλήτων, περιορίζοντας έτσι την έκταση του φαινομένου (Mi και Elimelech, 2008). Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι ο προσανατολισμός της μεμβράνης μπορεί να επηρεάσει το φαινόμενο της έμφραξης. Στην περίπτωση AL-FS, δηλαδή κατά τη συνήθης διάταξη σε σύστημα φυσικής ώσμωσης, η ροή διήθησης του νερού χαρακτηρίζεται από σταθερότητα, χωρίς να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την αραίωση του υπερτονικού διαλύματος, αλλά και από το ίδιο το φαινόμενο της έμφραξης. Αντίθετα, σε διάταξη SL-FS, δηλαδή κατά τη συνήθη διάταξη διεργασιών ώσμωσης παρατεταμένης πίεσης, έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση στη ροή διήθησης του νερού λόγω του φαινομένου της έμφραξης. Το γεγονός αυτό αποδίδεται κυρίως στη μικροπορώδη δομή του στρώματος στήριξης, όπου μπορεί να συμφορηθεί πιο εύκολα, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα και το φαινόμενο της ICP (Lutchmiah et al., 2014a; Tang et al., 2010). Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη μιας εμφρακτικής επίστρωσης στις επιφάνειες μιας μεμβράνης είναι η μορφολογία αυτής, δηλαδή το φορτίο και η τραχύτητα, τα υδρόφιλα ή υδρόφοβα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, η ηλεκτροστατική έλξη, οι ισχυροί ιοντικοί δεσμοί, η οπισθέλκουσα δύναμη και η υδροδυναμική διατμητική τάση. Τέλος, η έμφραξη εξαρτάται άμεσα από τον εμφρακτικό παράγοντα. Για το λόγο αυτό, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το εκάστοτε ρεύμα τροφοδοσίας και οι ρύποι που δυνητικά μπορούν να προκαλέσουν έμφραξη, χωρίς βέβαια να αμελείται το φαινόμενο της ICP και ECP (Lutchmiah et al., 2014a). Στο παρακάτω Σχήμα 2.7 παρουσιάζονται συνοπτικά οι τρεις κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της έμφραξης (Francis et al., 2020).



Σχήμα 2.7 Οι τρεις κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο της έμφραξης

2.5.3 Αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας

Μία επίσης σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη διεργασία της φυσικής ώσμωσης είναι η αντίστροφη διάχυση της διαλυμένης ουσίας (Reverse Solute Diffusion -RSD) κατά μήκος της μεμβράνης. Μία ιδανική μεμβράνη επιτρέπει τη διέλευση του διαλύτη, ενώ απορρίπτει όλα τα μόρια της διαλυμένης ουσίας. Ωστόσο, σε πρακτικό επίπεδο, καθώς εντείνεται το φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών, μειώνεται η κλίση της συγκέντρωσης μεταξύ υποτονικού και υπερτονικού διαλύματος, ενώ ακόμα επιμολύνεται το ρεύμα τροφοδοσίας (Lee et al., 2010; Lay et al., 2010). Η αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας είναι αποτέλεσμα της διακύμανσης της συγκέντρωσης λόγω διάχυσης της διαλυμένης ουσίας από το υπερτονικό στο υποτονικό διάλυμα (Akther et al., 2015; Abdelrasoul et al., 2018).

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την FO η διάχυση της διαλυμένης ουσίας γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις. Η αντίστροφη διάχυση της διαλυμένης ουσίας αναφέρεται στη ροή αυτής από την πλευρά του υπερτονικού προς το υποτονικό διάλυμα. Αυτό σημαίνει ότι τα μικρού μοριακού βάρους μόρια, με υψηλές σταθερές διάχυσης τείνουν να προκαλούν μεγαλύτερη αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας (Abdelrasoul et al., 2018). Ως αποτέλεσμα, σε περιπτώσεις όπου η αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας είναι ιδιαίτερα αισθητή, προτείνονται διαλυμένες ουσίες

μεγαλύτερου μοριακού βάρους με χαμηλό συντελεστή διάχυσης, όπως για παράδειγμα διαλύματα πολυσθενών ιόντων. Παρόλα αυτά, ενώσεις με υψηλές σταθερές διάχυσης τείνουν να περιορίζουν το φαινόμενο της μείωσης συγκέντρωσης λόγω ICP, λόγω της ταχείας διάχυσής τους διαμέσου του πορώδους στρώματος στήριξης. Συνεπώς, κατά την επιλογή του καταλληλότερου υπερτονικού διαλύματος, πρέπει να ληφθεί υπόψη ποιο από τα δύο φαινόμενα (RSD ή ICP) είναι περισσότερο ανεπιθύμητο (Johnson et al., 2018).

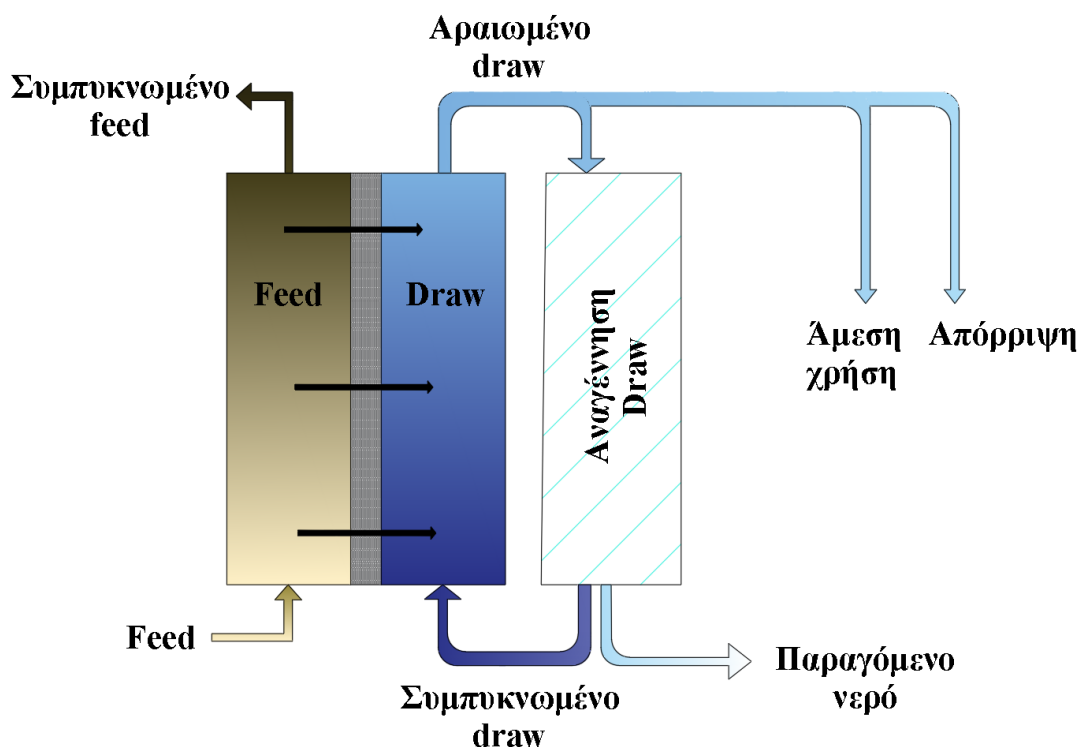
Συνοψίζοντας, το φαινόμενο της αντίστροφης ροής της διαλυμένης ουσίας αποτελεί μία από τις κύριες προκλήσεις στις ωσμωτικές διεργασίες μεμβρανών και θα πρέπει να περιορίζεται μέσω της επιλογής του υπερτονικού διαλύματος και της μεμβράνης.

2.6 Υπερτονικά διαλύματα και διαλυμένες ουσίες

Η φυσική ώσμωση είναι διεργασία διαχωρισμού με κινητήρια δύναμη την ώσμωση, που βασίζεται στο υψηλής συγκέντρωσης υπερτονικό διάλυμα για την παραγωγή καθαρού νερού, έλκοντας τα μόρια νερού από το υποτονικό διάλυμα. Ωστόσο, σε αντίθεση με τις διεργασίες μεμβρανών διαχωρισμού υπό πίεση, το καθαρό νερό δεν είναι το άμεσο προϊόν αυτής, αλλά αντ' αυτού προκύπτει αραιωμένο το υπερτονικό διάλυμα. Συνεπώς, απαιτείται ένα δεύτερο στάδιο επεξεργασίας για την αναγέννηση του υπερτονικού διαλύματος και την ταυτόχρονη παραγωγή καθαρού νερού, όπως φαίνεται και στο σχήμα (Francis et al., 2020). Καθώς λοιπόν, η λειτουργία του υπερτονικού διαλύματος είναι βασική στη διεργασία της φυσικής ώσμωσης για τον προσδιορισμό τόσο της ροής του νερού μέσω της μεμβράνης, όσο και του κόστους αναγέννησης αυτού, η επιλογή της κατάλληλης υπερτονικής διαλυμένης ουσίας είναι πολύ σημαντική. Κατά την επιλογή ενός αποτελεσματικού υπερτονικού διαλύματος, πρέπει να πληρούνται ορισμένα κριτήρια :

- i. πρέπει να επιτυγχάνει αρκετά υψηλή ωσμωτική πίεση, καθώς αποτελεί κινητήρια δύναμη για τη διεργασία FO
- ii. να έχει χαμηλό ιξώδες για εύκολη άντληση από το σύστημα και βελτιωμένη ροή διήθησης νερού
- iii. χαμηλή αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας
- iv. υψηλό συντελεστή διάχυσης για τη μείωση του φαινομένου της ICP

- v. να είναι διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες με χαμηλό κόστος
- vi. πρέπει να είναι εύκολο να συγκεντρωθεί εκ νέου με ανταγωνιστικό κόστος
- vii. εάν υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης/τοξικότητας του τελικού προϊόντος, οποιαδήποτε τοξικότητα της διαλυμένης ουσίας πρέπει να ληφθεί υπόψη



Σχήμα 2.8 Σχηματική απεικόνιση διαφορετικής προσέγγισης διαχείρισης υπερτονικών διαλυμάτων (Francis et al., 2020)

Ωστόσο, μέχρι σήμερα δεν υπάρχει κάποια διαλυμένη υπερτονική ουσία που να πληροί όλα τα παραπάνω κριτήρια. Για παράδειγμα, διαλυμένες ουσίες μικρού μεγέθους, όπως το NaCl, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί στο 40% των διεξαγόμενων ερευνών (Dutta και Nath, 2018), τείνουν να έχουν υψηλούς συντελεστές διάχυσης που μειώνουν το φαινόμενο της ICP, αλλά το μέγεθος τους οδηγεί επίσης σε σχετικά υψηλή αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας. Επιπλέον, έχει διερευνηθεί η χρήση πολυμερών υδρογέλης ως διαλυμένες ουσίες σε υπερτονικά διαλύματα, τα οποία έχουν υψηλό ιξώδες. Σε περιπτώσεις όπου, η άντληση και αναγέννηση της διαλυμένης ουσίας δεν είναι απαραίτητη, το κριτήριο του ιξώδους δεν είναι κρίνεται σχετικό κατά την επιλογή του υπερτονικού διαλύματος. (Johnson et al., 2018).

Γενικά, η επιλογή του υπερτονικού διαλύματος θεωρείται σημαντική, καθώς έχει μεγάλο αντίκτυπο στην καταναλισκόμενη ενέργεια. Η διεργασία της φυσικής ώσμωσης θεωρείται μία οικονομικά αποδοτική τεχνολογία, σε περιπτώσεις όμως όπου

δεν συμπεριλαμβάνονται πρόσθετες διεργασίες για την αναγέννηση του υπερτονικού διαλύματος. Ωστόσο, μέχρι στιγμής, στις μελέτες που έχουν διεξαχθεί δεν έχει μελετηθεί το κόστος αναγέννησης μέσω επιπρόσθετων διεργασιών, γεγονός που χρίζει μελλοντικής έρευνας (Long et al., 2018). Η παρούσα διπλωματική εργασία δεν αποσκοπούσε στην αναγέννηση του εκάστοτε υπερτονικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο, αξίζει να γίνει αναφορά στις συνήθεις πρακτικές που χρησιμοποιούνται για την αναγέννηση των υπερτονικών διαλυμάτων σε διάφορες εφαρμογές της φυσικής ώσμωσης είναι η αντίστροφη ώσμωση, που είναι και η πιο συνήθης, η νανοδιήθηση, η υπερδιήθηση, η απόσταξη, ο θερμικός διαχωρισμός με ηλεκτρική ή ηλιακή ενέργεια, η χημική κατακρήμνιση και ο μαγνητικός διαχωρισμός (Long et al., 2018; Francis et al., 2020). Αντίθετα, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.8, το πλέον αραιωμένο υπερτονικό διάλυμα μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα, για άρδευση και αποφυγή διάβρωσης του εδάφους, είτε να απορριφθούν στην πηγή προέλευσής τους (Francis et al., 2020), μειώνοντας έτσι την επιπλέον κατανάλωση ενέργειας και το δαπανώμενο κόστος. Σε έρευνα τους, οι Ansari et al. (2016), χρησιμοποίησαν ανεπεξέργαστο θαλασσινό νερό ως υπερτονικό διάλυμα, με στόχο την ανάκτηση φωσφόρου από στραγγίδια χωνεμένης ιλύος (υποτονικό διάλυμα), όπου επιτεύχθηκε ανάκτηση 80% εντός 3 ημερών. Το θαλασσινό νερό, λοιπόν, αποτελεί ένα ιδανικό υπερτονικό διάλυμα για χρήση σε διεργασίες αποστράγγισης, καθώς το αραιωμένο προϊόν, μπορεί να απορριφθεί στη θάλασσα χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, με την προϋπόθεση ότι το διάλυμα δεν έχει επιμολυνθεί (Ansari et al., 2016; Johnson et al., 2018).

Γενικά, κατά την επιλογή υπερτονικών διαλυμάτων πρέπει να επιτυγχάνεται υψηλό ωσμωτικό δυναμικό, ώστε να τηρείται η αρχή λειτουργίας των ωσμωτικών διεργασιών. Όσον αφορά στα κριτήρια επιλογής των υπερτονικών διαλυμάτων που προαναφέρθηκαν, κατά την FO, η καλή απόδοση ενός υπερτονικού διαλύματος αντανακλάται από τις υψηλές ροές νερού και τις χαμηλές αντίστροφες διαρροές. Σε αρκετές έρευνες, η επιτυγχανόμενη ροή διήθησης νερού και άλατος, αποτελεί το βασικό κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου υπερτονικού διαλύματος (Achilli et al., 2010; Lutchmiah et al., 2014a,b; Ansari et al., 2015; Gwak et al., 2015; Corzo et al., 2017; Rood et al., 2019). Στη συνέχεια, σε συνδυασμό με τα άλλα κριτήρια που πρέπει να χαρακτηρίζουν ένα υπερτονικό διάλυμα, όπως είναι ο συντελεστής διάχυσης (B) και το χαμηλό κόστος αναγέννησης, θα γίνει αναφορά σε έρευνες που εξέτασαν διάφορες

ενώσεις ως πιθανά υπερτονικά διαλύματα σε εφαρμογές επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μέσω τις φυσικής ώσμωσης.

Αρχικά, οι Achilli et al. (2010), πρότειναν ένα πρωτόκολλο για την επιλογή ανόργανων υπερτονικών διαλυμένων ουσιών. Το πρωτόκολλο συστάθηκε έπειτα από διαδικασία διαλογής των διαλυμάτων, μία σειρά ερωτήσεων ακολουθούμενη από αξιολόγηση των ροών νερού και αντίστροφης ροής αλάτων σε πειράματα FO και τέλος μια ανάλυση του κόστους αναγέννησης των υπερτονικών διαλυμάτων, μέσω RO, χρησιμοποιώντας ένα εμπορικό λογισμικό σχεδιασμού συστημάτων αντίστροφης ώσμωσης. Αρχικά, εξετάστηκαν περισσότερες από 500 ενώσεις, με τις 14 από αυτές να εξετάζονται εργαστηριακά, με περαιτέρω μετρήσεις της ροής διήθησης νερού και άλατος. Πιο συγκεκριμένα, οι ανόργανες ενώσεις που εξετάστηκαν ήταν 1) χλωριούχο ασβέστιο - CaCl_2 , 2) νιτρικό ασβέστιο - $\text{Ca}(\text{NO}_2)_3$, 3) βρωμιούχο κάλιο - KBr , 4) χλωριούχο κάλιο - KCl , 5) όξινο ανθρακικό κάλιο - KHCO_3 , 6) θειικό κάλιο - K_2SO_4 , 7) χλωριούχο μαγνήσιο - MgCl_2 , 8) θειικό μαγνήσιο - MgSO_4 , 9) χλωριούχο νάτριο - NaCl , 10) διττανθρακικό νάτριο - NaHCO_3 , 11) θειικό νάτριο - Na_2SO_4 , 12) χλωριούχο αμμώνιο - NH_4Cl , 13) διττανθρακικό αμμώνιο - NH_4HCO_3 και 14) θειικό αμμώνιο - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Τα πειράματα διεξήχθησαν υπό 3 διαφορετικές πιέσεις (14, 28 και 42 bar) με χρήση μεμβράνης CTA και υπερκάθαρο νερό ως υποτονικό διάλυμα. Η μέγιστη ροή διήθησης νερού που επιτεύχθηκε ήταν 10,9 LMH για το KCl , ενώ αντίστοιχα η μικρότερη ήταν ίση με 5,5 LMH για το MgSO_4 σε πίεση ίση με 28 bar. Το MgSO_4 σημείωσε και τη μικρότερη ροή άλατος ίση με 1,2 GMH, ενώ η μεγαλύτερη τιμή ροής άλατος ίση με 22 GMH για το KBr . Γενικά, τα πολυσθενή άλατα, όπως το MgCl_2 και το CaCl_2 , υπερτερούν των μονοσθενών. Αυτό ισχύει λόγω της μεγαλύτερης ακτίνας τους που οδηγεί στη μειωμένη αντίστροφη ροή των αλάτων, συγκριτικά με το NaCl (Achilli et al., 2010), ενώ μπορούν ακόμα να επιτύχουν μεγαλύτερες ωσμωτικές πιέσεις με την ίδια μοριακή συγκέντρωση, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού παραγόμενων ιόντων που σχηματίζονται κατά τη διάσταση. (Johnson et al., 2018). Ωστόσο, θέτοντας ως κριτήρια επιλογής τη μελέτη της απόδοσης της ροής διήθησης νερού και άλατος και την ικανότητα επανασυμπύκνωσης μέσω RO και το κόστος αγοράς, οι παραπάνω ανόργανες ενώσεις κατατάχθηκαν ως εξής:

- Κριτήριο 1 (Απόδοση FO): CaCl_2 , KHCO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 , NaHCO_3
- Κριτήριο 2 (Κόστος αγοράς) : KHCO_3 , MgSO_4 , NaCl , NaHCO_3 , Na_2SO_4
- Κριτήρια 1 και 2 : KHCO_3 , MgSO_4 , NaHCO_3

Οι Achilli et al., ωστόσο επισήμαναν ότι θα πρέπει κάθε φορά να λαμβάνεται υπόψη σε προγενέστερο στάδιο η εκάστοτε εφαρμογή φυσικής ώσμωσης και ο τύπος της μεμβράνης, και έπειτα να ακολουθεί η επιλογή του βέλτιστου υπερτονικού διαλύματος. Όσον αφορά, εφαρμογές FO που αποσκοπούν στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, ως καταλληλότερο υπερτονικό διάλυμα κρίθηκε το διάλυμα $MgCl_2$, καθώς λόγω της σύνθετης ιοντικής σύστασης των υγρών αποβλήτων μπορεί να προκληθούν προβλήματα επικαθήσεων των μεταλλικών αλάτων, παρουσία ιόντων, όπως Ba^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , SO_4^{-2} και CO_3^{-2} , στη μεμβράνη με επακόλουθη επιδείνωση του φαινομένου της έμφραξης. Το υδροξείδιο του μαγνησίου – $Mg(OH)_2$, ένα από τα κύρια κατακρημνίσματα του μαγνησίου που δυνητικά μπορεί να προκαλέσει επικαθίσεις, σχηματίζεται σε τιμή pH ίση με 9 (Achilli et al., 2010), και για το λόγο αυτό έκριναν ότι το $MgCl_2$ είναι το πιο ιδανικό υπερτονικό διάλυμα, λόγω της υψηλής ωσμωτικής ικανότητάς του, παρά το γεγονός ότι το κόστος του είναι μεγαλύτερο από το κοινώς χρησιμοποιούμενο $NaCl$ (Lutchmiah et al., 2014a).

Πέρα από τις ανόργανες χημικές ενώσεις, ως πιθανά υπερτονικά διαλύματα, εξετάστηκαν και ενώσεις οργανικής προέλευσης. Ωστόσο, έχουν χρησιμοποιηθεί με μικρότερη συχνότητα, συγκριτικά με τις ανόργανες διαλυμένες ουσίες, κυρίως λόγω της πιθανής βιοαποδόμησής τους. Ωστόσο, σε συνδυαστικά συστήματα FO-αναερόβιας επεξεργασίας, η βιοαποδόμηση των οργανικών ενώσεων καθώς και η πιθανή επιμόλυνση του ρεύματος τροφοδοσίας δεν αποτελεί πρόβλημα, καθώς μπορεί να ενισχυθεί η μετέπειτα αναερόβια επεξεργασία, με τις οργανικές ενώσεις να αποτελούν πηγή άνθρακα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών (Lutchmiah et al., 2014b; Ansari et al., 2015). Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα των Lutchmiah et al., εξετάστηκε η χρήση αμφιτεριόντων ως εναλλακτικά υπερτονικά διαλύματα για εφαρμογές FO με στόχο την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Οι αμφιτεριονικές ενώσεις είναι ενώσεις «ερμαφρόδιτων», ουδέτερων μορίων, οι οποίες είναι και θετικά αλλά και αρνητικά φορτισμένες. Η ιδιότητά τους αυτή τις καθιστά ιδιαίτερα ευδιάλυτες στο νερό, καθώς και σε άλλους οργανικούς διαλύτες (Σαλβάνου, 2016). Η μελέτη περιλάμβανε τα παρακάτω αμινοξέα, προς διερεύνηση : 1) βεταΐνη της γλυκίνης (glycine betaine – GB), 2) L-προλίνη, 3) γλυκίνη, 4) L-βαλίνη, 5) L-γλουταμίνη και 6) $NaCl$, ως σημείο αναφοράς. Ως υποτονικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό με χρήση μεμβράνης CTA. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ευδιάλυτες αμφιτεριονικές ενώσεις GB, γλυκίνη και L-προλίνη σημείωσαν ροή διήθησης νερού κοντά σε αυτή του $NaCl$ (4,91 GMH), ίση με 4,83, 4,59 και 4,31 GMH, αντίστοιχα. Η

ροή της διαλυμένης ουσίας για τις 3 παραπάνω οργανικές ενώσεις ήταν χαμηλότερη από αυτή του χλωριούχου νατρίου. Αντίθετα, οι ενώσεις χαμηλής διαλυτότητας χαρακτηρίστηκαν από ελάχιστες προοπτικές στη χρήση τους ως υπερτονικά διαλύματα, λόγω των χαμηλών ροών που σημείωσαν. Όσον αφορά στο κόστος αντικατάστασής τους, οι αμφιτεριονικές ενώσεις κοστίζουν τρεις φορές περισσότερο συγκριτικά με το NaCl. Παρόλα αυτά, η αντίστροφη ροή της διαλυμένων οργανικών ενώσεων προς το υποτονικό διάλυμα αντισταθμίζει το μειονέκτημα του κόστους, καθώς μπορεί να ενισχυθεί η παραγωγή ενέργειας μέσω της αναερόβιας επεξεργασίας (Lutchmiah et al., 2014b).

Υπό το πρίσμα της προ-συμπύκνωσης των αστικών υγρών αποβλήτων με επακόλουθη αναερόβια επεξεργασία, οι Ansari et al., (2015) ανέπτυξαν ένα πρωτόκολλο επιλογής για τέτοιοι είδους συστήματα, εξετάζοντας κυρίως τη ροή διήθησης νερού και διαλυμένης ουσίας. Το εύρος μελέτης περιλάμβανε συνολικά 10 οργανικές και ανόργανες ενώσεις, καθώς όπως προαναφέρθηκε η αρνητική επίδραση των οργανικών είναι αμελητέα κατά την αναερόβια επεξεργασία, ενώ οι ανόργανες επιλέχθηκαν ως σημείο αναφοράς. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν : 1) χλωριούχο νάτριο, 2) θειικό μαγνήσιο, 3) οξικό νάτριο – CH_3COONa , 4) οξικό μαγνήσιο – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$, 5) φορμικό νάτριο – HCOONa , 6) άλας δινατρίου EDTA, 7) γλυκόζη, 8) γλυκίνη, 9) γλυκερίνη και 10) ουρία. Λόγω της αυξημένης τιμής αντίστροφης ροής διαλυμένης ουσίας της γλυκερίνης και της ουρίας (15,2 και 106,3 GMH, αντίστοιχα) δεν διερευνήθηκαν περεταίρω. Όπως επισήμαναν και οι ίδιοι στην έρευνά τους, ο συντελεστής διάχυσης (B) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο κατά την επιλογή του υπερτονικού διαλύματος. Ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους διαχέονται βραδέως και συνεπώς διαρρέουν λιγότερο διαμέσου της μεμβράνης. Αποτέλεσμα στη διεργασία από ενώσεις με μικρό συντελεστή διάχυσης είναι η μείωση της ωσμωτικής πίεσης με συνεκδοχική μείωση της ροής διήθησης του διαλύτη (Corzo et al., 2017). Το 1989, οι Lobo και Quaresma, σε έρευνά τους αναφέρουν ότι ο συντελεστής διάχυσης αλλάζει ανάλογα με τη συγκέντρωση και τον τύπο άλατος. Σε αραιωμένα υδατικά διαλύματα, η τιμή του B για τα περισσότερα ιόντα είναι παρόμοια (από $0,4 \times 10^{-9}$ έως 2×10^{-9} στους 25°C). Ωστόσο, για τα θειικά, είναι σημαντικά χαμηλότερος, και εκεί αποδίδονται οι χαμηλότερες ροές διήθησης νερού κατά τη διάρκεια πειραμάτων FO (Lutchmiah et al., 2014a). Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ιοντικές οργανικές ενώσεις, όπως το οξικό νάτριο, είναι οι πλέον κατάλληλες διαλυμένες ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπερτονικά διαλύματα σε συνδυαστικές εφαρμογές φυσικής

ώσμωσης και αναερόβιας επεξεργασίας, λόγω της ικανοποιητικής ροής διήθησης των μορίων νερού και των πλεονεκτημάτων που προσφέρουν στην παραγωγή μεθανίου, όπως προέκυψε από πειράματα BMP (Biochemical Methane Potential) (Ansari et al., 2015).

Επιπλέον, γίνεται αναφορά στην έρευνα των Corzo et al. (2017), οι οποίοι εξέτασαν τις παρακάτω διαλυμένες ουσίες σε συνδυασμό με συνθετικό θαλασσινό νερό ως υποτονικό διάλυμα με χρήση μεμβρανών TFC και CTA, με στόχο την επαναχρησιμοποίηση αστικών, υγρών αποβλήτων μέσω υβριδικού συστήματος φυσικής ώσμωσης. Οι διαλυμένες ουσίες με πιθανή χρήση ως υπερτονικά διαλύματα είναι : 1) μυρμηκικό κάλιο – HCOOK , λόγω του μεγάλου συντελεστή διάχυσης που αποτρέπει σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της ICP, 2) φωσφορικό κάλιο – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, όπου χαρακτηρίζεται από τις ιδιότητες των λιπασμάτων και επιτυγχάνει μεγάλη διαφορά οσμωτικής πίεσης, 3) θειικό μαγνήσιο, για το λόγο ότι μπορεί να ανακτηθεί εύκολα μέσω NF, διεργασίας με μικρότερη κατανάλωση ενέργειας συγκριτικά με την RO, 4) χλωριούχο νάτριο, ως σημείο αναφοράς, 5) πολυακρυλικό νάτριο και 6) πολυαιθυλενογλυκόλη, όπου παρά το μεγάλο μοριακό βάρος τους, και συνεπώς μικρό συντελεστή διάχυσης, οι 2 τελευταίες ενώσεις πολυμερών μπορούν εύκολα να διαχωριστούν μέσω UF. Η καλύτερη απόδοση σε όρους ροής διήθησης νερού επιτεύχθηκε με χρήση μυρμηκικού καλίου ίση με 8,27 LMH, ενώ η μικρότερη αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας σημειώθηκε από το MgSO_4 , ίση με 0,97 GMH. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπερτονικού διαλύματος αποδίδουν μεγαλύτερη διαφορά οσμωτικής πίεσης, με συνεκδοχικά πιο αυξημένη ροή διήθησης νερού (Qin et al., 2009). Ωστόσο, οι Corzo et al. σημείωσαν ότι μετά από μία ορισμένη τιμή στη συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος δεν παρατηρείται περαιτέρω αύξηση στην τιμή της ροής διήθησης του νερού, ενώ ακόμα ότι οι μεγάλες συγκεντρώσεις λειτουργούν ανασταλτικά κατά τη διεργασία ανάκτησης του υπερτονικού διαλύματος, καθιστώντας τη ενεργειακά μη αποδοτική. Όσον αφορά στη φύση των διαλυμάτων που εξετάστηκαν, τα βασικά κριτήρια για την επιλογή του βέλτιστου υπερτονικού διαλύματος ήταν το κόστος αναπλήρωσης, το pH και η τοξικότητα, με τα διαλύματα MgSO_4 , πολυακρυλικού νατρίου και $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ να προτείνονται από τους ερευνητές, με χρήση μεμβράνης TFC (Corzo et al., 2017).

Επιπλέον, ως εναλλακτικό υπερτονικό διάλυμα για εφαρμογές εξυγίανσης υγρών αποβλήτων και αφαλάτωσης υφάλμυρων νερών μέσω φυσικής ώσμωσης, εξετάστηκε διάλυμα πολυασπार्टικού νατρίου (polyaspartic acid sodium salt –

PAspNa). Το πολυασπαρτικό νάτριο αποτελεί μία ευδιάλυτη και μη τοξική ένωση που αποδίδει υψηλή ωσμωτική πίεση. Για τον προσδιορισμό της απόδοσής του ως υπερτονικό διαλυμένη ουσία έγιναν πειράματα με χρήση απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα, ενώ ακόμα μελετήθηκε η δυναμική έκταση του φαινομένου της έμφραξης με χρήση ανόργανου διαλύματος συνθετικών υγρών αποβλήτων, με μεμβράνες TFC και CTA. Η ροή διήθησης νερού και άλατος συγκρίθηκε με αυτές των NaCl και MgCl₂, σύμφωνα με τις μετρήσεις των Achilli et al., (2010). Η ειδική αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας πολυασπαρτικού νατρίου ήταν ίση με 0,19 g/L, ενώ για το NaCl και MgCl₂ 0,75 και 0,57 g/L, αντίστοιχα. Μέσω αυτής της σύγκρισης υποδηλώνεται η μικρότερη διαρροή της διαλυμένης ουσίας διαμέσου της μεμβράνης CTA, σε αντίθεση με τα ανόργανα άλατα, για κάθε λίτρο ανακτημένου νερού που παράγεται κατά την FO. Με τη χρήση της μεμβράνης TFC, και προσανατολισμό αυτής AL-DS, η μέγιστη τιμή ροής διήθησης νερού ανήλθε σε τιμή ίση με 31,8LMH με μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος PAspNa 0,3 g/mL. Ωστόσο, σε πειράματα που έγιναν με συγκεντρώσεις διαλυμάτων από 0,01 έως 0,1 g/mL, δεν παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού της ροής διήθησης του νερού πάνω από τη συγκέντρωση των 0,1 g/mL. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο ότι η αύξηση στη ροή διήθησης του νερού είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του διαλύματος. Συνεπώς, μία συγκρίσιμη τιμή ροής διήθησης νερού με την ελάχιστη χρησιμοποιούμενη δυνατή συγκέντρωση, αυτή των 0,01 g/mL, έτσι ώστε να είναι πιο αποδοτική ενεργειακά η διεργασία ανάκτησης του υπερτονικού διαλύματος, απέδωσε τιμή ίση με 4,81 LMH. Επιπλέον, η αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας ήταν μικρή ενώ σε πειράματα που έγιναν για την έκταση του φαινομένου της έμφραξης, παρατηρήθηκε ότι η ροή του διαλύματος PAspNa προς το υποτονικό εμποδίζει τους φυσικούς μηχανισμούς δημιουργίας κρυστάλλων, που προκαλούν το φαινόμενο της ανόργανης έμφραξης. Τέλος, παρά το γεγονός ότι χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για τη χρήση του συγκεκριμένου υπερτονικού διαλύματος, προτείνεται η χρήση του για την εξυγίανση ρευμάτων υγρών αποβλήτων (Gwak et al., 2015).

Τέλος, αξίζει να γίνει αναφορά σε μία καινοτομία που εφαρμόστηκε σε σύστημα φυσικής ώσμωσης, με στόχο τη συμπύκνωση του υποτονικού διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, οι Rood et al. (2019) χρησιμοποίησαν συνθετικά αστικά λύματα ως υποτονικό διάλυμα και συνθετικό αλατόνερο ως υπερτονικό, με μεμβράνη TFC. Όμως, λόγω ότι τα μόρια του αμμωνιακού αζώτου δεν συγκρατούνται ικανοποιητικά από τη μεμβράνη, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωσή του εντός του υποτονικού

διαλύματος και να μην μπορεί εν τέλει να ανακτηθεί, οι ερευνητές οδηγήθηκαν στην καλλιέργεια και το ενοφθάλμισμα ενός είδους πράσινης άλγης, αυτού της κοινής χλωρέλλας (*Chlorella vulgaris*). Η προσθήκη της *C. vulgaris* στο υπερτονικό διάλυμα, ενός είδους ανθεκτικού σε μεγάλες συγκεντρώσεις αζώτου, καθιστώντας τη, τη μοναδική σωματιδιακή ύλη αρχικά επιτρέπει την εύκολη συγκομιδή της βιομάζας, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να χρησιμοποιήσει το αμμωνιακό άζωτο ως θρεπτικό για την ανάπτυξή του, χαρακτηρίζοντας το τροποποιημένο διάλυμα ως πολλά υποσχόμενο για την ανάκτηση $\text{NH}_4\text{-N}$ από τα αστικά λύματα. Όσον αφορά στη ροή διήθησης του νερού που σημειώθηκε, ήταν ίση με 11,6 LMH. Η προσθήκη άλγης στο υπερτονικό διάλυμα ως καινοτομία αποσκοπεί στη συγκράτηση του αμμωνιακού αζώτου εντός του υποτονικού διαλύματος, η οποία ωστόσο παρέμεινε χαμηλή, με βαθμό απόρριψης από τη μεμβράνη ίσο με 46%. Αντίστοιχα, η αύξηση συγκέντρωσης COD και φωσφορικών ήταν της τάξης του 44% (Rood et al., 2019).

Εν κατακλείδι, οι πτυχές της έρευνας για την επιλογή του κατάλληλου υπερτονικού διαλύματος ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή φυσικής ώσμωσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα, βάσει:

- i. φυσικοχημικών ιδιοτήτων της διαλυμένης ουσίας,
- ii. μεθόδων αναγέννησης,
- iii. τύπου διαλύματος τροφοδοσίας,
- iv. τελικού προϊόντος, δηλαδή καθαρού διηθήματος ή συμπυκνωμένο διάλυμα τροφοδοσίας (Johnson et al., 2018).

3. Πειραματικό πρωτόκολλο

3.1 Συνοπτική Περιγραφή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας και έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας (Ε.Υ.Τ.), του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιπλέον, παρουσιάζεται αναλυτικά η διάταξη του συστήματος φυσικής ώσμωσης που χρησιμοποιήθηκε, οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν, καθώς και όργανα-σκεύη τα οποία χρησιμοποιήθηκαν.

Συνολικά διεξήχθησαν 21 πειράματα, στα οποία διερευνήθηκε η λειτουργία του συστήματος φυσικής ώσμωσης υπό διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύκλοι των πειραμάτων που έλαβαν χώρα, οι παράμετροι που διερευνήθηκαν καθώς και οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.1 Συνοπτική παρουσίαση πειραμάτων

α/α	Τύπος μεμβράνης	Διάλυμα Feed	Διάλυμα Draw	Μ.Ο ΔΠ (bar)	Αριθμός πειραμάτων	Μετρήσεις
1 ^{ος} κύκλος πειραμάτων						
1	TFC	DI Water	NaCl	26	2	EC, T, Μάζα
2	TFC	DI Water	NaCl	49	2	EC, T, Μάζα
3	TFC	DI Water	MgSO ₄	29	2	EC, T, Μάζα
4	TFC	DI Water	MgSO ₄	47	2	EC, T, Μάζα
5	TFC	DI Water	CaCl ₂	30	2	EC, T, Μάζα
6	TFC	Συνθετικά λύματα	NaCl	20	1	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³
7	TFC	Συνθετικά λύματα	NaCl	19,5	2	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³
8	TFC	Συνθετικά λύματα	NaCl	16	1	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³
9	TFC	Στραγγίδια Α' βάρθμιας παχυμένης υλός	NaCl	24	1	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P

10	TFC	Στραγγίδια Α'βάθμιας παχυμένης λύσης	NaCl	25	1	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
2^{ος} κύκλος πειραμάτων						
1^ο set						
11	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	21	-	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -
12	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	30	-	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -
13	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	31	-	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -
14	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	33	-	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -
15	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	32	-	EC, T, Μάζα, COD, Cl ⁻ , NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -
2^ο set						
16	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	63	-	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
17	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	63	-	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
18	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	64	-	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
19	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	65	-	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
20	CTA	Συνθετικά λύματα	NaCl	63	-	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
3^ο set						
21	CTA	Συνθετικά KHP	NaCl	63	-	EC, T, Μάζα, COD, NH ₄ -N ⁺ , PO ₄ ⁻³ -P
DI Water	Απιονισμένο νερό Deionized water					
EC	Ηλεκτρική αγωγιμότητα Electrical conductivity					
T	Θερμοκρασία					
TFC	Σύνθετο λεπτό στρώμα Thin Film Composite					
CTA	Τριοξική κυτταρίνη Triacetate cellulose					

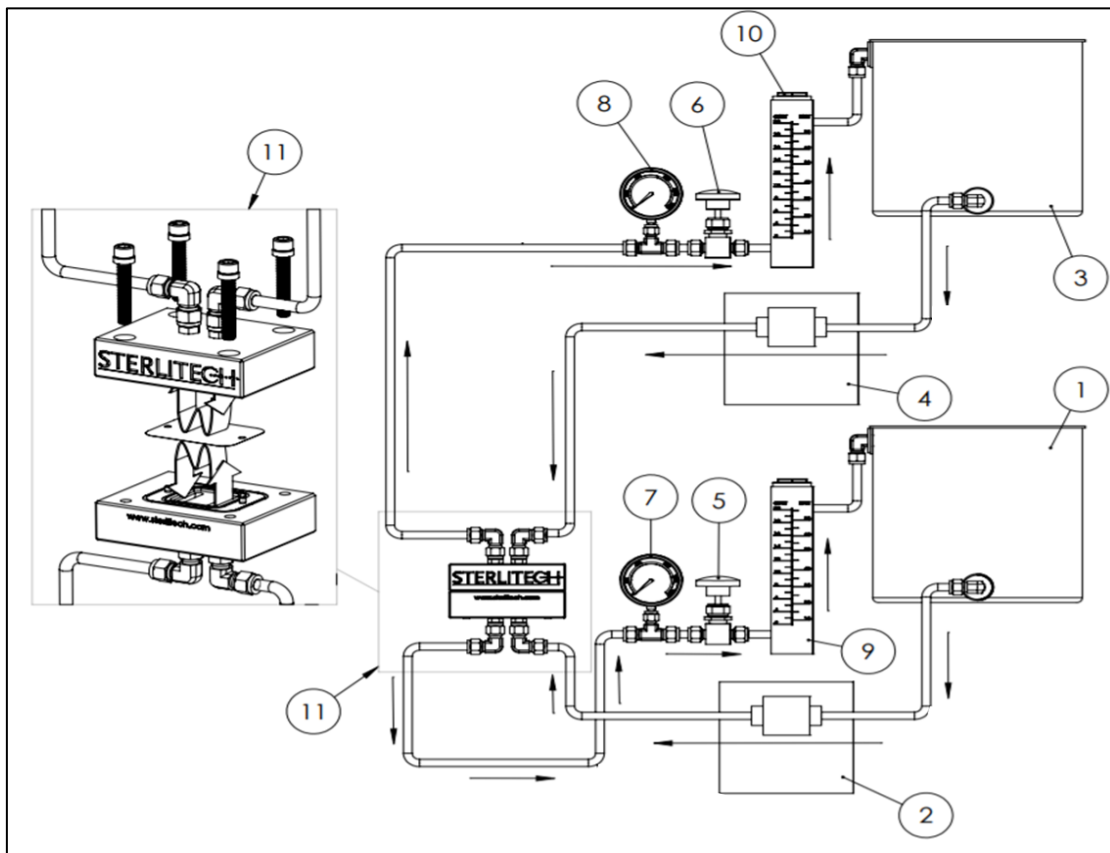
Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 2 τύποι μεμβρανών και συνεπώς τα πειράματα διακρίθηκαν βάσει αυτών σε 2 κύκλους. Στον 1^ο κύκλο έλαβαν χώρα 10 διαφορετικά πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως υποτονικό διάλυμα απιονισμένο νερό, συναρτήσει διαφορετικών τύπων υπερτονικών διαλυμάτων (NaCl, MgSO₄, CaCl₂). Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε μόνο NaCl ως υπερτονικό διάλυμα τόσο σε συνθετικά

αστικά λύματα, όσο και σε στραγγίδια πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος, συναρτήσει διαφορετικών χρόνων παραμονής. Στο 2^ο κύκλο πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ξανά συνθετικά αστικά λύματα, με τη διαφορά όμως της χρήσης διαφορετικού τύπου μεμβράνης. Τα πειράματα του 2^{ου} κύκλου, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1, κατηγοριοποιήθηκαν σε τρία set, καθώς ίδιου τύπου υποτονικά και υπερτονικά διαλύματα εξετάστηκαν κάτω από διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες.

3.2 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

Για τη διεξαγωγή της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε σύστημα διήθησης πειραματικής κλίμακας της εταιρείας Sterlitech, με κωδικό CF042SS-FO, το οποίο έχει σχεδιαστεί για την εφαρμογή των ωσμωτικών διεργασιών, τόσο της φυσικής ώσμωσης, όσο και της ώσμωσης παρατεταμένης πίεσεως. Σε όλα τα πειράματα επιλέχθηκε να εφαρμοστεί η συμβατική διάταξη της φυσικής ώσμωσης, κατά την οποία η μεμβράνη τοποθετείται με προσανατολισμό AL-FS, δηλαδή το ενεργό στρώμα της μεμβράνης (Active Layer- AL) έρχεται σε επαφή με το ρεύμα του υποτονικού διαλύματος/διαλύματος τροφοδοσίας (Feed Solution-FS), ενώ το πορώδες στρώμα υποστήριξης έρχεται σε επαφή με το υπερτονικό διάλυμα.

Στο παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους. Πιο συγκεκριμένα, τα δυο διαλύματα με τη βοήθεια των περισταλτικών αντλιών (Masterflex 75211-5 της εταιρείας ColeParmer, με κεφαλές MicroPump L18428) οδηγούνται στο σύστημα της ώσμωσης, όπου όπως προαναφέρθηκε, το υποτονικό διάλυμα έρχεται σε επαφή με το ενεργό στρώμα της μεμβράνης (κάτω κεφαλή), ενώ αντίστοιχα το υπερτονικό με το πορώδες στρώμα στήριξης. Μετά τη διεπαφή των διαλυμάτων μέσω της μεμβράνης, ακολουθεί η μέτρηση της παροχής τους με τη χρήση δυο ροόμετρων (Site Read Panel Mount Flowmeter, 316SS Float, 0.1 έως 1.0 gPM, της εταιρείας Sterlitech). Η παροχή παρέμεινε σταθερή και ίση με 1,2 LPM, σε όλα τα προαναφερθέντα πειράματα. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα εκάστοτε διαλύματα ανακυκλοφορούνταν συνεχώς καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.



Σημείο Περιγραφή

- 1 Υποτονικό διάλυμα
- 2 Περισταλτική αντλία υποτονικού διαλύματος
- 3 Υπερτονικό διάλυμα
- 4 Περισταλτική αντλία υπερτονικού διαλύματος
- 5 Βαλβίδα ελέγχου της πίεσης του υποτονικού διαλύματος
- 6 Βαλβίδα ελέγχου της πίεσης του υπερτονικού διαλύματος
- 7 Μανόμετρο υποτονικού διαλύματος
- 8 Μανόμετρο υπερτονικού διαλύματος
- 9 Παροχόμετρο υποτονικού διαλύματος
- 10 Παροχόμετρο υπερτονικού διαλύματος
- 11 Σύστημα εμπρόσθιας ώσμωσης CF042SS

Σχήμα 3.1 Διάγραμμα ροής πειραματικής διάταξης



Σχήμα 3.2. Απεικόνιση συστήματος CF042SS φυσικής ώσμωσης

Αναλυτικότερα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.2, το εν λόγω σύστημα ώσμωσης διαθέτει 2 κεφαλές (άνω και κάτω), δυο λαστιχάκια στεγανοποίησης καθώς και ακίδες ευθυγράμμισης της μεμβράνης, οι οποίες είναι τοποθετημένες στην κάτω κεφαλή. Η ενεργή επιφάνεια του συστήματος είναι ίση με 42 cm², ενώ το βάθος και το πλάτος κάθε καναλιού είναι ίσο με 2,3 mm και 39 mm, αντίστοιχα.

Επιπλέον, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 2 δοχεία ωφέλιμου όγκου 5 L

που περιείχαν τα εκάστοτε υπερτονικά και υποτονικά διαλύματα.

3.2.1 Μεμβράνες φυσικής ώσμωσης

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκαν 2 τύποι μεμβρανών. Στον 1^ο πειραματικό κύκλο χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη επίπεδου φύλλου της εταιρείας Porifera, τύπου TFC (Thin Film Composite- Πολυσύνθετη Μεμβράνη λεπτού στρώματος) (Porifera Inc., Hayward, CA, USA). Τα χαρακτηριστικά της προαναφερθείσας μεμβράνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 Στοιχεία απόδοσης μεμβράνης τύπου TFC

Απόδοση μεμβράνης τύπου TFC
Ροή διήθησης νερού, FO Mode: 33 ± 2 LMH
Ροή αλάτων: 0.50 ± 0.2 g/L
Δομική παράμετρος S: 215 ± 30 microns
Εύρος pH: 2 - 11

Κατά τη διάρκεια του 2^{ου} πειραματικού κύκλου χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη τύπου CTA (asymmetric cellulose TriAcetate membrane - Ασύμμετρη μεμβράνη τριοξικής κυτταρίνης) της εταιρείας FTS H2O™. Οι συνθήκες λειτουργίας που προτείνονται από τον κατασκευαστή για την προαναφερθείσα μεμβράνη παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3 Στοιχεία συνθηκών λειτουργίας μεμβράνης τύπου CTA

Συνθήκες λειτουργίας μεμβράνης τύπου CTA
Μέγιστη Θερμοκρασία λειτουργίας: 50 ° C
Ελάχιστη διαμεμβρανική πίεση: 5 psi
Μέγιστη πίεση εισόδου 75 psi
Εύρος pH: 3-7

Η αποθήκευση καθώς και η ενεργοποίηση των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε με βάση τις οδηγίες των κατασκευαστών (αποθήκευση σε διάλυμα NaHSO₃, περιεκτικότητας ίσης με 1%, ενεργοποίηση με βύθιση σε απιονισμένο νερό), ενώ για την αποθήκευσή τους χρησιμοποιήθηκαν αδιάφανα δοχεία, καθώς το φως μπορεί να επηρεάσει την αποδοτικότητα της μεμβράνης.

3.3 Πειραματική διαδικασία

Πριν από την έναρξη κάθε πειράματος, πραγματοποιούνταν ο καθαρισμός του συστήματος και η ενεργοποίηση της μεμβράνης με τη χρήση απιονισμένου νερού, το οποίο εφαρμόζοταν τόσο στη θέση του υποτονικού, όσο και του υπερτονικού διαλύματος για περίπου 10 λεπτά.

Μετά το πέρας των 10 πρώτων λεπτών, τα επιθυμητά διαλύματα προς διερεύνηση τοποθετούνταν επάνω σε ζυγούς και ξεκινούσε η λειτουργία του συστήματος. Ουσιαστικά, η πειραματική διερεύνηση ξεκινούσε μετά το πέρασμα των πρώτων 10-15 λεπτών, καθώς πρέπει πρώτα να απομακρυνθεί ο τυχόν παγιδευμένος αέρας από το σύστημα αλλά και να σταθεροποιηθούν οι ροές των δυο διαλυμάτων πριν την έναρξη του πειράματος. Παράλληλα, σε κάθε δοχείο τοποθετούνταν όργανο μέτρησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ύστερα από την παρέλευση των πρώτων 15 λεπτών, ξεκινούσε η καταγραφή των διερευνώμενων παραμέτρων ανά 5 ή 10 λεπτά, με ελάχιστη διάρκεια τις 6 ώρες. Πιο συγκεκριμένα, ανά 5 ή 10 λεπτά, γινόταν καταγραφή της μάζας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της θερμοκρασίας του κάθε διαλύματος. Ταυτόχρονα, γινόταν, με σπανιότερη συχνότητα, καταγραφή και ρύθμιση της τιμής του pH των διαλυμάτων με χρήση H₂SO₄ 5N, έτσι ώστε η τιμή του pH να βρίσκεται εντός του εύρους που συνιστούν οι κατασκευαστές της εκάστοτε μεμβράνης.

Τέλος, στην αρχή του πειράματος, στη μέση αλλά και στο τέλος, λαμβάνονταν δείγματα από τα δύο δοχεία για τις αναλύσεις που αναγράφονται στον Πίνακα 3.1.

3.3.1 Υπολογισμός ροής διήθησης νερού και αλάτων

Για τον προσδιορισμό της ροής διήθησης του νερού (J_w) και των αλάτων (J_s) χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω Εξίσωση 7 και Εξίσωση 8, αντίστοιχα (Foncillas, 2017).

$$J_w = \frac{V_o^F - V_i^F}{A_m * \Delta t}$$

Εξίσωση 7

Όπου

J_w : η ροή διήθησης του νερού $\left(\frac{L}{m^2 * h}\right)$

V_o^F : ο όγκος του διαλύματος Feed για $t=0$ (L)

V_i^F : ο όγκος του διαλύματος Feed για $\Delta t=i$ min (L)

A_m : η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης = 0,0042 m²

Αντίστοιχα, ο υπολογισμός της ροής του άλατος (J_s) προσδιορίζεται βάσει της Εξίσωση 8 (Foncillas, 2017). Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματα που διεξήχθησαν η ροή των αλάτων προσδιορίστηκε με βάση την αύξηση της αγωγιμότητας του υποτονικού διαλύματος. Προκειμένου να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των αλάτων στο υποτονικό διάλυμα, κατασκευάστηκαν πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης που συσχετίζουν τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο υδατικό μέσο συναρτήσει της αγωγιμότητας (Παράρτημα, Α).

$$J_s = \frac{m_i^F - m_o^F}{A_m * \Delta t}$$

Εξίσωση 8

Όπου

J_s : η ροή του άλατος $\left(\frac{g}{m^2 * h}\right)$

m_o^F : η μάζα του διαλύματος Feed για $t=0$ (g)

m_i^F : η μάζα του διαλύματος Feed για $\Delta t=i$ min (g)

A_m : η επιφάνεια της μεμβράνης = 0,0042 m²

Επίσης, μέσω της Εξίσωση 5 γίνεται υπολογισμός του λόγου της ροής των αλάτων προς τη ροή διήθησης του νερού, δηλαδή του όρου $J_{specific}$, που σχετίζεται με

την απόδοση των μεμβρανών και εξαρτάται από την επιλεκτικότητα του ενεργού στρώματος της μεμβράνης (Bell et al., 2016).

$$J_{\text{specific}} = \frac{J_s}{J_w} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right)$$

Τέλος, υπολογίζεται ο συντελεστής διαπερατότητας του νερού (A) για κάθε μεμβράνη (Cath et al., 2013), από την παρακάτω Εξίσωση 9,

$$A = \frac{J_w}{\Delta\pi} \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^2 * \text{h} * \text{atm}} \right)$$

Εξίσωση 9

3.3.2 Υπολογισμός εγκάρσιας ταχύτητας ροής

Η εγκάρσια ταχύτητα ροής (Cross Flow Velocity- CFV) είναι η γραμμική ταχύτητα της ροής που εφάπτεται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η εγκάρσια ταχύτητα ροής επηρεάζει τις υδροδυναμικές συνθήκες εντός της συσκευής FO, με αποτέλεσμα να επιδρά τόσο στο φαινόμενο της έμφραξης, όσο και στο φαινόμενο πόλωσης της συγκέντρωσης. Σε συστήματα πειραματικής κλίμακας, η εγκάρσια ταχύτητα ροής υπολογίζεται ως εξής (www.sterlitech.com):

$$\text{CFV} = \frac{\text{Ρυθμός ροής}}{\text{Πλάτος} * \text{Βάθος}} \text{ (m/s)}$$

Εξίσωση 10

Όπου, στην παρούσα διπλωματική:

$$\text{Παροχή} = 1,2 \text{ L/m} = 0,002 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Πλάτος συσκευής} = 0,039 \text{ m}$$

$$\text{Βάθος συσκευής} = 0,0023 \text{ m}$$

Συνεπώς, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, εφόσον η παροχή διατηρούνταν σταθερή, η τιμή της εγκάρσιας ταχύτητας ροής ήταν ίση με 0,223 m/s.

3.3.3 Υπολογισμός συντελεστή συμπύκνωσης νερού

Ο συντελεστής συμπύκνωσης νερού (Water Concentration Factor -WCF) αποδίδει το βαθμό συμπύκνωσης του υποτονικού διαλύματος για δεδομένη χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια του πειράματος και υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση (Blandin et al., 2020):

$$WCF = \frac{V_o^F}{V_i^F}$$

Εξίσωση 11

Όπου,

V_o^F : ο όγκος του διαλύματος Feed για $t=0$ (L)

V_i^F : ο όγκος του διαλύματος Feed για $\Delta t=i$ min (L)

3.3.4 Υπολογισμός ανάκτησης νερού

Με τον όρο ανάκτηση νερού (Water Recovery -WR) υποδηλώνεται η ποσότητα του νερού που διέρχεται από το υπερτονικό διάλυμα προς το υποτονικό και υπολογίσθηκε ως εξής:

$$WR = \frac{V_i^F - V_o^F}{V_i^F} * 100 \text{ (\%)}$$

Εξίσωση 12

Όπου

V_o^F : ο όγκος του διαλύματος Feed για $t=0$ (L)

V_i^F : ο όγκος του διαλύματος Feed για $\Delta t=i$ min (L)

3.3.5 Υπολογισμός ποσοστού συσσώρευσης φυσικοχημικών παραμέτρων

Με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης υπολογίζεται το ποσοστό σε όρους μάζας της εκάστοτε φυσικοχημικής παραμέτρου (COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, PO_4^-) που συγκρατείται στο υποτονικό διάλυμα, λόγω της επιλεκτικότητας της μεμβράνης (Singh et al., 2019):

$$\Gamma_x = \frac{V_i^F * C_i^{F,x}}{V_o^F * C_o^{F,x}} * 100$$

Εξίσωση 13

Όπου,

$C_i^{F,x}$: η τιμή της συγκέντρωσης της εκάστοτε παραμέτρου (COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$) για $\Delta t=i$ min (mg/L)

$C_o^{F,x}$: η τιμή της συγκέντρωσης της εκάστοτε παραμέτρου (COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$) για $t=0$ (mg/L)

3.3.6 Υπολογισμός ποσοστού απόρριψης της μεμβράνης

Ο υπολογισμός του ποσοστού απόρριψης των ρυπογόνων ουσιών στα εκάστοτε διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν από τις μεμβράνες υπολογίσθηκε βάσει της κάτωθι εξίσωσης (Wang et al., 2016):

$$R = 1 - \frac{C_i^{D,x}}{C_i^{F,x}} * 100$$

Εξίσωση 14

Όπου,

$C_i^{D,x}$: η τιμή της συγκέντρωσης της εκάστοτε παραμέτρου (COD, NH₄-N, PO₄-P)
για Δt=i min (mg/L)

$C_i^{F,x}$: η τιμή της συγκέντρωσης της εκάστοτε παραμέτρου (COD, NH₄-N, PO₄-P)
για Δt=i min (mg/L)

3.4 Περιγραφή πειραματικών κύκλων

3.4.1 Πρώτος κύκλος πειραμάτων: Εφαρμογή μεμβράνης τύπου TFC

3.4.1.1 Υποτονικό διάλυμα απιονισμένου νερού συναρτήσεως διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε δυο ωσμωτικές πιέσεις

Όπως προαναφέρθηκε, στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό ως υποτονικό διάλυμα συναρτήσεως τριών διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε δυο διαφορετικές ωσμωτικές πιέσεις στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της απόδοσης/αποτελεσματικότητας των διαφορετικών ωσμωτικών διαλυμάτων και ωσμωτικών πιέσεων για τη συμπύκνωση του υποτονικού διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε NaCl σε συγκεντρώσεις που αντιστοιχούσαν σε δυο ωσμωτικές πιέσεις, 26 και 49 bar, MgSO₄ σε συγκεντρώσεις που αντιστοιχούσαν στα 29 και 47 bar και CaCl₂ σε συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε 30 bar.

Η γραμμομοριακή συγκέντρωση που απαιτείται για την επίτευξη ωσμωτικής πίεσης ίσης με 26 και 49 bar ποικίλλει σημαντικά μεταξύ των διαλυμάτων που επιλέχθηκαν. Στη συνέχεια, στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις που απαιτούνται για την επίτευξη ωσμωτικής πίεσης ίσης με 28 bar.

Πίνακας 3.4 Γραμμομοριακές συγκεντρώσεις για την επίτευξη ωσμωτικής πίεσης ίσης με 28 bar

Υπερτονικό διάλυμα	Γραμμομοριακή Συγκέντρωση M (mol/L)	Ωσμωτική Πίεση (bar)	Βιβλιογραφική Αναφορά
NaCl	0,6	28	Achilli et al., 2010
MgSO ₄	1,17	28	Achilli et al., 2010
CaCl ₂	0,39	28	Achilli et al., 2010

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1 στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη επίπεδου φύλλου της εταιρείας Porifera τύπου TFC (Thin Film Composite- Πολυσύνθετη Μεμβράνη λεπτού στρώματος) (Porifera Inc., Hayward, CA, USA). Όλα τα προαναφερθέντα πειράματα διήρκησαν 6 ώρες, κατά τις οποίες καταγραφόταν ανά πέντε λεπτά το βάρος των δυο διαλυμάτων, η ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και η θερμοκρασία τους.

3.4.1.2 Υποτονικό διάλυμα συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικό διάλυμα NaCl συναρτήσει του χρόνου παραμονής

Διεξήχθησαν συνολικά 3 πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν συνθετικά αστικά λύματα ως υποτονικό διάλυμα, ενώ ως υπερτονικό διάλυμα εφαρμόστηκε NaCl 0,5 M στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης. Τα συνθετικά αστικά λύματα που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$), χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl), θειικό αμμώνιο [$(NH_4)_2SO_4$] και δισόξινο φωσφορικό κάλιο (K_2HPO_4), τα χαρακτηριστικά των οποίων αποτυπώνονται στον Πίνακα 3.5. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου παραμονής στη διεργασία της συμπύκνωσης. Συγκεκριμένα, το 1^ο πείραμα διήρκησε 6 ώρες, το 2^ο 24 ώρες και το 3^ο 48 ώρες. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε όλα τα πειράματα του πρώτου κύκλου χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη επίπεδου φύλλου της εταιρείας Porifera, τύπου TFC. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγραφόταν ανά 10 λεπτά για τις πρώτες έξι ώρες η τιμή της μάζας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της θερμοκρασίας των 2 διαλυμάτων, ενώ λαμβάνονταν δείγματα για τη μέτρηση του COD, του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών στις 6, 24 και 48 ώρες, αντίστοιχα. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος και η αντίστοιχη ωσμωτική πίεση δεν παρέμειναν σταθερές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της διεργασίας της ώσμωσης.

Πίνακας 3.5 Χαρακτηριστικά συνθετικών αστικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Παράμετρος	Μέση τιμή συγκέντρωσης (mg/L)
COD	600
NH₄⁺-N	40-60
PO₄⁻³-P	3-6

3.1.4.3 Υποτονικό διάλυμα στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος και υπερτονικό διάλυμα NaCl συναρτήσει του χρόνου παραμονής

Για τις ανάγκες του συγκεκριμένου πειράματος χρησιμοποιήθηκαν στραγγίδια πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος από το Κέντρο Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας, τα οποία εφαρμόστηκαν στο σύστημα φυσικής ώσμωσης ως υποτονικό

διάλυμα, ενώ ως υπερτονικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaCl σε μέση οσμωτική πίεση ίση με 25 bar. Τα χαρακτηριστικά των στραγγιδίων που χρησιμοποιήθηκαν αναγράφονται στον Πίνακα 3.6. Συνολικά, διεξήχθησαν 2 δοκιμές κατά τις οποίες διερευνήθηκαν 2 διαφορετικοί χρόνοι παραμονής, 96 και 169 ωρών, αντίστοιχα. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας συμπύκνωσης των στραγγιδίων σε συνδυασμό με την επίδραση του χρόνου λειτουργίας του συστήματος φυσικής ώσμωσης. Τα πειράματα αυτά επίσης πραγματοποιήθηκαν με χρήση μεμβράνης TFC της εταιρείας Porifera. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταγραφόταν ανά 10 λεπτά για τις πρώτες τρεις ώρες η τιμή της μάζας, της αγωγιμότητας και της θερμοκρασίας των 2 διαλυμάτων, ενώ λαμβάνονταν δείγματα για τη μέτρηση του COD, του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών ανά τακτά χρονικά διαστήματα για κάθε πείραμα.

Πίνακας 3.6 Χαρακτηριστικά στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Παράμετρος		Μέση τιμή συγκέντρωσης (mg/L)
Ολικό COD	CODt	769
Διαλυτό COD	CODs	193,5
Αμμωνιακό άζωτο	NH ₄₊ -N	53,59
Ορθοφωσφορικά	PO ₄ ⁻³ -P	10,06
Ολικός φώσφορος	TP	27,02
Αλκαλικότητα	Alk	504
Ολικά αιωρούμενα στερεά	TSS	568
Πτητικά αιωρούμενα στερεά	VSS	442

3.4.2 Δεύτερος κύκλος πειραμάτων: Εφαρμογή μεμβράνης τύπου CTA

3.4.2.1 Υποτονικό διάλυμα συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικό διάλυμα NaCl 0,5-0,6 M για εκτεταμένο χρόνο λειτουργίας

Στο πείραμα αυτό εφαρμόστηκαν συνθετικά αστικά λύματα, η σύσταση των οποίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5 και διάλυμα NaCl 0,5-0,6 M στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης για εκτεταμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας. Σε αυτό το σημείο

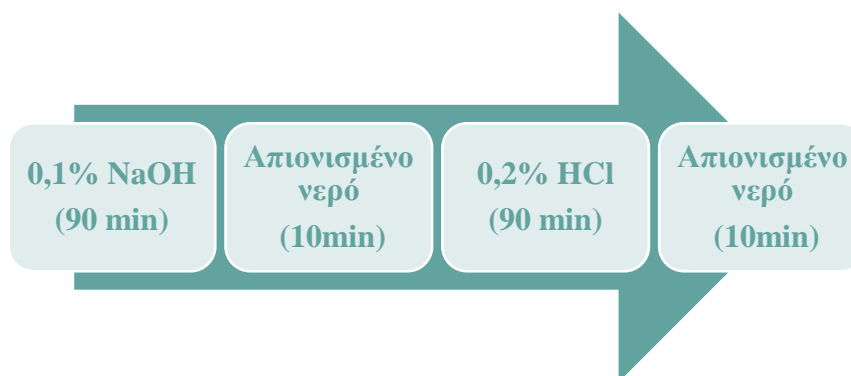
αξίζει να σημειωθεί ότι στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεμβράνη.

Αρχικά, διερευνήθηκε η δυνατότητα συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων για ένα διάστημα 96 ωρών. Χρίζει επισήμανσης το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος η ωσμωτική πίεση του υπερτονικού διαλύματος δεν παρέμεινε σταθερή, αλλά μειώνονταν με την πάροδο του χρόνου. Στη συνέχεια, επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα για το ίδιο χρονικό διάστημα, με τη διαφορά ότι η ωσμωτική πίεση ρυθμιζόταν κάθε 24 ώρες με την προσθήκη πυκνού διαλύματος NaCl κατάλληλης συγκέντρωσης, στο υπερτονικό διάλυμα. Έπειτα, υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες έλαβε χώρα ακόμη μια δοκιμή, η διάρκεια της οποίας ήταν ίση με 144 ώρες. Μετά το πέρας των συνολικά 360 ωρών χρήσης της μεμβράνης παρατηρήθηκε μείωση στην ικανότητα συμπύκνωσης των συνθετικών λυμάτων. Συνεπώς, δοκιμάστηκε αρχικά η αποκατάσταση των συνθηκών λειτουργίας της, με την εφαρμογή φυσικού καθαρισμού, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό τόσο στη θέση του υπερτονικού, όσο και στη θέση του υποτονικού διαλύματος, για ένα διάστημα 24 ωρών. Η ταχύτητα της εγκάρσιας ροής κατά τη διάρκεια του καθαρισμού παρέμεινε ίδια και ίση με 0,223 m/s, διερευνώντας στο ελάχιστο δυνατό εύρος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Ansari et al., 2018). Στη συνέχεια, έλαβε χώρα ακόμη μια δοκιμή κατά την οποία εφαρμόστηκαν συνθετικά αστικά λύματα και διάλυμα NaCl 0,6 M στο σύστημα της ώσμωσης. Όπως φαίνεται και στην ενότητα 4.3.1, τα αποτελέσματα του τελευταίου πειράματος, οδήγησαν στην εφαρμογή χημικού καθαρισμού με τη χρήση διαλυμάτων HCl και NaOH, όπως ορίζεται από τον κατασκευαστή για την αποκατάσταση της απόδοσης της μεμβράνης. Η μέθοδος καθαρισμού που εφαρμόστηκε παρουσιάζεται παρακάτω.

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα αλκαλικά διαλύματα (από 0,01 έως 0,1% NaOH) χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων και μικροοργανισμών από την επιφάνεια και τους πόρους των μεμβρανών της φυσικής ώσμωσης, ενώ τα όξινα διαλύματα (από 0,1 έως 0,2% όπως το HCl) χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση των ανόργανων ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, τα αλκαλικά διαλύματα θα πρέπει να εφαρμόζονται πριν την εφαρμογή των όξινων διαλυμάτων, καθώς υπό συνθήκες χαμηλού pH ορισμένες οργανικές ουσίες έχουν την τάση να δημιουργούν δεσμούς με τη μεμβράνη.

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0,1% NaOH και 0,2% HCl, τόσο στο υπερτονικό, όσο και στο υποτονικό διάλυμα, ενώ η χρονική διάρκεια ανακυκλοφορίας του εκάστοτε διαλύματος στο σύστημα ήταν ίση με 90 λεπτά. Μεταξύ

των δυο διαφορετικών διαλυμάτων έλαβαν χώρα ο καθαρισμός του συστήματος με απιονισμένο νερό για περίπου 10 λεπτά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3. Επιπλέον, θα πρέπει να επισημανθεί ότι το pH των διαλυμάτων κατά τη διάρκεια του χημικού καθαρισμού διατηρήθηκε σταθερό εντός του εύρους που προτείνεται από τον κατασκευαστή (Πίνακας 3.3).



Σχήμα 3.3 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας καθαρισμού της μεμβράνης CTA

3.4.2.2 Υποτονικό διάλυμα συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικό διάλυμα NaCl 1,3 M

Στο πείραμα αυτό εφαρμόστηκαν συνθετικά αστικά λύματα και διάλυμα NaCl περίπου διπλάσιας συγκέντρωσης, από τα πειράματα της ενότητας 3.4.2.2, και ίσης με 1,3 M στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης. Όπως και στο προηγούμενο set πειραμάτων, η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια για κάθε πείραμα.

Η συνολική διάρκεια των πειραμάτων αυτών ήταν ίση με 184 ώρες. Πιο συγκεκριμένα, το 1^ο πείραμα διήρκησε 46 ώρες, τα δύο επόμενα 45 ώρες, ενώ η διάρκεια των δύο τελευταίων πειραμάτων αυτού του set μειώθηκε στο μισό. Στόχος των πειραμάτων αυτών ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης και κατ' επέκταση της ωσμωτικής πίεσης στη διαδικασία της συμύκνωσης των συνθετικών λυμάτων με τη χρήση μεμβράνης τύπου CTA. Σε αντίθεση με το προηγούμενο set πειραμάτων και σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ενότητας 4.3.2, δεν κρίθηκε απαραίτητη η διαδικασία καθαρισμού της μεμβράνης με στόχο της βελτίωσης της απόδοσής της.

3.4.2.3 Διερεύνηση της βέλτιστης χρονικής διάρκειας λειτουργίας του συστήματος φυσικής ώσμωσης υπό την εφαρμογή υποτονικού διαλύματος συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl 1,3 M

Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις προηγούμενες διερευνήσεις, επιλέχθηκε να εξεταστεί η δυνατότητα συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων σε επίπεδο εικοσιτετραώρου. Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα αυτό εφαρμόστηκαν αστικά συνθετικά λύματα ως υποτονικό διάλυμα και NaCl 1,3 M ως υπερτονικό στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης, ενώ οι φυσικοχημικές παράμετροι του COD, NH₄-N και PO₄-P προσδιορίστηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα (2, 4, 6, 12, 20, 24 ώρες), προκειμένου να αξιολογηθεί η δυνατότητα συμπύκνωσης τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του παρόντος πειράματος, η παράμετροι της αγωγιμότητας και της μάζας καταγράφονταν ανά 10 λεπτά με τη χρήση λογισμικού του ζυγού FKB 8KO.1A της εταιρείας Kern και του controller SC1000 της εταιρείας Hach.

3.5 Εργαστηριακές αναλύσεις

3.5.1 Προσδιορισμός ολικού και διαλυτού COD

Μέσω του προσδιορισμού του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) πραγματοποιείται η μέτρηση του οργανικού φορτίου, που περιέχεται σε αστικά ή βιομηχανικά λύματα, είτε αυτό είναι βιοαποικοδομήσιμο είτε όχι. Το COD ορίζεται ως η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώνεται για την οξείδωση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα. Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε CO_2 , H_2O , NH_4^+ , PO_4^{-3} , SO_4^{-3} και του διχρωμικού ανιόντος (Cr^{+6}) σε χρωμικό (Cr^{+3}). Για την πραγματοποίηση της διεργασίας απαιτείται όξινο περιβάλλον με προσθήκη 50% H_2SO_4 , παρουσία καταλύτη Ag_2SO_4 , καθώς και χώνευση σε θερμοκρασία 150 °C για 2 ώρες. Στην παρούσα διπλωματική, προσδιορίστηκαν το ολικό και διαλυτό COD τόσο των τροφοδοτούμενων διαλυμάτων, όσο και των υπερτονικών διαλυμάτων.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια, όργανα και συσκευές:

- Φιαλίδια HACH LCK314 με εύρος τιμών συγκέντρωσης 150 – 1000 mg/L
- Φιαλίδια HACH LCK014 με εύρος τιμών 1000 – 10000 mg/L
- Φιαλίδια HACH LCK1814 με δυνατότητα μέτρησης μέχρι 20.000 mg/L Cl⁻
- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACHDR2800
- Συσκευή διήθησης με αντλία κενού για τον προσδιορισμό του διαλυτού κλάσματος
- Μembrάνες Whatman με μέγεθος πόρων 0,45 μm για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD

Η πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου COD έγινε κατά τη μέθοδο 5220 D του Standard Methods, κατά την οποία γίνεται προσθήκη 2 mL δείγματος στα έτοιμα φιαλίδια HACH για τον προσδιορισμό του ολικού COD και 2 mL διηθημένου δείγματος για τον προσδιορισμό του διαλυτού COD. Ακολούθως, πραγματοποιείται ανακίνηση των φιαλιδίων και τοποθετούνται σε συσκευή χώνευσης για 2 ώρες σε θερμοκρασία 150 °C. Μετά το πέρας των 2 ωρών, απομακρύνονται τα φιαλίδια από τη συσκευή και εφόσον έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετούνται σε φασματοφωτόμετρο για την καταμέτρηση της απορρόφησης, αποδίδοντας τις συγκεντρώσεις τους σε mg/L.

3.5.2 Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) και θερμοκρασίας (T)

Ο προσδιορισμός της αγωγιμότητας, και ταυτόχρονα της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φορητής συσκευής Multi 3510 IDS της εταιρείας WTW στο υποτονικό διάλυμα και με τη χρήση του controller Hach SC1000, στο οποίο είχε τοποθετηθεί κατάλληλο ηλεκτρόδιο αγωγιμότητας. Για τη μέτρηση της αγωγιμότητας, το δείγμα θα πρέπει να βρίσκεται υπό συνθήκες ανάδευσης με τη βοήθεια ενός αναδευτήρα. Μετά τη μέτρηση του το αγωγιμόμετρο αφαιρείται από το δείγμα, ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και αποθηκεύεται. Η τιμή της θερμοκρασίας λαμβάνεται ως ένδειξη στην οθόνη του κάθε οργάνου, όμοια με την τιμή της αγωγιμότητας.

3.5.3 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Το άζωτο εμφανίζεται στα ανεπεξέργαστα λύματα, και αντίστοιχα στα προσομοιωμένα συνθετικά λύματα, συνήθως υπό μορφή αμμωνίας και οργανικού αζώτου. Στη συγκεκριμένη διπλωματική, προσδιορίστηκε το αμμωνιακό άζωτο με τη μέθοδο Nessler.

Η μέθοδος Nessler είναι ουσιαστικά η αφαίρεση μέσω απόταξης του αμμωνιακού αζώτου από το δείγμα και τελικά η μέτρηση της συνολικής ποσότητας της εκλυόμενης αμμωνίας. Βάσει της μεθόδου APHA 4500-NH₃B, C:2015 επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου, όπου κατάλληλος όγκος δείγματος (mL) και διάλυμα βάσης NaOH 6N, που βοηθά στη διατήρηση του pH σε τιμές κοντά στο 9,5, τοποθετείται κατάλληλη φιάλη σε συσκευή απόσταξης BUCHI K-314, όπου υπό αλκαλικές συνθήκες διοχετεύονται υδρατμοί στο δείγμα. Η συλλογή της αμμωνίας πραγματοποιείται σε διάλυμα 10 mL βορικού οξέος, που έχει προστεθεί στην κωνική φιάλη του αποστάγματος, υπό μορφή αμμωνίου. Στη συνέχεια, σε ογκομετρική φιάλη, προστίθενται 50 mL δείγματος (αραιωμένο κατά περίπτωση) και 2 mL αντιδραστηρίου Nessler (μείγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου), το οποίο αντιδρά με το αμμωνιακό άζωτο για περίπου 10 λεπτά. Το διάλυμα ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε αμμωνία λαμβάνει μία καφέ-κίτρινη απόχρωση, με αποτέλεσμα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα να πραγματοποιείται φασματομετρικά στα 425 nm. Η τελική συγκέντρωση προκύπτει από μια καμπύλη βαθμονόμησης, της μορφής $y = a x + b$.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια, όργανα και συσκευές:

- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI K-314
- Φιάλες απόσταξης αζώτου, χωρητικότητας 300 mL
- Κωνικές φιάλες 300 mL
- Ογκομετρικές φιάλες 50 mL
- Ρυθμιστικό διάλυμα βορικού οξέος 20 g/L
- Διάλυμα NaOH 6 N
- Αντιδραστήριο Nessler
- Κάψες

3.5.4 Προσδιορισμός ορθοφωσφορικών ριζών (PO₄-P)

Ο φώσφορος στα λύματα βρίσκεται είτε σαν ανόργανος σε ορθοφωσφορικές ρίζες και πολυφωσφορικές αλυσίδες, είτε δεσμευμένος σε μη υδατοδιάλυτες οργανικές ύλες. Για τον προσδιορισμό των ορθοφωσφορικών απαιτείται το δείγμα πρώτα να έχει υδρολυθεί, ώστε να υπάρχουν σίγουρα ορθοφωσφορικές ρίζες σε αυτό. Συνεπώς, για τον προσδιορισμό του συνόλου του φωσφόρου ως ορθοφωσφορικά (PO₄-P) χρησιμοποιείται η μέθοδος του ασκορβικού οξέος, σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο 4500 – PE Ascorbic Acid του Standard Methods. Βάσει της μεθόδου αυτής, μείγμα ammonium molybdate και potassium antimonyl-tartrate αντιδρούν κάτω από όξινες συνθήκες και παράγουν μια σύμπλοκη ένωση, ammonium phospho-molybdate. Παρουσία ασκορβικού οξέος, το μολυβδένιο που περιέχεται στην ένωση, ανάγεται σε ελεύθερο μολυβδαίνιο που δίνει τελικά μια μπλε απόχρωση στο διάλυμα. Η απόχρωση τελικά του διαλύματος, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του φωσφόρου που περιέχεται στο εξεταζόμενο δείγμα, για συγκεντρώσεις 0.1 –1.0 mg PO₄-P /L. Στη συνέχεια, προστίθενται στο δείγμα 8 mL από τα ανάμεικτα αντιδραστήρια που προαναφέρθηκαν και μετά το πέρας 10 min, μετρούνται φασματομετρικά σε μήκος κύματος 890 nm.

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια, όργανα και συσκευές:

- Κωνικές φιάλες όγκου 125 mL

- Αντιδραστήρια H_2SO_4 5N, potassium antimonyl ttrate, ammonium molybdate, ασκορβικό οξύ

3.5.5 Προσδιορισμός χλωριόντων (Cl^-)

Ο προσδιορισμός των χλωριόντων έγινε με τη μέθοδο LCK 311 της HACH Lange, με τη χρήση έτοιμων φιαλιδίων με αντιδραστήρια. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αντίδραση των χλωριόντων με το θειοκυανικό υδράργυρο που περιέχεται στα αντιδραστήρια και σχηματίζεται χλωριούχος υδράργυρος. Ταυτόχρονα, μια ισοδύναμη ποσότητα τριοκυανιούχων ιόντων απελευθερώνεται και αντιδρά με τα άλατα του τρισθενή σιδήρου, προς σχηματισμό θειοκυανικού σιδήρου (III). Η διαδικασία ανάλυσης προτείνεται από την κατασκευάστρια εταιρεία ως εξής: σε κάθε φιαλίδιο προστίθενται 1mL δείγματος. Στη συνέχεια, το φιαλίδιο ανακινείται και παραμένει σε κατάσταση ηρεμίας για περίπου 10 min και η συγκέντρωση σε Cl μετράται στο φασματοφωτόμετρο. Η μέθοδος αυτή ανιχνεύει χλωριόντα που βρίσκονται μεταξύ των ακόλουθων συγκεντρώσεων 1-70 mg Cl^-/L και 70-1000 mg Cl^-/L .

3.5.6 Προσδιορισμός θεικών (SO_4^{-2})

Ο προσδιορισμός των θεικών στα υπερτονικά διαλύματα MgSO_4 , έγινε βάσει της θολωσιμετρικής μεθόδου SulfaVer 4, με φακελάκια με σκόνη αντιδραστηρίου θεικών για τη μέτρηση εύρους θεικών 2-70 mg/L SO_4^{-2} σε 10 mL δείγματος. Ύστερα από την προσθήκη του αντιδραστηρίου και μετά το πέρας 10 λεπτών, η συγκέντρωση των θεικών προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά.

4. Παρουσίαση και ανάλυση αποτελεσμάτων

4.1 Εισαγωγή

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως στόχο την προκαταρκτική διερεύνηση της ικανότητας συμπίκνωσης διαλυμάτων, συνθετικών αστικών λυμάτων αλλά και στραγγιδίων, μέσω συστήματος φυσικής ώσμωσης. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 21 πειράματα αρχικά για τον έλεγχο της ικανότητας συμπίκνωσης της μεμβράνης και στη συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής των εκάστοτε υποτονικών διαλυμάτων ως προς τη συμπίκνωση. Ακόμα εξετάστηκε και η ικανότητα επαναχρησιμοποίησης των μεμβρανών μέσω επαναλαμβανόμενων πειραμάτων, σε ίδια διαλύματα. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα των κύκλων των πειραμάτων και γίνεται σύγκριση μεταξύ αυτών.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και την παρακολούθηση του συστήματος ήταν απαραίτητη η καταγραφή των παραμέτρων και οι μετρήσεις που αναγράφονται στον Πίνακα 3.1. Όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.3.2 για την απόδοση μίας μεμβράνης συνίσταται ο υπολογισμός της ροής διήθησης νερού και άλατος (Kim et al., 2017). Η ίδια μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στην παρούσα διπλωματική.

4.2 Αποτελέσματα 1^{ου} κύκλου πειραμάτων

Στην ενότητα 3.4 περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικοί κύκλοι στους οποίους κατηγοριοποιήθηκαν τα πειράματα 1-10, ανάλογα με το στόχο της εκάστοτε διερεύνησης. Πιο συγκεκριμένα, στις ακόλουθες υποενότητες 4.2.1, 4.2.2 και 4.2.3 παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη τύπου TFC. Αρχικά, γίνεται αναφορά στα πειράματα όπου εξετάστηκαν διαφορετικές διαλυμένες ουσίες ως υπερτονικά διαλύματα (NaCl , MgSO_4 και CaCl_2) σε συνδυασμό με απιονισμένο νερό ως υποτονικό διάλυμα, όπου η απόδοσή τους εξετάστηκε σε 2 διαφορετικές ωσμωτικές πιέσεις. Έπειτα, με αλλαγή του υποτονικού διαλύματος (συνθετικά αστικά λύματα) και διάλυμα NaCl , εξετάστηκε η απόδοση του συστήματος σε διαφορετικούς χρόνους λειτουργίας (6, 24 και 48 ώρες). Τέλος, η επίδραση διαφορετικών χρόνων λειτουργίας εξετάστηκε και με τη χρήση στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος σε συνδυασμό με διάλυμα NaCl , για δυο εκτεταμένους χρόνους παραμονής, που αντιστοιχούσαν στο διάστημα των 96 και 169 ωρών, αντίστοιχα.

4.2.1 Αποτελέσματα εφαρμογής απιονισμένου νερού και διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε 2 ωσμωτικές πιέσεις

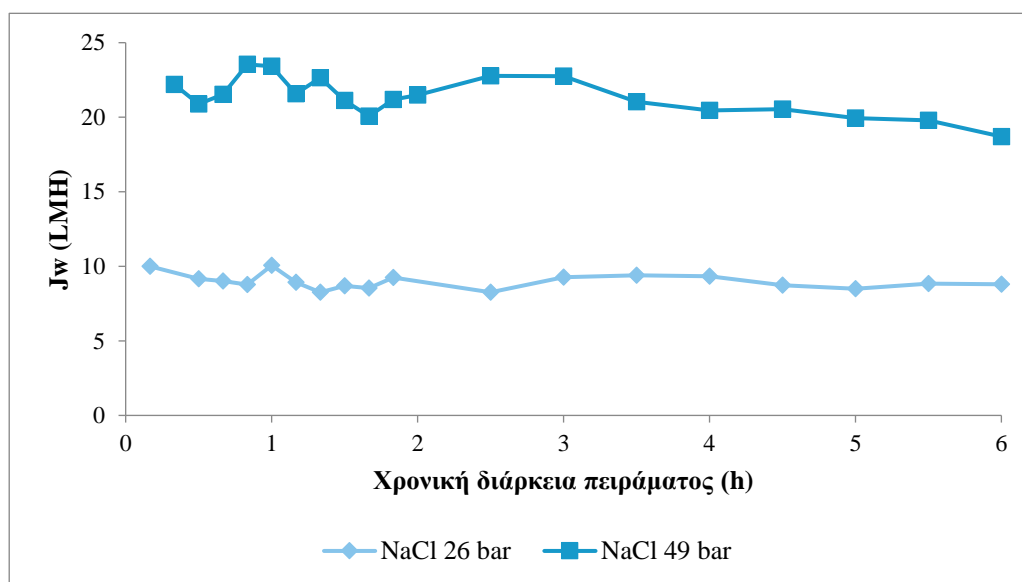
4.2.1.1 Αποτελέσματα εφαρμογής NaCl ως υπερτονικό διάλυμα

Στον παρακάτω Πίνακας 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής NaCl ως υπερτονικό διάλυμα σε δυο ωσμωτικές πιέσεις (26 και 49 bar), στο σύστημα της ώσμωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), ροής άλατος (J_s), ο συντελεστής αναλογίας $J_{specific}$, η διαπερατότητα της μεμβράνης A , η ωσμωτική πίεση ($\Delta\Pi$), η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος του πειράματος, όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9,11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα και στις δυο ωσμωτικές πιέσεις πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, στα οποία επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες.

Πίνακας 4.1 Αποτελέσματα εφαρμογής NaCl ως υπερτονικό διάλυμα σε δυο ωσμωτικές πιέσεις (26 και 49 bar)

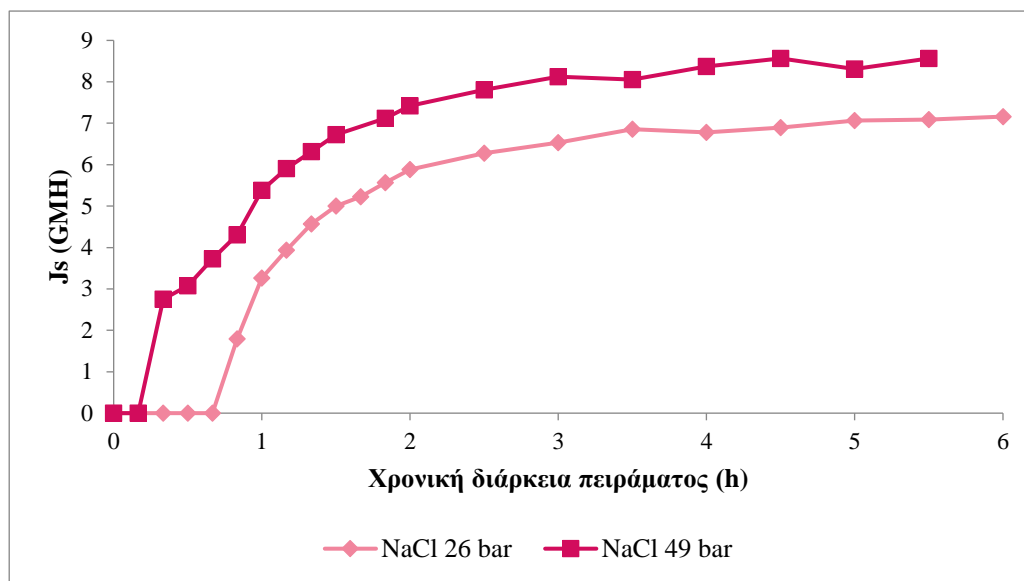
Παράμετρος		0,5 M NaCl	1 M NaCl	Μονάδες
Μέση ωσμωτική πίεση	$\Delta\Pi$	26	49	bar
Ροή διήθησης νερού	J_w	8,69	20,89	L/(m ² *h)
Ροή άλατος	J_s	5,62	6,87	g/(m ² *h)
Ειδική αντίστροφη ροή δ.ο.	$J_{specific}$	0,55	0,28	g/L
Διαπερατότητα μεμβράνης	A	0,3	0,43	L/(m ² *h*bar)
Μέση θερμοκρασία	T	21,77±2,47	21,4 ±2,2	°C
Συντελεστής συμπύκνωσης νερού	WCF	1,12	1,26	-
Αρχικός όγκος Feed	V_o^F	2,3	2,4	L
Αρχικός όγκος Draw	V_o^D	1,8	2	L

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η ροή διήθησης του νερού (J_w) συναρτήσει του χρόνου, υπό την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl στο σύστημα της ώσμωσης, για τις δυο διαφορετικές ωσμωτικές πιέσεις ίσες με 26 και 49 bar. Πρακτικά, η πρώτη ωσμωτική πίεση που εφαρμόστηκε προσομοιώνει την ωσμωτική πίεση του θαλασσινού νερού, ενώ η δεύτερη προσομοιώνει την ωσμωτική πίεση της άλμης, η οποία αποτελεί παραπροϊόν της αντίστροφης ώσμωσης



Σχήμα 4.1 Ροή διήθησης νερού συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl σε 2 ωσμωτικές πιέσεις (26& 49 bar)

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.1, η μοριακότητα κατ' όγκο του διαλύματος NaCl συνδέεται άμεσα με την ωσμωτική πίεση, επομένως η υψηλότερη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας αυξάνει την ωσμωτική πίεση και κατ' επέκταση τη ροή διήθησης του νερού. Πιο συγκεκριμένα, η μέση τιμή της ροής διήθησης του νερού με την εφαρμογή NaCl 26 bar ήταν ίση με 8,7 LMH, ενώ αυξάνοντας την ωσμωτική πίεση σε 49 bar η ροή διήθησης του νερού έφτασε τα 20 LMH. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν σημειωθεί με τη χρήση της ίδιας μεμβράνης της εταιρίας Porifera, όπου η ροή διήθησης του νερού έφτασε τα 9,03 και 16,06 LMH, αντίστοιχα (Foncillas, 2017). Επιπλέον παρατηρείται ότι κατά τις 6 ώρες του πειράματος η ροή διήθησης παραμένει σχεδόν σταθερή.



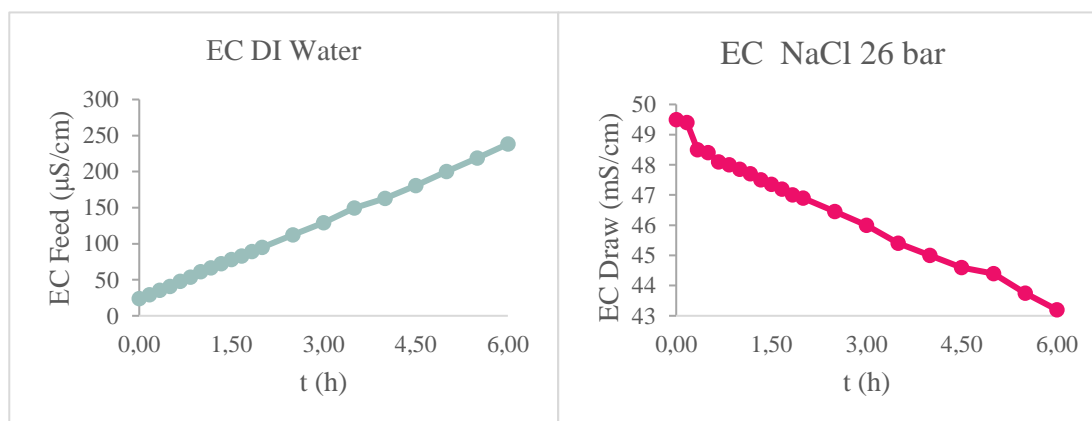
Σχήμα 4.2 Ροή άλατος συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος NaCl σε 2 ωσμωτικές πιέσεις (26 & 49 bar)

Στο Σχήμα 4.2, απεικονίζεται η ροή των αλάτων που προέκυψε για τις δυο διαφορετικές ωσμωτικές πιέσεις που δοκιμάστηκαν στο σύστημα της ώσμωσης, συναρτήσει του χρόνου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης, η ροή των αλάτων και στις δυο περιπτώσεις παρουσιάζει παρόμοια αυξητική τάση. Συγκεκριμένα, αρχίζει να αυξάνεται λίγο πριν την ολοκλήρωση της πρώτης ώρας, ενώ σταθεροποιείται μετά το πέρας των τριών ωρών. Όπως αναμενόταν, η εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος υψηλότερης ωσμωτικής πίεσης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ροής των αλάτων, η οποία κατά μέσο όρο ήταν ίση με 5,67 και 6,87 GMH, για τη συγκέντρωση 0,5 M και 1 M NaCl, αντίστοιχα. Ωστόσο, σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα αποτελέσματα της ροής διήθησης του νερού, η ροή του άλατος παρουσιάζει μια μικρή απόκλιση από τις τιμές της διαθέσιμης βιβλιογραφίας, όπου η ροή της διαλυμένη ουσίας ήταν ίση με 3,57 και 7,14 GMH, υπό την εφαρμογή των ίδιων ωσμωτικών πιέσεων στο σύστημα της ώσμωσης (Foncillas, 2017).

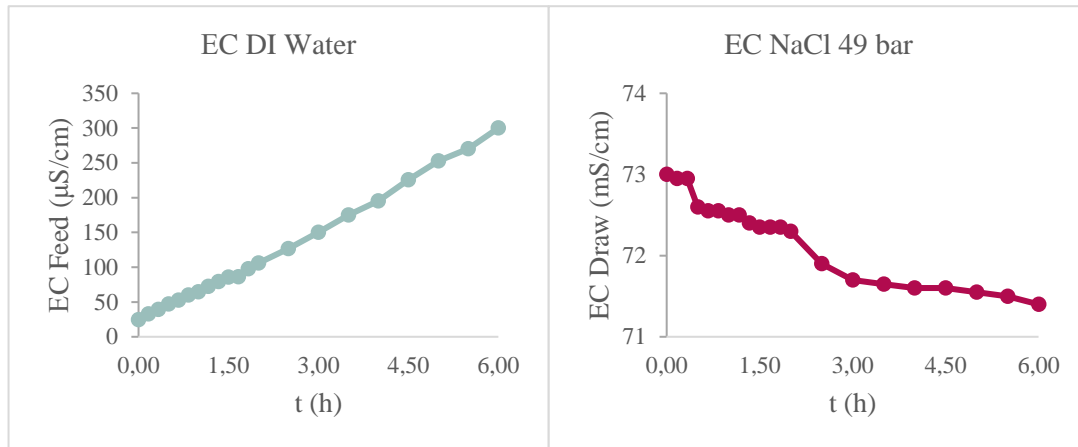
Όσον αφορά στην επιτυγχανόμενη συμπύκνωση του νερού σημειώθηκε σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.1, ο συντελεστής συμπύκνωσης ήταν ίσος με 1,12 για το πείραμα όπου εφαρμόστηκε διάλυμα NaCl ωσμωτικής πίεσης 26 bar. Αντίστοιχα, για το πείραμα όπου εφαρμόστηκε διάλυμα NaCl ωσμωτικής πίεσης 49 bar, ο συντελεστής συμπύκνωσης αυξήθηκε κατά 11% και ήταν ίσο με 1,26. Στο διάστημα αυτό, το ποσοστό ανάκτησης νερού ανήλθε σε τιμή ίση με 9,5 και 19,2% αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Ωστόσο, λόγω της ολιγόωρης διάρκειας των πειραμάτων

και ίσης με 6 ώρες, δεν σημειώθηκε ικανοποιητική συμπύκνωση του νερού στο διάστημα αυτό.

Στα παρακάτω Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το υπερτονικό και υποτονικό διάλυμα συναρτήσει χρόνου, για τις δυο ωσμωτικές πιέσεις 26 και 49 bar που εξετάστηκαν. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4, η ωσμωτική πίεση, και κατ' επέκταση η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υπερτονικών διαλυμάτων, δεν παρέμεινε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Ωστόσο, η μείωσή της μπορεί να θεωρηθεί μικρή, καθώς η μεταβολή που σημειώθηκε ήταν της τάξης του 18 %, με αρχική τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο υπερτονικό διάλυμα ίση με 49,4 mS/cm και τελική ίση με 43,2 mS/cm. Τέλος, θα πρέπει να επισημανθεί ότι στο πείραμα όπου εφαρμόστηκε σχεδόν διπλάσια ωσμωτική πίεση, η τιμή της αγωγιμότητας του διαλύματος τροφοδοσίας διπλασιάστηκε, όπως και η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας σε αυτό. Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.3 απεικονίζεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υποτονικού και υπερτονικού διαλύματος NaCl σε $\Delta\Pi=26$ bar, όπου όπως φαίνεται η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυξάνεται κατά 87% στο υποτονικό διάλυμα, ενώ αντίστοιχα σημειώνεται μικρή μείωση κατά 12,5% στο υπερτονικό διάλυμα. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 4.4, υπό την εφαρμογή διαλύματος NaCl σε ωσμωτική πίεση ίση με 49 bar σημειώνεται αύξηση στην τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά 89% εντός του υποτονικού διαλύματος με αρχική τιμή 32,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ και τελική ίση με 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Η μείωση που σημειώθηκε για την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εντός του υπερτονικού διαλύματος ήταν εξίσου μικρή, όπως και στο πείραμα του διαλύματος NaCl υποδιπλάσιας ωσμωτικής πίεσης, της τάξης του 18%, με αρχική τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας ίση με 72,95 mS/cm και τελική 71,4 mS/cm.



Σχήμα 4.3 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και NaCl (26 bar) ως υπερτονικό



Σχήμα 4.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα NaCl (49 bar) ως υπερτονικό

4.2.1.2 Αποτελέσματα χρήσης MgSO₄ ως υπερτονικό διάλυμα

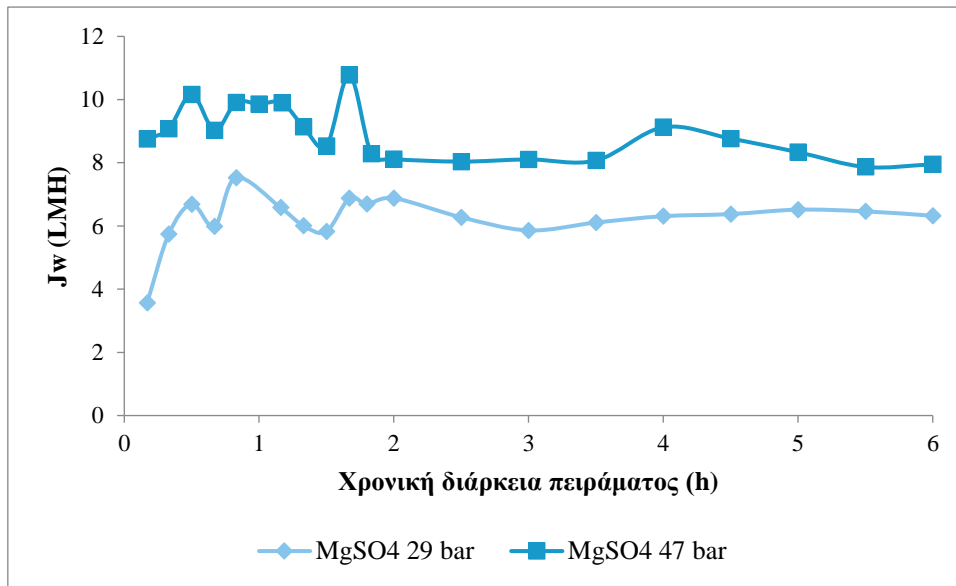
Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής MgSO₄ ως υπερτονικό διάλυμα σε δυο ωσμωτικές πιέσεις (29 και 47 bar), στο σύστημα της ώσμωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), ροής άλατος (J_s), ο συντελεστής αναλογίας $J_{specific}$, η διαπερατότητα της μεμβράνης A , η ωσμωτική πίεση που επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος ($\Delta\Pi$), ο συντελεστής συμπύκνωσης νερού (WCF) και η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος της διάρκειας του πειράματος όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9,11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα και στις δυο ωσμωτικές πιέσεις πραγματοποιήθηκαν 2 φορές, στα οποία επικρατούσαν οι ίδιες συνθήκες.

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα εφαρμογής MgSO₄ ως υπερτονικό διάλυμα σε δυο διαφορετικές ωσμωτικές πιέσεις (29 και 47 bar)

Παράμετρος		1,1 M MgSO ₄	2 M MgSO ₄	Μονάδες
Μέση ωσμωτική πίεση	$\Delta\Pi$	29	47	bar
Ροή διήθησης νερού	J_w	6,6	8,8	L/(m ² *h)
Ροή άλατος	J_s	1,91	2	g/(m ² *h)
Ειδική αντίστροφη ροή δ.ο.	$J_{specific}$	0,21	0,24	g/L
Διαπερατότητα μεμβράνης	A	0,22	0,19	L/(m ² *h*bar)
Μέση θερμοκρασία	T	22,4±1,2	20,8±0,6	°C
Συντελεστής συμπύκνωσης νερού	WCF	1,07	1,16	-
Ανάκτηση νερού	WR	5,54	7,28	%

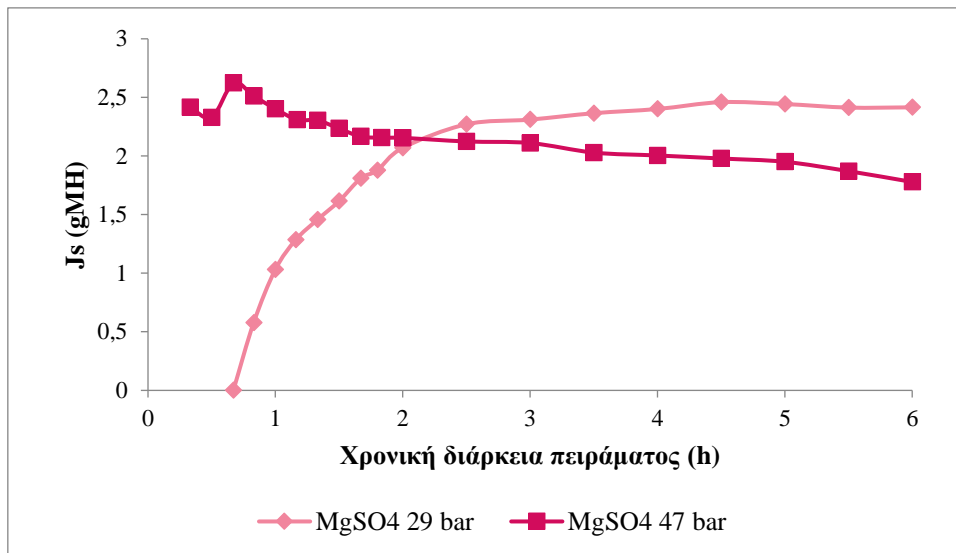
Απόρριψη μεμβράνης	R_{MgSO_4}	99,9	99,9	%
Αρχικός όγκος Feed	V_o^F	2,9	2,6	L
Αρχικός όγκος Draw	V_o^D	2,5	3,2	L

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η ροή διήθησης του νερού συναρτήσει χρόνου υπό την εφαρμογή δυο διαφορετικών συγκεντρώσεων $MgSO_4$. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.2, οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού υπό της εφαρμογή ωσμωτικής πίεσης ίσης με 29 και 47 bar ήταν ίσοι με 6,6 και 8,8 LMH, αντίστοιχα. Σε σύγκριση με τις ροές που προέκυψαν υπό της εφαρμογή $NaCl$ ως υπερτονικό διάλυμα σε παρόμοιες ωσμωτικές, παρατηρείται ότι με την εφαρμογή $MgSO_4$ η ροή διήθησης του νερού μειώθηκε έως και 24% υπό την εφαρμογή ωσμωτικής πίεσης ίσης με 29 bar και έως 57% υπό την εφαρμογή ωσμωτικής πίεσης ίσης με 47 bar. Η προαναφερθείσα τάση της ροής κατά τη χρήση $MgSO_4$, οφείλεται στο συντελεστή διάχυσης που χαρακτηρίζει κάθε ουσία, ο οποίος είναι μικρότερος σε σύγκριση με το συντελεστή διάχυσης του $NaCl$. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία και από τους Qin et al. (2009), όπου συγκρίθηκαν διαλύματα $NaCl$ και $MgSO_4$ ως ωσμωτικοί παράγοντες για τη συμπύκνωση ενεργού ιλύος σε ένα σύστημα φυσικής ώσμωσης, στο οποίο εφαρμόστηκε μεμβράνη της εταιρίας Hydrationtech, όπου η ροή διήθησης του νερού ήταν ίση με 10 και 4 LMH με τη χρήση $NaCl$ και $MgSO_4$, αντίστοιχα, με ωσμωτική πίεση ίση με 40 bar (Qin et al., 2009). Τέλος, από τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύεται ότι η ροή διήθησης του νερού σε ένα σύστημα φυσικής ώσμωσης δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος αλλά και από τον τύπο αυτού.



Σχήμα 4.5 Ροή νερού συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος $MgSO_4$ σε 2 ωσμωτικές πιέσεις

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η ροή του άλατος (J_s) συναρτήσει χρόνου που προέκυψε από την εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος $MgSO_4$, σε ωσμωτική πίεση 29 και 47 bar, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.6, από τη χρήση $MgSO_4$ ως υπερτονικό διάλυμα στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης προέκυψαν ιδιαίτερα χαμηλές ροές άλατος, οι οποίες κατά μέσο όρο είναι ίσες με 1,91 και 2 GMH, για ωσμωτική πίεση ίση με 29 και 47 bar, αντίστοιχα. Αντίθετα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.2, η εφαρμογή του $NaCl$ ως ωσμωτικού παράγοντα είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων ροών άλατος συγκριτικά με το διάλυμα $MgSO_4$. Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται με το μεγάλο μέγεθος του κατιόντος Mg , το οποίο ευθύνεται για την επίτευξη χαμηλότερων ροών άλατος. Βιβλιογραφικά, όπως επισημαίνεται και από τους Ansari et al. (2017), το $MgSO_4$ ως υπερτονικό διάλυμα σε ένα σύστημα φυσικής ώσμωσης, παρουσιάζει ιδιαίτερα χαμηλή ροή άλατος και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε προς διερεύνηση στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

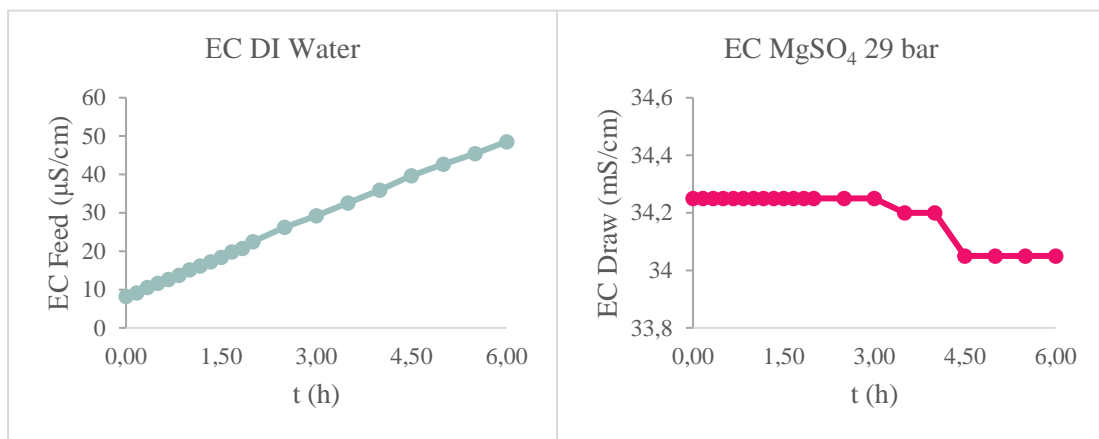


Σχήμα 4.6 Ροή άλατος συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος MgSO₄ σε 2 ωσμωτικές πιέσεις

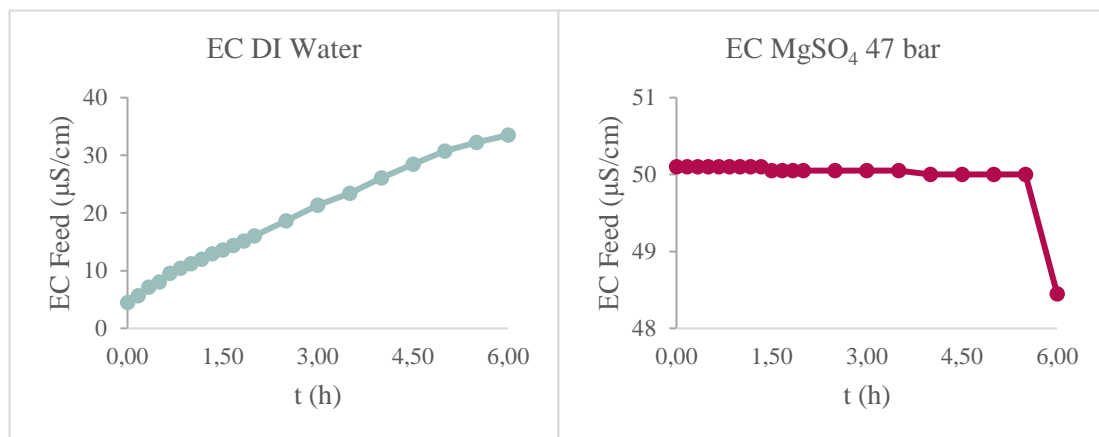
Όσον αφορά στη συμπύκνωση του νερού από την εφαρμογή διαλύματος MgSO₄ σε ωσμωτική πίεση ίση με 29 και 47 bar, ο συντελεστής συμπύκνωσης που σημειώθηκε ήταν ίσος με 1,07 και 1,16, αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Στη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, αυτής των 6 ωρών, το ποσοστό ανάκτησης νερού που σημειώθηκε ήταν ίσο με 5,54 και 7,28%, αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Συγκρίνοντας, το ποσοστό ανάκτησης νερού που προέκυψε από το πείραμα όπου εφαρμόστηκε διάλυμα NaCl 49 bar, το ποσοστό ανάκτησης από την εφαρμογή διαλύματος MgSO₄ 47 bar, είναι μικρότερο κατά 62%.

Στο Σχήμα 4.7 και στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υποτονικού και υπερτονικού διαλύματος για τα πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση διαλυμάτων MgSO₄, σε ωσμωτική πίεση ίση με 29 και 47 bar, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι η ωσμωτική πίεση, και κατ' επέκταση η αγωγιμότητα του υπερτονικού διαλύματος και στις δυο περιπτώσεις, παρέμεινε σχετικά σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Αντίθετα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υποτονικού διαλύματος αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου, χωρίς όμως να καταγράφονται ιδιαίτερα υψηλές μεταβολές. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι μεταξύ των δυο διαγραμμάτων παρατηρείται ότι υπό την εφαρμογή χαμηλότερης ωσμωτικής πίεσης, ίσης με 29 bar, σημειώνονται μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας σε σύγκριση με αυτές που προκύπτουν από την εφαρμογή υψηλότερης ωσμωτικής πίεσης, ίσης με 47 bar, αποτέλεσμα το οποίο μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε διαφορετική μεμβράνη. Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα όπου εφαρμόστηκε διάλυμα

MgSO₄ σε οσμωτική πίεση ίση με 26 bar, η τιμή της αγωγιμότητας εντός του υποτονικού διαλύματος ήταν αρχικά ίση με 8,2 μS/cm και τελική 48,55 μS/cm, με ποσοστιαία αύξηση της τάξης του 83%. Όσον αφορά στο υπερτονικό διάλυμα, η τιμή της αγωγιμότητας παρέμεινε σχεδόν σταθερή με απόκλιση της αρχικής τιμής από την τελική κατά 0,5%. Αντίστοιχα, από την εφαρμογή διαλύματος MgSO₄ οσμωτικής πίεσης ίσης με 47 bar, η αρχική τιμή της αγωγιμότητας για το υποτονικό διάλυμα ήταν ίση με 4,48 μS/cm και τελική 33,5 μS/cm. Εντός του υπερτονικού διαλύματος, με τη λήξη του πειράματος σημειώθηκε αντίστοιχα μικρή απόκλιση της αρχικής από την τελική τιμή και ίση με 3%.



Σχήμα 4.8 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα MgSO₄ (29 bar) ως υπερτονικό



Σχήμα 4.7 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει χρόνου με εφαρμογή απιονισμένου νερού ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα MgSO₄ (47 bar) ως υπερτονικό

4.2.1.3 Αποτελέσματα εφαρμογής CaCl₂ ως υπερτονικό διάλυμα, σε μια ωσμωτική πίεση

Στον παρακάτω Πίνακας 4.3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής 0,4 M CaCl₂ ως υπερτονικό διάλυμα στο σύστημα της φυσικής ώσμωσης. Όπως και στα προαναφερθέντα πειράματα, το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε δυο φορές υπό τις ίδιες συνθήκες. Στον Πίνακας 4.3, αναγράφονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), ροής άλατος (J_s), ο συντελεστής αναλογίας $J_{specific}$, η διαπερατότητα της μεμβράνης A , η ωσμωτική πίεση ($\Delta\Pi$), ο συντελεστής συμπύκνωσης νερού (WCF) και η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος της διάρκειας του πειράματος όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9,11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

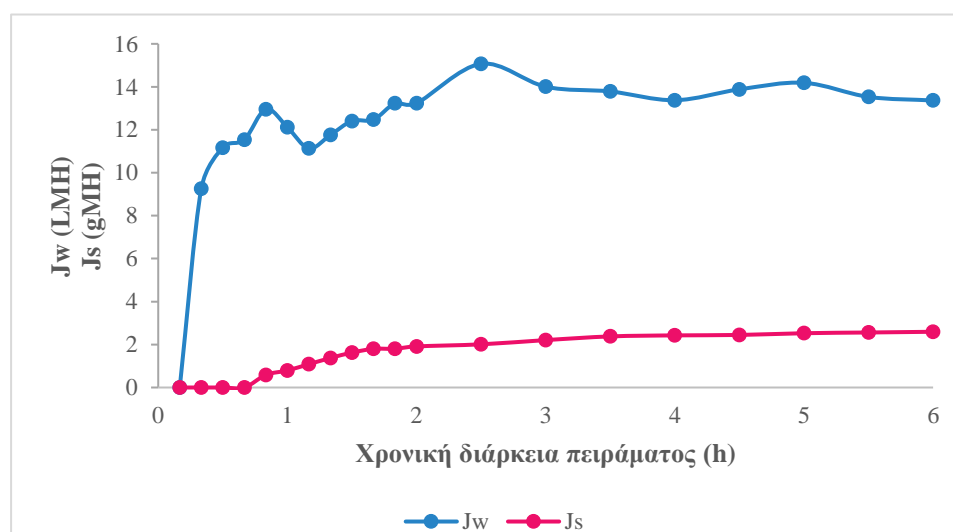
Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα εφαρμογής CaCl₂ ως υπερτονικό διάλυμα σε ωσμωτική πίεση ίση με 30 bar

Παράμετρος		0,4 M CaCl ₂	Μονάδες
Μέση ωσμωτική πίεση	$\Delta\Pi$	30	bar
Ροή διήθησης νερού	J_w	12,7	L/(m ² *h)
Ροή άλατος	J_s	2	g/(m ² *h)
Ειδική αντίστροφη ροή δ.ο.	$J_{specific}$	0,144	g/L
Διαπερατότητα μεμβράνης	A	0,4	L/(m ² *h*bar)
Μέση θερμοκρασία	T	27±0,5	°C
Συντελεστής συμπύκνωσης νερού	WCF	1,123	-
Ανάκτηση νερού	WR	12,06	%
Απόρριψη άλατος	R_{CaCl_2}	99,91	%
Αρχικός όγκος Feed	V_o^F	2,8	L
Αρχικός όγκος Draw	V_o^D	1,9	L

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η ροή διήθησης νερού και άλατος που προέκυψε από τη χρήση 0,4 M CaCl₂, ως υπερτονικό διάλυμα στο σύστημα φυσικής ώσμωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι η μέση ροή διήθησης του νερού ήταν ιδιαίτερα υψηλή σε σύγκριση με αυτή του NaCl, για παρόμοια ωσμωτική πίεση και ίση με 26 bar, καθώς οι τιμές που προέκυψαν ήταν ίσες με 12,7 και 8,69 LMH, αντίστοιχα. Η υψηλή απόδοση του CaCl₂ ως ωσμωτικού παράγοντα, έχει επισημανθεί και από τους Achilli et al. (2010), όπου το προαναφερθέν υπερτονικό διάλυμα παρουσίασε

παρόμοιες ροές νερού με το NaCl, ίσες με 2,64 και 2,68 LMH, αντίστοιχα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής δεν μπορούν να συγκριθούν με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, καθώς στην έρευνα των Achilli et al. (2010) χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη τύπου CTA της εταιρίας HTI, η οποία παρουσιάζει χαμηλότερες αποδόσεις σε σύγκριση με τις μεμβράνες τύπου TFC που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Συμπερασματικά, όπως τονίζεται και από τους Achilli et al., ο τύπος της μεμβράνης που εξετάζεται διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας της ώσμωσης, καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υπερτονικών διαλυμάτων αντιδρούν διαφορετικά υπό την εφαρμογή διαφορετικού υλικού μεμβράνης. Συνεπώς, το υλικό της μεμβράνης που θα εφαρμοστεί σε μια συγκεκριμένη εφαρμογή της φυσικής ώσμωσης, αποτελεί πρωταρχική επιλογή, ενώ στη συνέχεια η επιλογή του υπερτονικού διαλύματος αποτελεί ξεχωριστή διαδικασία διερεύνησης, η επιλογή της οποίας διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν σε κάθε εφαρμογή συμπύκνωσης.

Όσον αφορά στη ροή των αλάτων, παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν υπό την εφαρμογή δισθενών ιόντων ως υπερτονικά διαλύματα. Πιο συγκεκριμένα, υπό την εφαρμογή CaCl₂ και MgSO₄ ως υπερτονικά διαλύματα σε παρόμοιες ωσμωτικές πιέσεις (29 και 30 bar), η ροή των αλάτων κατά μέσο όρο ήταν ίση με 2 και 1,9 GMH, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στη μεγάλη ιοντική ακτίνα που χαρακτηρίζει τα προαναφερθέντα δισθενή ιόντα, σε σύγκριση με το μονοσθενές NaCl, η φύση του οποίου έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλής ροής άλατος και ίσης με 6,6 GMH, υπό την εφαρμογή παρόμοιας ωσμωτικής πίεσης (26 bar).

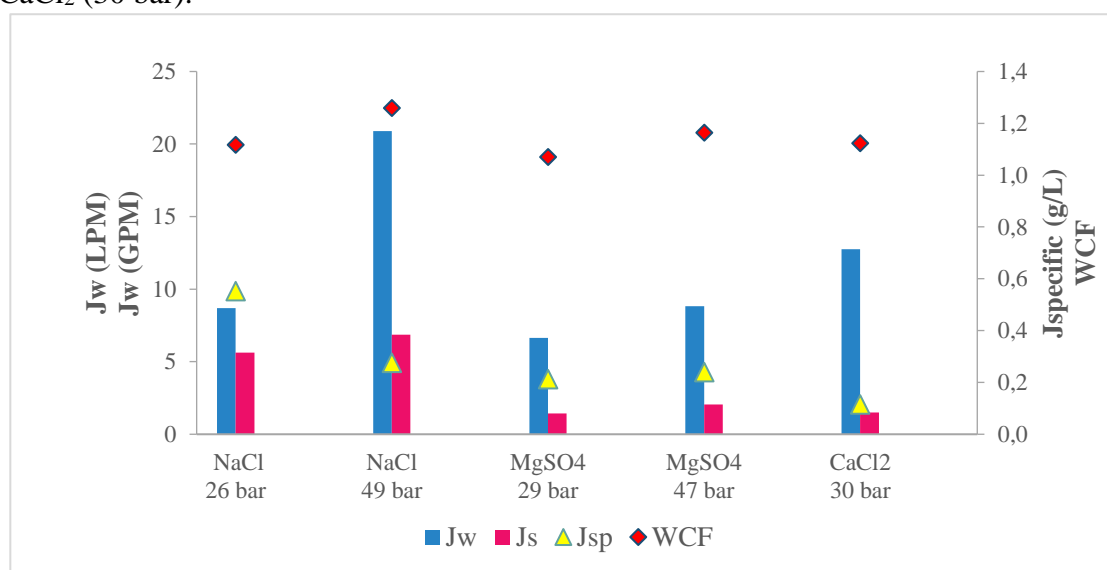


Σχήμα 4.9 Ροή νερού και αλάτων συναρτήσει χρόνου, με εφαρμογή υπερτονικού διαλύματος CaCl₂, σε ΔΠ=30 bar

Όσον αφορά στη συμπύκνωση του νερού, στο τέλος των 6 ωρών του πειράματος όπου εφαρμόστηκε διάλυμα CaCl_2 σε $\Delta\Pi=30$ bar, ο συντελεστής συμπύκνωσης ήταν ίσος με 1,12 και αντίστοιχο ποσοστό ανάκτησης της τάξης του 12,06%.

4.2.1.4 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα εφαρμογής διαφορετικών υπερτονικών διαλυμάτων σε δυο ωσμωτικές πιέσεις στο σύστημα φυσικής ώσμωσης

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των προηγούμενων ενοτήτων 4.2.1.1, 4.2.1.2 και 4.2.1.3. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται η ροή διήθησης νερού, η ροή των αλάτων, ο συντελεστής συμπύκνωσης και ο συντελεστής της ειδικής αντίστροφης ροής της διαλυμένης ουσίας υπό την εφαρμογή NaCl (26 και 49 bar), MgSO_4 (29 και 47 bar) και CaCl_2 (30 bar).



Σχήμα 4.10 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης συναρτήσει διαφορετικών διαλυμάτων και ωσμωτικών πιέσεων

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, τη μεγαλύτερη ροή διήθησης νερού σημείωσε το υπερτονικό διάλυμα NaCl για ωσμωτική πίεση ίση με 49 bar, όπως ταυτόχρονα και τη μεγαλύτερη ροή άλατος. Το αποτέλεσμα αυτό όπως προαναφέρθηκε συσχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης που χαρακτηρίζει κάθε ωσμωτικό παράγοντα, ο οποίος στην περίπτωση του NaCl είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τις δυο άλλες χημικές ουσίες που εφαρμόστηκαν, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία (Qin et al., 2009). Επιπλέον, η εφαρμογή του NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, οδηγεί σε μεγαλύτερες

ροές αλάτων συγκριτικά με τα διαλύματα $MgSO_4$ και $CaCl_2$, καθώς έχει μικρότερο μοριακό βάρος. Πιο συγκεκριμένα, οι ενώσεις που έχουν μικρό μοριακό βάρος οδηγούν σε μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση. Ωστόσο, η μικρή ιοντική ακτίνα και η μικρή ιοντική φόρτιση που χαρακτηρίζει τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, αυξάνουν την αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας (Ahmed et al., 2018), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.10, όπου $M.B.NaCl=58,44$ g/mol, $M.B.MgSO_4=120,36$ g/mol και $M.B.CaCl_2=110,98$ g/mol. Αντίστοιχα, οι συντελεστές διάχυσης (D) για κάθε ένωση είναι ίσοι με $1,47 \times 10^{-9}$ m²/s για το NaCl, $0,43 \cdot 47 \times 10^{-9}$ m²/s για το $MgSO_4$ και $1,13 \cdot 47 \times 10^{-9}$ m²/s για το $CaCl_2$ (Achilli et al., 2010). Επιπλέον, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το $MgSO_4$ ως ωσμωτικός παράγοντας χαρακτηρίζεται από μικρό συντελεστή διάχυσης, εξαιτίας του οποίου, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζονται ιδιαίτερα χαμηλές ροές άλατος κατά την εφαρμογή του. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το $MgSO_4$, το οποίο χαρακτηρίζεται από έναν σχετικά μικρό συντελεστή διάχυσης, οδηγεί στη συχνότερη και πιο έντονη εμφάνιση του φαινομένου της πόλωσης της συγκέντρωσης, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται και από σχετικά χαμηλές ροές νερού (Tan και Ng, 2010). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που παρουσιάστηκαν επιβεβαιώνουν τη θεωρία της βιβλιογραφίας.

Όσον αφορά στην ειδική αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας ($J_{specific}$), παρατηρείται διαφορά ανάμεσα στα διαλύματα NaCl που εφαρμόστηκαν. Γενικά, μεγαλύτερες τιμές στην αναλογία $J_{specific}$ υποδεικνύουν μειωμένη επιλεκτικότητα της μεμβράνης και μειωμένη απόδοση της διεργασίας (Wang et al., 2016). Επιπλέον, ο λόγος $J_{specific}$ συνήθως χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ποσότητας του άλατος, η οποία διαχέεται μέσω της μεμβράνης κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης σε ένα σύστημα ώσμωσης. Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν το NaCl σημείωσε τη μεγαλύτερη τιμή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δυο υπερτονικά διαλύματα, η οποία ήταν κατά μέσο όρο ίση με 0,4 g/L. Το αποτέλεσμα αυτό συσχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης της ένωσης, ο οποίος είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με τα άλλα δυο διαλύματα.

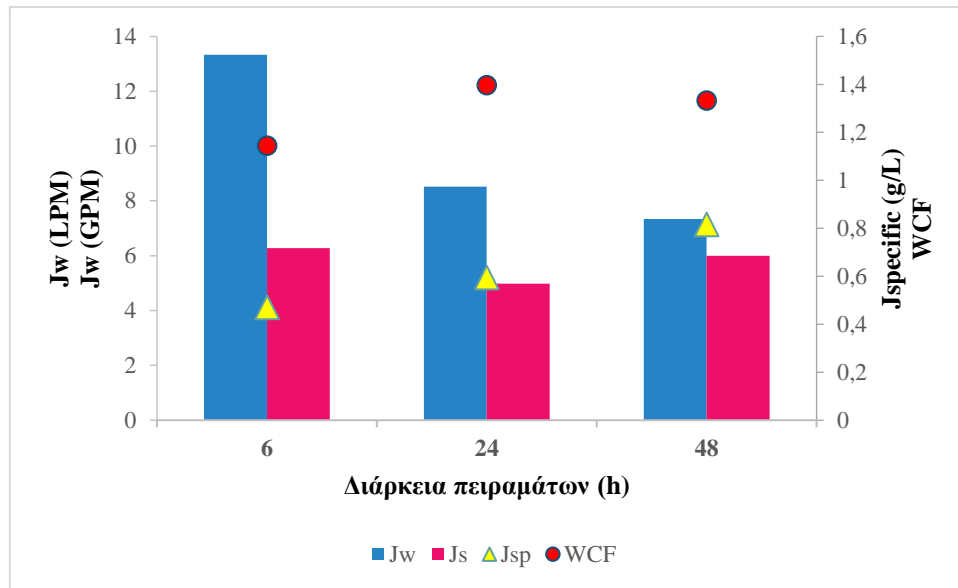
Τέλος, το διάλυμα NaCl με τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση και ίση με 49 bar, όπως ήταν αναμενόμενο, είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη της μεγαλύτερης συμπύκνωσης, η οποία ήταν ίση με 1,3.

4.2.2 Αποτελέσματα εφαρμογής υποτονικού διαλύματος συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl, συναρτήσει χρόνου παραμονής

Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής NaCl για τη συμπύκνωση συνθετικών αστικών λυμάτων συναρτήσει του χρόνου παραμονής. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι παραμονής ίσοι με 6, 24 και 48 ώρες. Στον παρακάτω Πίνακας 4.4 αναγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις.

Πίνακας 4.4 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl, συναρτήσει του χρόνου παραμονής

Διάρκεια Παράμετρος	6	24	48	h
J_w	13,32	8,7	7,34	L/(m ² *h)
J_s	6,27	5,1	5,6	g/(m ² *h)
J_{specific}	0,48	0,6	0,8	g/L
A	0,64	0,45	0,46	L/(m ² *h*bar)
M.O. ΔΠ	20	19,5	16	bar
T	19,7±2,1	18,6±1,3	17,7±1,5	°C
WCF	1,142	1,39	1,33	-
WR	12,42	27,82	24,98	%
R_{NaCl}	99,66	98,04	95,95	%
V₀^F	2,8	2,9	2,8	L
V₀^D	2,9	3	2,9	L



Σχήμα 4.11 Ροή διήθησης του νερού, ροή άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης συναρτήσει χρόνου παραμονής, με εφαρμογή συνθετικών αστικών λυμάτων και NaCl (Μ.Ο. ΔΠ=20, 19,5 και 16 bar) ως υπερτονικό διάλυμα

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.11, με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας του κάθε πειράματος, σημειώνεται μείωση της ροής διήθησης νερού (J_w). Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η ωσμωτική πίεση δεν παρέμεινε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, λόγω έλλειψης συστήματος αυτοματισμού. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η επίδραση στην κινητήρια δύναμη της διαδικασίας και κατ' επέκταση στη μείωση της ροής διήθησης του νερού. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.4, η ροή διήθησης του νερού στο δεύτερο πείραμα με χρονική διάρκεια 24 ωρών, μειώθηκε κατά 35%, από την αντίστοιχη τιμή ροής διήθησης του πειράματος διάρκειας 6 ωρών, με αντίστοιχη συνολική μείωση στην ωσμωτική πίεση κατά 30,4%. Αντίστοιχα, στο τρίτο πείραμα η ροή διήθησης του νερού μειώθηκε κατά 45%, συγκριτικά με το πείραμα διάρκειας 6 ωρών και κατά 15,6% από το πείραμα διάρκειας 24 ωρών, με συνολική μείωση στη διαφορά της ωσμωτικής πίεσης κατά 60 %. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της ροής διήθησης του νερού με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας οφείλεται στη σταδιακή αραιώση του υπερτονικού διαλύματος και στην ταυτόχρονη συμπύκνωση του υποτονικού διαλύματος, στο οποίο αυξάνεται σταδιακά η συγκέντρωση των αλάτων, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η διαφορά ωσμωτικής πίεσης μεταξύ των δυο διαλυμάτων (Zhang et al., 2014), αλλά και στο φαινόμενο της πόλωσης της συγκέντρωσης και της έμφραξης που προκαλείται λόγω της απόθεσης αλάτων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της μεμβράνης (Valladares

Linares et al., 2013; Nawi et al., 2020). Στα πειράματα που διεξήχθησαν, καθοριστικό ρόλο είχε η μείωση της συγκέντρωσης του υπερτονικού διαλύματος με το πέρασμα του χρόνου, καθώς όπως προαναφέρθηκε η οσμωτική πίεση μειώθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Όσον αφορά στη ροή των αλάτων, παρατηρείται ότι με την αύξηση του χρόνου παραμονής μειώνεται η τιμή της. Όπως έχει παρατηρηθεί και από τους Wang et al., (2016), η ροή διήθησης του νερού επηρεάζεται περισσότερο σε σύγκριση με τη ροή των αλάτων. Επιπλέον, ο λόγος J_s/J_w αυξάνεται με το πέρασμα του χρόνου λειτουργίας, αποτέλεσμα που υποδηλώνει τη μείωση της επιλεκτικότητας της μεμβράνης, αλλά και της απόδοσης της διεργασίας με το πέρασμα του χρόνου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό συμύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων από τις 6 στις 24 ώρες λειτουργίας αυξήθηκε κατά 55,4 %, ενώ στις 48 ώρες κατά 50,3 % σε σχέση με τον αρχικό όγκο των λυμάτων. Η μείωση της ικανότητας συμύκνωσης του συστήματος στις 48 ώρες σε συνδυασμό με τη μείωση της ροής διήθησης του νερού, πιθανότατα οφείλεται είτε στη μείωση της διαφοράς της οσμωτικής πίεσης μεταξύ των δυο διαλυμάτων, είτε στη σταδιακή έμφραξη της μεμβράνης.

Στη συνέχεια, στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των προσομοιωμένων συνθετικών αστικών λυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα πειράματα για $t=0$. Επίσης, στον ίδιο πίνακα αποτυπώνονται οι μετρήσεις που προέκυψαν κατά τη διάρκεια του εκάστοτε πειράματος για $t=3, 6, 24, 48$ ώρες αντίστοιχα, για το COD, NH_4^+-N και $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ των υποτονικών διαλυμάτων. Λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων χλωρίου στα υπερτονικά διαλύματα ($\text{M.O. } \text{Cl}^- = 17.830 \text{ mg/L}$), και απουσίας των κατάλληλων αντιδραστηρίων, δεν ήταν δυνατή η μέτρηση των παραπάνω παραμέτρων στα δείγματα των υπερτονικών διαλυμάτων. Επιπλέον, αναγράφονται οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές βάσει της αρχικής συγκέντρωσης και του εκάστοτε συντελεστή συμύκνωσης του υποτονικού διαλύματος (WCF).

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH₄-N, PO₄-P με εφαρμογή συνθετικών αστικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα NaCl ως υπερτονικό, συναρτήσει χρόνου παραμονής

	Πειραματικές μετρήσεις						Θεωρητικά υπολογιζόμενες βάσει WCF			
	t (h)	0	3	6	24	48	3	6	24	48
Συνολική διάρκεια πειράματος (h)	COD						COD			
	6	548	573	642	-	-	586	627	-	-
	24	536	547	580	768		561	587	815	
	48	527	530	563	563	448	539	553	627	750
	NH₄⁺-N						NH₄⁺-N			
	6	23,55	23,1	18,6	-	-	25,17	26,95	-	-
	24	26,4	23,5	17,7	11,85		27,62	28,89	39,36	
	48	30,5	26	26,4	23,3	13,6	31,17	31,99	36,1	40,65
	PO₄³⁻-P						PO₄³⁻-P			
	6	2,1	2,1	2,25			2,24	2,4		
24	2,03	2,12	2,01	2,18		2,12	2,22	3,06		

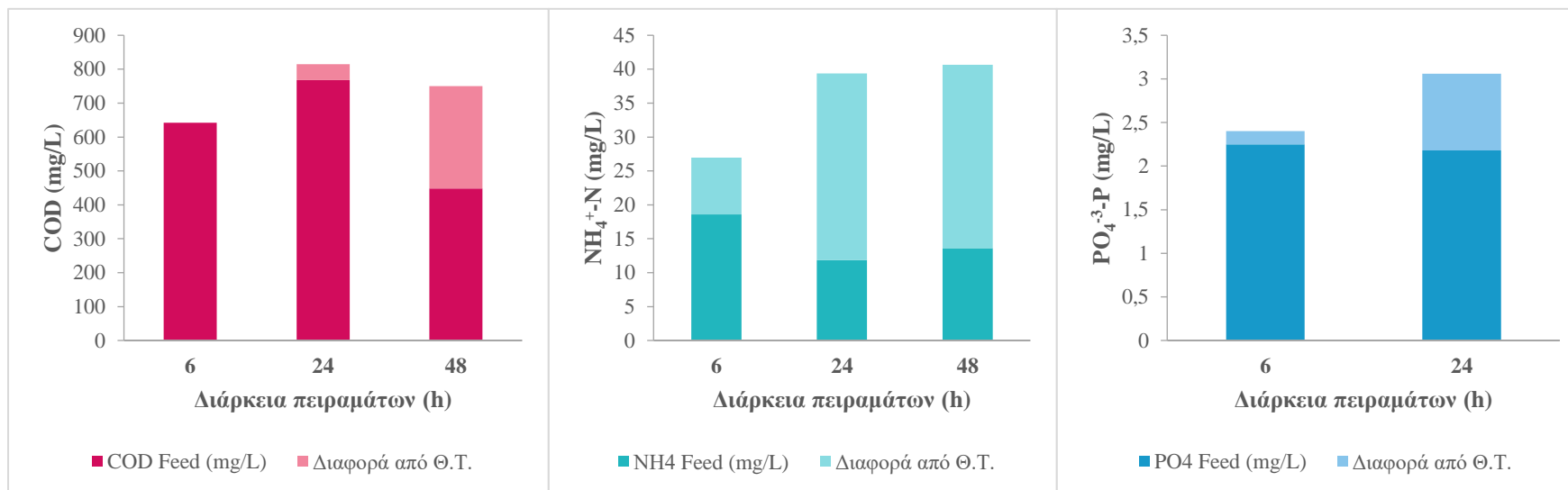
Στις περισσότερες μετρήσεις, η θεωρητική τιμή είναι μεγαλύτερη από την πραγματική. Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται γραφικά η τιμή συγκέντρωσης COD, NH₄⁺-N και PO₄³⁻-P σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις που έγιναν, αλλά και η διαφορά της πειραματικής από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή βάσει του συντελεστή συμπύκνωσης που προέκυψε για τα πειράματα των 6, 24 και 48 ωρών, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.5, στις 6 ώρες λειτουργίας η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου στο τέλος του πειράματος ήταν ίση με 642 mg/L και παρουσιάζει μικρή διαφορά σε σύγκριση με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή η οποία ήταν ίση με 627 mg/L. Ωστόσο, παρατηρείται ότι το οργανικό φορτίο των συνθετικών αστικών λυμάτων συμπυκνώθηκε επιτυχώς στις 6 ώρες λειτουργίας του πειράματος. Αντίθετα, αυξάνοντας το χρόνο λειτουργίας σε 24 και 48 ώρες, παρατηρείται ότι η πραγματική τιμή της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου, αποκλίνει από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή. Πιο συγκεκριμένα, από την εφαρμογή χρόνου παραμονής ίσο με 24 ώρες, η συγκέντρωση του COD είναι ίση με 768 mg/L, ενώ η θεωρητική τιμή που προέκυψε ήταν ίση με 815 mg/L. Αντίστοιχα, στις 48 ώρες λειτουργίας η θεωρητική τιμή που προέκυψε για τη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου ήταν ίση με 750 mg/L, ενώ η πραγματική ήταν ίση με 448 mg/L. Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων και σε συνδυασμό με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία, γίνεται αντιληπτό ότι αυξάνοντας το χρόνο λειτουργίας, ένα σημαντικό μέρος του οργανικού υλικού των συνθετικών αστικών λυμάτων βιοδιασπάται είτε στα εξαρτήματα του

συστήματος προεπεξεργασίας, όπως για παράδειγμα στις σωληνώσεις, είτε προσκολλάται στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης, όπου σχηματίζεται ένα οργανικό στρώμα έμφραξης (Wang et al., 2016).

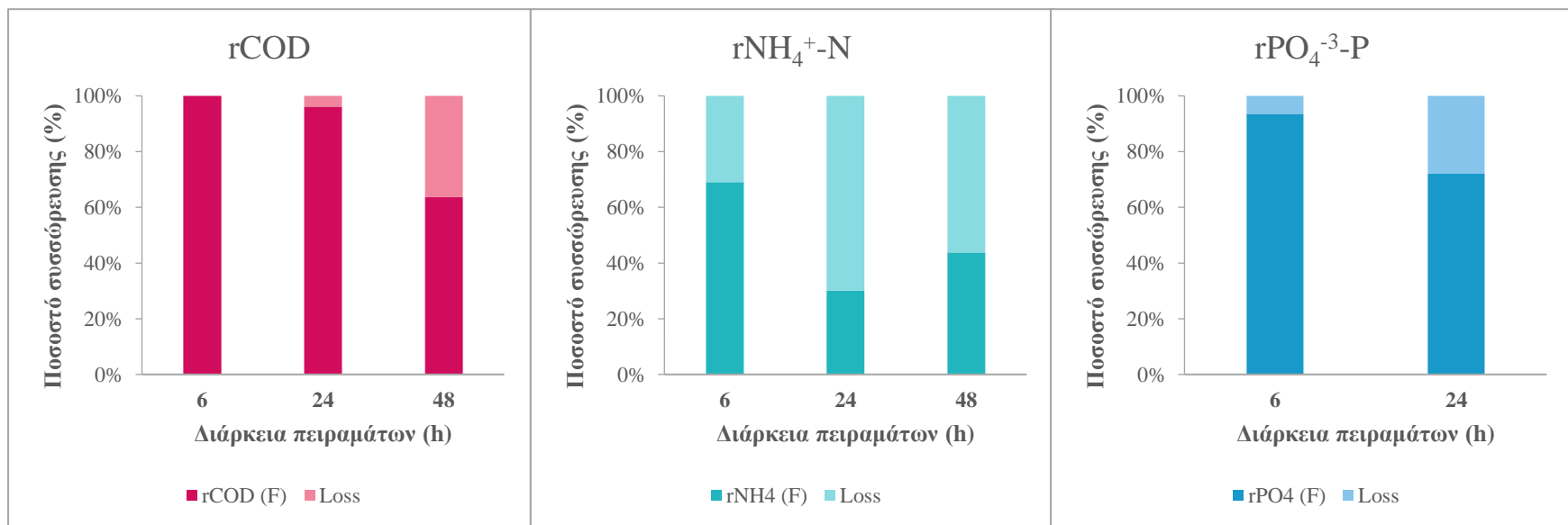
Όσον αφορά στη συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων, ανεξάρτητα από το χρόνο λειτουργίας του συστήματος, παρατηρείται ότι η μεμβράνη τύπου TFC της εταιρείας Porifera, δεν μπορεί να συγκρατήσει τα αμμωνιακά ιόντα, τα οποία πιθανώς να συσσωρεύονται στην πλευρά του υπερτονικού διαλύματος. Αντίθετα, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών δεν αυξάνεται σημαντικά, ενώ οι διαφοροποιήσεις μεταξύ της θεωρητικά υπολογιζόμενης και της πραγματικής τιμής δεν μπορούν να ληφθούν υπόψη, καθώς οι συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα χαμηλές.

Στη συνέχεια στο Σχήμα 4.13, αποτυπώνεται η τελική συσσώρευση του οργανικού φορτίου, του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών σε όρους μάζας, καθώς και η απόκλιση τους σε σχέση με την αρχική ποσότητα που προστέθηκε στο υποτονικό διάλυμα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.13, το ποσοστό συσσώρευσης του οργανικού φορτίου στις 24 ώρες λειτουργίας ήταν ίσο με 96,12 %, ενώ στις 48 ώρες λειτουργίας μειώθηκε κατά 33,6 ποσοστιαίες μονάδες, καθώς η τιμή του ποσοστού ήταν ίση με 63,78 %. Αντίστοιχα, η συσσώρευση του αμμωνιακού αζώτου από την εφαρμογή χρόνου παραμονής ίσου με 6 ώρες ήταν 69,01%, ενώ αυξάνοντας το χρόνο παραμονής η συσσώρευση του μειώνεται σημαντικά σημειώνοντας ποσοστά μικρότερα από 50%. Πιο συγκεκριμένα, η συσσώρευση υπολογίστηκε ίση με 30,11% για τις 24 ώρες λειτουργίας, ενώ στις 48 ώρες λειτουργίας είναι ίση με 43,79%. Όπως αναφέρουν και οι Blandin et al. (2020), η επιλεκτικότητα των μεμβρανών TFC ως προς το αμμωνιακό άζωτο είναι μειωμένη, κυρίως λόγω του παρόμοιου μεγέθους ιοντικής ακτίνας και της παρόμοιας πολικότητας με τα μόρια του νερού. Όσον αφορά στη συσσώρευση του φωσφόρου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μόνο στα πειράματα των 6 και 24 ωρών, όπου το ποσοστό συσσώρευσης για το πρώτο πείραμα ήταν ίσο με 93,58 %, ενώ στο τέλος του πειράματος των 24 ωρών, η συσσώρευση του φωσφόρου μειώθηκε κατά 23ποσοστιαίες μονάδες, με ποσοστό συσσώρευσης ίσο με 72,04%.

Τέλος, όσον αφορά στο βαθμό απόρριψης των αλάτων από την μεμβράνη ισχύει ότι η μεμβράνη TFC ήταν ικανή να αποτρέψει την μεταφορά των αλάτων από το υπερτονικό στο υποτονικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, ο ελάχιστος βαθμός απόρριψης του NaCl υπολογίστηκε ίσος με 99,67%, για το MgSO₄ ίσος με 99,98% και 99,91% για το CaCl₂.



Σχήμα 4.12 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH₄⁺-N, PO₄⁻³-P



Σχήμα 4.13 Συσσώρευση (%) ως ποσοστό μαζών COD, NH₄⁺-N, PO₄⁻³-P

4.2.3 Αποτελέσματα εφαρμογής στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος ως υποτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, συναρτήσει χρόνου παραμονής

Στη συνέχεια στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος ως υπερτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου παραμονής. Πιο συγκεκριμένα αναγράφονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), της ροής των αλάτων (J_s), ο συντελεστής αναλογίας J_{specific} , η διαπερατότητα της μεμβράνης A , η ωσμωτική πίεση ($\Delta\Pi$) και η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος των πειραμάτων διάρκειας 96 και 169 ωρών, αντίστοιχα, όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9,11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

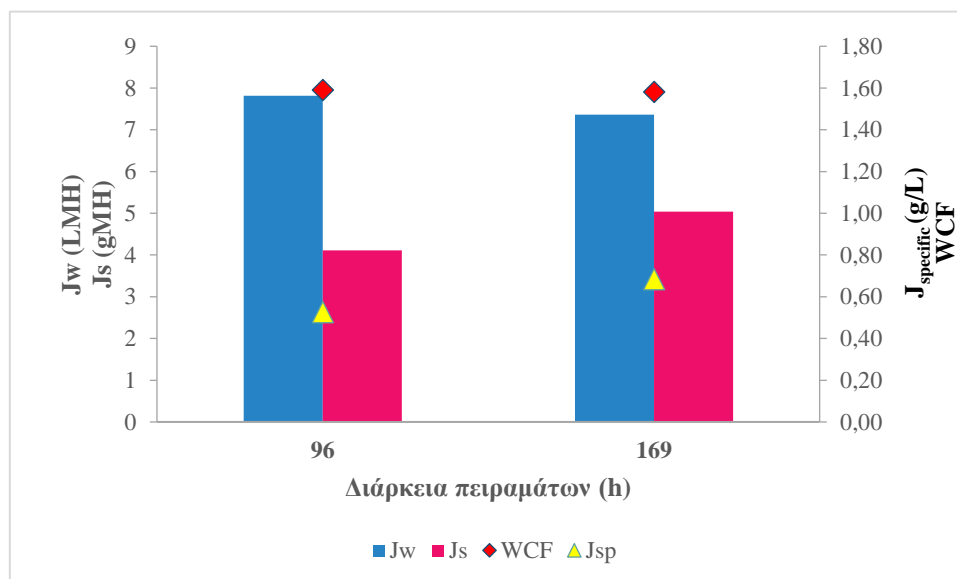
Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα εφαρμογής στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος ως υποτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα συναρτήσει χρόνου παραμονής

Διάρκεια Παράμετρος	96	169	h
J_w	7,81±6,5	7,36±3,5	L/(m ² *h)
J_s	4,1±1,36	5,03±0,83	g/(m ² *h)
J_{specific}	0,52	0,68	g/L
A	0,31	0,50	L/(m ² *h*bar)
M.O. $\Delta\Pi$	24	25	bar
T	14,4±1,2	14,6±1	°C
WCF	1,591	1,582	
WR	37,14	36,79	%
R_{NaCl}	97,7	96,8	%
V_o^F	3,5	3,8	L
V_o^D	2,8	3	L

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης του νερού (J_w) και άλατος (J_s), η ειδική αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας (J_{specific}) και ο συντελεστής συμπύκνωσης (WCF) σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.6. Σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα, η διαφορά στις ώρες λειτουργίας του κάθε πειράματος, επηρεάζει την τιμή της ροής διήθησης νερού και του άλατος. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι αυξάνοντας το χρόνο διάρκειας του πειράματος σε 169 ώρες, η ροή διήθησης του νερού σημειώνει μια μικρή μείωση σε σύγκριση με το

πείραμα χρονικής διάρκειας 96 ωρών, καθώς η μέση τιμή της ροής του νερού ήταν ίση με 7,81 και 7,36 LMH, αντίστοιχα. Ωστόσο, σε σύγκριση με το πείραμα όπου εφαρμόστηκαν συνθετικά αστικά λύματα και η ροή διήθησης τους ήταν ίση με 8,7 LMH, στις 24 ώρες λειτουργίας, η ροή διήθησης των στραγγιδίων μειώθηκε σημαντικά καθώς έφτασε έως και 3,6 LMH στις 24 ώρες του πειράματος διάρκειας 169 ωρών. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η σύνθεση μεταξύ των δυο υποτονικών διαλυμάτων είναι διαφορετική και τα στραγγίδια πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος διαθέτουν αιωρούμενα στερεά, σε αντίθεση με τα συνθετικά αστικά λύματα.

Όσον αφορά στη ροή των αλάτων, παρατηρείται ότι η αύξηση του χρόνου επαφής των λυμάτων με τη μεμβράνη έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης τιμής της ροής των αλάτων από 4,1 σε 5,03 GMH, ενώ έως τις 96 ώρες του πειράματος συνολικής διάρκειας 169 ωρών, η ροή του άλατος είχε ήδη προσεγγίσει την τιμή 4,58 GMH. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι σε σύγκριση με τα πειράματα της προηγούμενης ενότητας 4.2.1.1, όπου εφαρμόστηκε NaCl ίδιας ωσμωτικής πίεσης ως υπερτονικό διάλυμα και απιονισμένο νερό ως υποτονικό, στην περίπτωση των στραγγιδίων ο λόγος J_{specific} σημείωσε παρόμοιες τιμές με το πείραμα όπου ο χρόνος παραμονής ήταν ίσος με 96 ώρες, ενώ αυξάνοντας τη χρονική διάρκεια του πειράματος σε 196 ώρες, η τιμή του λόγου αυξήθηκε από 0,52 σε 0,68 g/L, αποτέλεσμα που υποδεικνύει ότι η απόδοση της διεργασίας μειώθηκε, καθώς περισσότερη ποσότητα



Σχήμα 4.14 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης πειραμάτων διάρκειας 96 και 169 ωρών

αλάτων διαχέεται μέσω της μεμβράνης στην πλευρά της τροφοδοσίας, υποβαθμίζοντας την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Στον παρακάτω Πίνακας 4.7, δίνονται οι πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές συγκέντρωσης COD, αμμωνιακού αζώτου και ορθοφωσφορικών του υποτονικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Με το συμβολισμό "F" και "D", δίπλα από τις συνολικές ώρες λειτουργίας πειράματος υποδηλώνεται το δείγμα διαλύματος στο οποίο αντιστοιχεί η κάθε τιμή, δηλαδή υποτονικό (Feed) και υπερτονικό (Draw) διάλυμα αντίστοιχα. Ωστόσο, λόγω αυξημένης συγκέντρωσης στην τιμή των ιόντων χλωρίου και απουσία των κατάλληλων αντιδραστηρίων, δεν ήταν εφικτή η μέτρηση της συγκέντρωσης σε όρους COD στο υπερτονικό διάλυμα. Επιπλέον, αναγράφονται και οι τιμές συγκέντρωσης που προέκυψαν από το θεωρητικό υπολογισμό, βάσει της αρχικής συγκέντρωσης και του εκάστοτε συντελεστή συμπύκνωσης του υποτονικού διαλύματος (WCF).

Πίνακας 4.7 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH₄-N, PO₄-P υπό την εφαρμογή στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ύλης ως υποτονικό διάλυμα και NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, συναρτήσει του χρόνου παραμονής

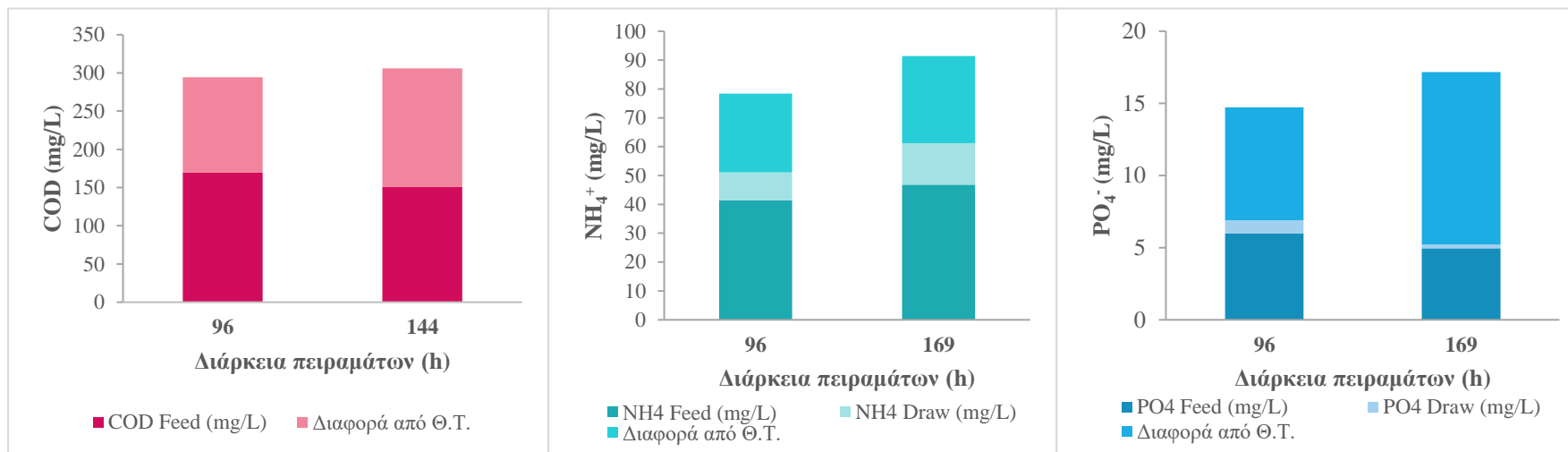
Πειραματικές μετρήσεις								Θεωρητικά υπολογιζόμενες βάσει WCF					
COD								COD					
t (h)	0	3	24	96	120	144	169	3	24	96	120	144	169
96	185	192	133,4	169,6				190	216	294			
169	202	206	112,8	151	175,6	151,1	-	208	223	271	292	306	
NH₄⁺-N								NH₄⁺-N					
t (h)	0	3	24	96	120	144	169	3	24	96	120	144	169
96 F	49,3	52,26	40,3	41,48				50,59	57,47	78,43			
96 D	0	1,72	9,7	9,6									
169 F	57,89	52,16	51,42	49,5	54,1	51,2	46,81	59,58	63,92	77,80	83,64	87,69	91,39
169 D	0	0,28	3,28	5,55	11,4	14,1	14,4						
PO₄⁻³-P								PO₄⁻³-P					
t (h)	0	3	24	96	120	144	169	3	24	96	120	144	169
96 F	9,26	9,26	15,4	5,98				9,50	10,79	14,73			
96 D	0	0	0,13	0,92									
169 F	10,87	10,57	9,09	8,14	6,55	5,49	4,96	11,19	12,00	14,61	15,71	16,47	17,16
169 D	0	0,24	0,13	0,16	0,09	0,1	0,26						

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται γραφικά η τιμή συγκέντρωσης COD, NH₄⁺-N και PO₄⁻³-P σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις που έγιναν, αλλά και η διαφορά της πειραματικής από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή βάσει του συντελεστή συμπύκνωσης για τα πειράματα των 96 και 169 ωρών, αντίστοιχα. Συνδυαστικά, από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.7 και του Σχήματος 4.15, παρατηρείται ότι η

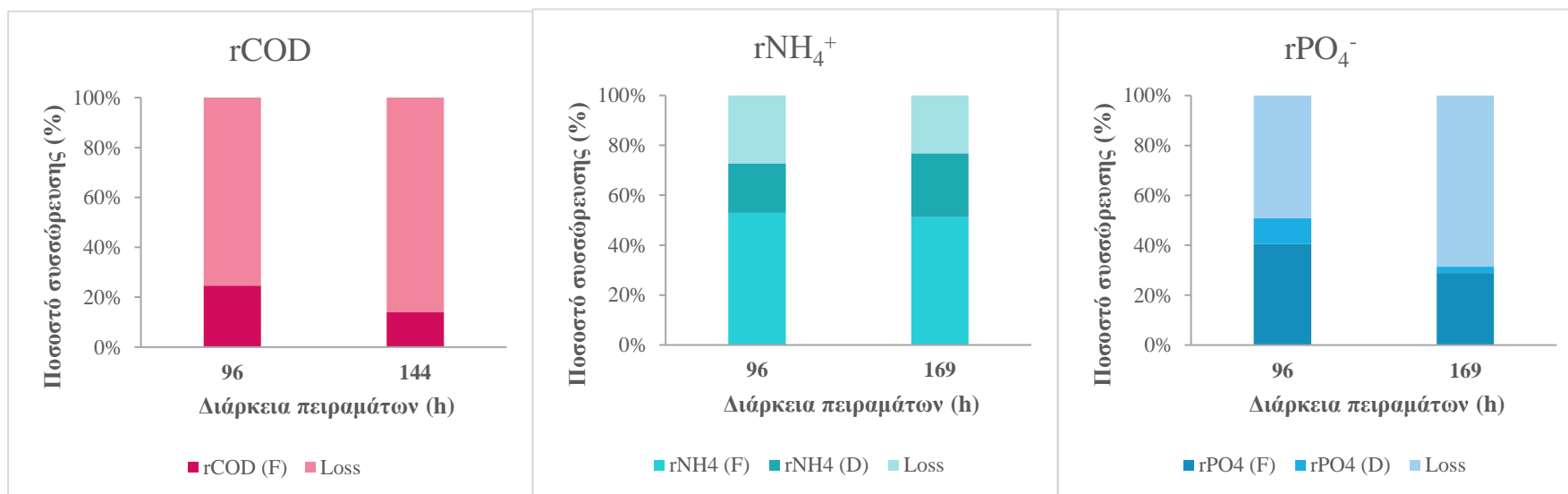
συγκέντρωση του οργανικού φορτίου, του αμμωνιακού αζώτου και των ορθοφωσφορικών μειώνεται σημαντικά με το πέρασμα του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή παρατεταμένων χρόνων λειτουργίας επιδρά αρνητικά στη συμπύκνωση του υποτονικού διαλύματος, καθώς όσο ο χρόνος επαφής μεταξύ του προαναφερθέντος διαλύματος και της μεμβράνης αυξάνεται, αυξάνεται σημαντικά και η δημιουργία στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ οι επικαθήσεις στα εξαρτήματα του συστήματος προεπεξεργασίας των λυμάτων είναι πιο έντονες.

Το συμπέρασμα αυτό απεικονίζεται καλύτερα στο Σχήμα 4.16, όπου φαίνεται η συσσώρευση της μάζας του οργανικού φορτίου, των ορθοφωσφορικών και του αμμωνιακού αζώτου στην πλευρά της τροφοδοσίας για χρόνο παραμονής ίσο με 96 και 169 ώρες. Πιο συγκεκριμένα, το οργανικό φορτίο στην πλευρά της τροφοδοσίας μειώθηκε κατά 75,39 % και 86,06%, για διάστημα λειτουργίας ίσο με 96 ώρες και 169 ώρες αντίστοιχα. Παρομοίως, στο ποσοστό μαζών του αμμωνιακού αζώτου συνυπολογίζεται και το ποσοστό που εντοπίστηκε εντός του υπερτονικού διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, στο τέλος των πειραμάτων των 96 και 169 ωρών το ποσοστό του αμμωνιακού αζώτου μειώθηκε κατά 27,24 ποσοστιαίες μονάδες στις 96 ώρες, ενώ η συσσώρευση στο υπερτονικό διάλυμα ανήλθε σε ποσοστό ίσο με 19,87%. Παρόμοια μείωση σημειώθηκε στη συσσώρευση του αμμωνιακού αζώτου ίση με 23,17 ποσοστιαίες μονάδες, με το ποσοστό που υπολογίστηκε στο υπερτονικό διάλυμα να είναι ίσο με 25,62%. Τέλος, το ποσοστό συσσώρευσης των ορθοφωσφορικών παρουσίασε σημαντική μείωση, καθώς μειώθηκε κατά 49,27 και 68,63 ποσοστιαίες μονάδες, για τις 96 και 169 ώρες, αντίστοιχα. Ωστόσο, το ποσοστό συσσώρευσης εντός των υπερτονικών διαλυμάτων ήταν χαμηλό και ίσο με 10,14% και 2,46% για τις 96 και 169 ώρες αντίστοιχα.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, η λειτουργία του συστήματος με διάρκεια 96 και 169 ώρες δεν ήταν αποδοτική για τη διεργασία της ώσμωσης. Οι παρατεταμένοι χρόνοι λειτουργίας που επιλέχθηκαν σε συνδυασμό με τη μικρή επιφάνεια που χαρακτηρίζει τη -συμβατή με το σύστημα- μεμβράνη δεν ήταν αποδοτικοί. Για το λόγο αυτό, η μείωση του χρόνου λειτουργίας της διεργασίας αποτελεί προληπτικό μέτρο τόσο για τον περιορισμό του φαινομένου της έμφραξης, όσο και τη μεγιστοποίηση της απόδοσης της διεργασίας (Blandin et al., 2020).



Σχήμα 4.15 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P



Σχήμα 4.16 Συσσώρευση (%) ως ποσοστό μαζών COD, NH₄⁺-N, PO₄³⁻-P

4.3 Αποτελέσματα 2^{ου} κύκλου πειραμάτων

Στην ενότητα 3.4 περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικοί κύκλοι στους οποίους κατηγοριοποιήθηκαν τα πειράματα 11-21, ανάλογα με το στόχο της εκάστοτε διερεύνησης. Το σύστημα δεν ήταν αυτοματοποιημένο μόνο κατά τη διεξαγωγή του 11^{ου} και του 21^{ου} πειράματος, ενώ στα υπόλοιπα πειράματα πραγματοποιούταν προσθήκη των απαραίτητων αλάτων στην πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα να μη σημειώνονται μεγάλες διακυμάνσεις στη διαφορά της οσμωτικής πίεσης. Πιο συγκεκριμένα, στις παρακάτω ενότητες 4.3.1, 4.3.2 και 4.3.3 αναγράφονται τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν με χρήση μεμβράνης CTA. Στα 10 αυτά πειράματα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό αλλά διακρίνονται σε 2 κατηγορίες (Set 1 και 2) καθώς η διαφοροποίησή τους έγκειται στη διαφορά της οσμωτικής πίεσης που έλαβε χώρα το κάθε set (21-34 bar και 63-65 bar) και στο διαφορετικό χρόνο λειτουργίας του συστήματος (96-144 h και 24-46 h). Σε κάθε set χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεμβράνη για κάθε πείραμα, ενώ σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaCl ως υπερτονικό. Τέλος, στο 3^ο set, που περιλαμβάνεται το πείραμα 21, βάσει του Πίνακα 3.1, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση για την επιλογή της βέλτιστης χρονικής διάρκειας των πειραμάτων στο συγκεκριμένο εργαστηριακό σύστημα φυσικής ώσμωσης, με χρήση συνθετικών αστικών λυμάτων και διαλύματος NaCl ως οσμωτικό παράγοντα.

4.3.1 Αποτελέσματα εφαρμογής υποτονικού διαλύματος συνθετικών αστικών λυμάτων και υπερτονικού διαλύματος NaCl συναρτήσει χρόνου παραμονής

Στον παρακάτω Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων του 1^{ου} set του δεύτερου κύκλου που συνοπτικά αποτυπώνονται στον Πίνακα 3.1, στα οποία έγινε χρήση συνθετικών αστικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα 0,5-0,6 M NaCl ως υπερτονικό. Στα πειράματα αυτά εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής με χρήση της ίδιας μεμβράνης τύπου CTA για κάθε πείραμα. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), ροής άλατος (J_s), ο συντελεστής αναλογίας $J_{specific}$, η διαπερατότητα της μεμβράνης A, η οσμωτική πίεση ($\Delta\Pi$), ο συντελεστής συμπίκνωσης νερού (WCF) και η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος του πειράματος, όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9, 11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Τα πειράματα αυτού του κύκλου έχουν κωδικοποιηθεί στον παρακάτω πίνακα, ως

«1X» που αντιστοιχεί στο τρέχον set, και με τη γραμματική αρίθμηση υποδηλώνεται ο αύξων αριθμός των πειραμάτων.

Πίνακας 4.8 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 0,5-0,6 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα για εκτεταμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας

Πείραμα	1Α	1Β	1Γ	1Δ	1Ε	Μονάδες
Διάρκεια	96	96	144	120	96	h
J_w	4,27	4,82	4,67	4,66	5,49	L/(m²*h)
J_s	1,42	2,59	5,2	7,65	67,18	g/(m²*h)
J_{specific}	0,34	0,54	1,1	1,642	7,65	g/L
A	0,22	0,16	0,15	0,14	0,17	L/(m²*h*bar)
M.O. ΔΠ	21	30	31	33	32	bar
T	21,5±0,5	22,9±0,7	24,2±2,1	26,7±0,6	26,5±0,56	°C
WCF	1,9	2,07	1,928	3,524	2,06	-
WR	47,4	51,6	48,13	71,63	51,46	%
R_{NaCl}	96,84	97,95	97,36	94,29	71,46	%
V₀^F	3,6	3,7	3,6	3,6	3,3	L
V₀^D	1,9	1,8	1,8	1,8	1,7	L

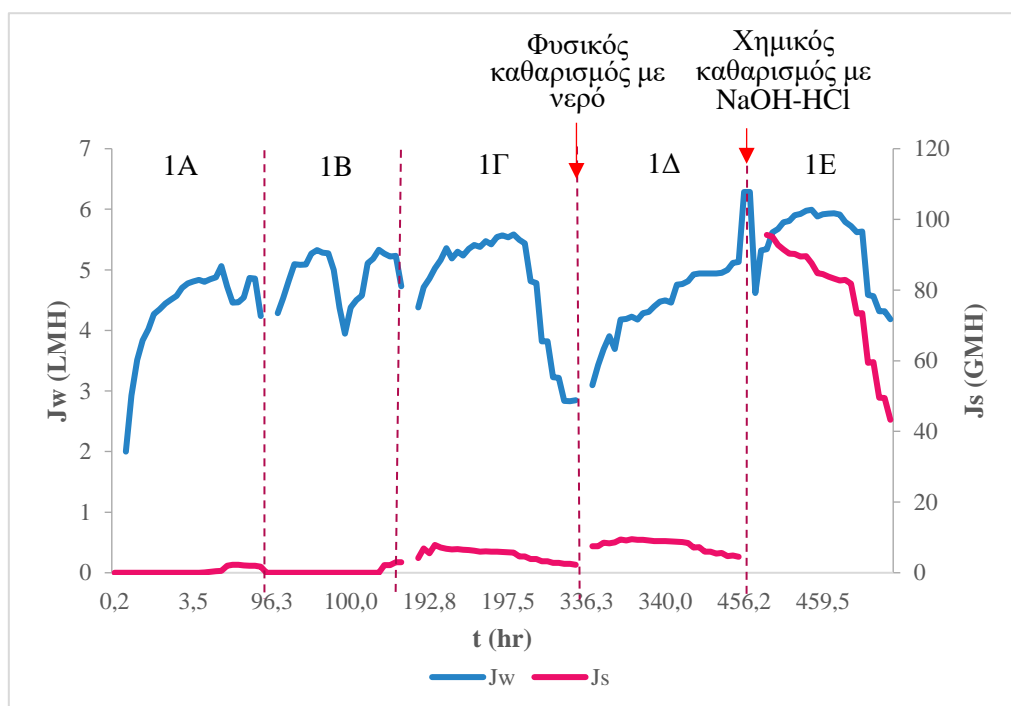
Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακας 4.8, η μέση τιμή της ροής διήθησης νερού παραμένει σταθερή στο σύνολο του αριθμού των πειραμάτων 1^{ου} set. Γενικά, όπως αναφέρεται και στην ενότητα 2.4.2, οι μεμβράνες CTA χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη ροή διήθησης νερού και η τάση έμφραξης τους είναι μειωμένη σε σύγκριση με τις μεμβράνες TFC (Lee et al., 2019). Πιο συγκεκριμένα, συγκρίνοντας τη ροή διήθησης των συνθετικών αστικών λυμάτων που επετεύχθη με τη χρήση μεμβράνης τύπου TFC, όπου η μέση τιμή της ήταν ίση με 13,32 LMH, με τη ροή διήθησης που προέκυψε με τη μεμβράνη CTA που ήταν ίση με 4 LMH, εφαρμόζοντας τον ίδιο χρόνο παραμονής ίσο με 6 ώρες, παρατηρούμε ότι η ροή διήθησης μειώθηκε κατά 69 %.

Μεταξύ των πειραμάτων 1Γ και 1Δ, εφαρμόστηκε φυσικός καθαρισμός της μεμβράνης με απιονισμένο νερό, καθώς παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της ροής διήθησης των συνθετικών λυμάτων και παράλληλα αύξηση της ροής των αλάτων. Πιο συγκεκριμένα, η ροή της διήθησης των συνθετικών λυμάτων έφτασε από 3 GMH στο τέλος της διάρκειας του πειράματος 1Β, σε μέση τιμή ροής άλατος ίση με 5,2 GMH

στο τέλος του πειράματος 1Γ. Ωστόσο, μετά την εφαρμογή του φυσικού καθαρισμού, αν και σημειώθηκε σταδιακή αύξηση της ροής διήθησης των συνθετικών λυμάτων, η μέση τιμή της ροής των αλάτων έφτασε τα 7,65 GMH. Βάσει του προαναφερθέντος αποτελέσματος, πριν την έναρξη του τελευταίου πειράματος αυτού του set, έλαβε χώρα ο χημικός καθαρισμός της μεμβράνης με χρήση διαλύματος NaOH- HCl, όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.4.2.1. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο χημικό συστατικό χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση της μεμβράνης και την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών, ενώ το δεύτερο για την αφαίρεση των ανόργανων ουσιών (Majeed et al., 2015; Chun et al., 2017). Ωστόσο, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.8 σε συνδυασμό με το Σχήμα 4.17, η μέση τιμή της ροής διήθησης των συνθετικών λυμάτων αυξήθηκε περισσότερο, σε σύγκριση με τη μέση τιμή της αχρησιμοποίητης μεμβράνης του πειράματος 1Α. Επιπλέον, η μέση τιμή της ροής των αλάτων αυξήθηκε δραματικά, καθώς η μέση τιμή της βρέθηκε ίση με 67,18 GMH. Συνεπώς, βάσει του προαναφερθέντος αποτελέσματος συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή των συγκεκριμένων χημικών συνδυασμών οδήγησε στην αλλοίωση των δομικών συστατικών της μεμβράνης και στην αλλαγή των βασικών ιδιοτήτων της. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ορατό και από την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο υποτονικό διάλυμα, η οποία είχε μέση τιμή ίση με 23,7 mS/cm.

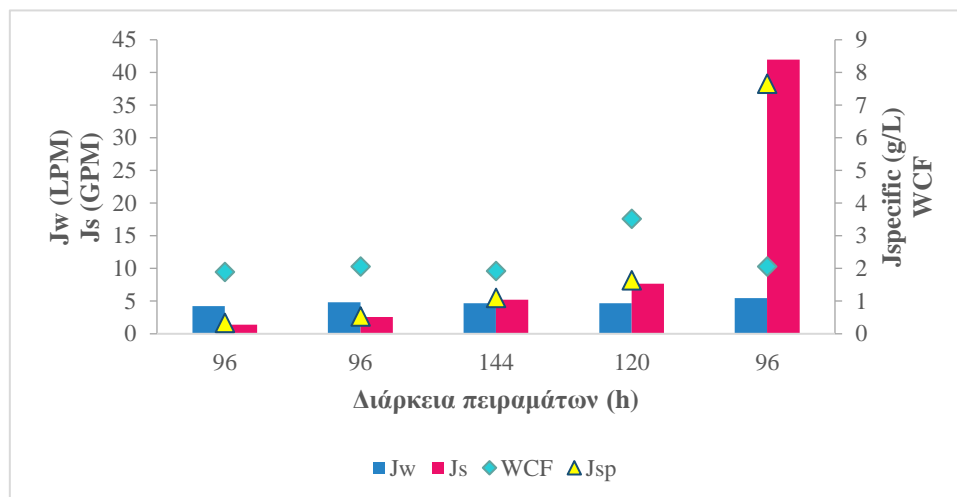
Ωστόσο αξίζει να αναφερθεί ότι η ροή διήθησης του νερού κατά τη διάρκεια του πειράματος 1Γ (144 ώρες) παρουσίαζε μείωση κατά 44,7%, καθώς η μέση τιμή ροής διήθησης κατά τη διάρκεια των 6 πρώτων ωρών ήταν ίση με 5,15 LMH ενώ στο τέλος του πειράματος των 144 ωρών η τιμή της ροής διήθησης του νερού ήταν ίση με 2,8 LMH. Αντίστοιχα, παρόμοια τάση μείωσης παρουσιάζει και η ροή των αλάτων όπου κατά την διάρκεια των πρώτων 6 ωρών του πειράματος 1Γ, η μέση τιμή ροής διήθησης νερού ήταν ίση με 5,2 GMH, ενώ στο τέλος του πειράματος η ροή άλατος ήταν 2,25 GMH. Καθώς οι τιμές ροής στο τέλος του πειράματος παρουσιάζουν μικρή απόκλιση, λόγω αύξησης της έμφραξης, εφαρμόστηκε φυσικός καθαρισμός. Με την εφαρμογή του φυσικού καθαρισμού παρατηρήθηκε αύξηση στη ροή διήθησης του νερού, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.17. Ωστόσο, μετά από την εφαρμογή του φυσικού καθαρισμού συνεχίζει να παρατηρείται μείωση στην τιμή της ροής άλατος με το πέρασμα του χρόνου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην δημιουργία στοιβάδας πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, που προκλήθηκε από την εκτεταμένη χρήση αυτής κατά τη διάρκεια των πειραμάτων (Nguyen et al., 2021).

Στο παρακάτω Σχήμα 4.17 απεικονίζεται η ροή διήθησης νερού και άλατος για τα 5 πειράματα του 1^{ου} set. Με εξαίρεση το πρώτο εξ' αυτών πείραμα, όπου η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης δεν διατηρούταν σταθερή, καθώς παρουσίασε μείωση κατά 60% από την αρχική τιμή της ωσμωτικής πίεσης στις 96 ώρες λειτουργίας, στα υπόλοιπα πειράματα γινόταν αυτοματοποιημένη προσθήκη πυκνού διαλύματος NaCl, με την χρήση του controller Hach SC1000.



Σχήμα 4.17 Συνολική ροή διήθησης νερού και αλάτων συνάρτηση χρόνου για τα Πειράματα 1A-1E, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό σε $\Delta\Pi=21-33\text{bar}$

Στο παρακάτω Σχήμα 4.18 αποτυπώνεται η ροή διήθησης νερού (J_w) και άλατος (J_s), η ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας (J_{specific}) και ο συντελεστής συμπύκνωσης νερού (WCF) των πειραμάτων 1A-1E, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.8.



Σχήμα 4.18 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης πειραμάτων (1A-1E)

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, η αύξηση του χρόνου λειτουργίας των πειραμάτων, δεν φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τη ροή διήθησης των συνθετικών αστικών λυμάτων. Όσον αφορά στο συντελεστή συμπύκνωσης, η μέγιστη τιμή του ανέρχεται σε τιμή ίση με 3,5 για το πείραμα 1Δ, διάρκειας 120 ωρών, μετά από ξέπλυμα της μεμβράνης με απιονισμένο νερό. Η ποσότητα νερού που διήλθε από τη μεμβράνη ήταν της τάξης του 70%, και το πείραμα σταμάτησε στις 120 ώρες, καθώς δεν υπήρξε επάρκεια όγκου του διαλύματος τροφοδοσίας με αποτέλεσμα να παρατηρούνται φυσαλίδες αέρα στα σωληνάκια ανακυκλοφορίας του συστήματος. Σε παρόμοιο πείραμα, με χρήση αστικών λυμάτων και συνθετικού αλατόνευρου 3,5% NaCl σε $\Delta\P=29,2$ bar, αλλά με διάρκεια κύκλων πειραμάτων 17 ωρών, σημειώθηκε μέση τιμή ροής διήθησης νερού ίση με 5,2 LMH (Zhang et al., 2014), ενώ αντίστοιχα σε άλλη έρευνα με χρήση ασθενών αστικών λυμάτων και διάλυμα 0,5 M NaCl ($\Delta\P=23,6$ bar) σε πιλοτική κλίμακα, επετεύχθη ροή διήθησης ίση με 6 LMH, με συνολική διάρκεια πειράματος ίση με 51 ημέρες (Wang et al., 2016). Και στις 2 μελέτες χρησιμοποιήθηκε μεμβράνη τύπου CTA. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων πειραμάτων είναι περισσότερο συγκρίσιμες με την έρευνα των Lutchmiah et al. (2011), όπου χρησιμοποίησαν πρωτοβάθμια διηθημένα αστικά λύματα και διάλυμα 0,5 M NaCl, όπου σημειώθηκε μέση τιμή ροής διήθησης νερού ίση με 4,3 LMH).

Αντίθετα, όπως προαναφέρθηκε η μέση τιμή της ροής των αλάτων αυξάνεται σταδιακά, πιθανόν λόγω επικαθήσεων στους πόρους της μεμβράνης και επακόλουθη έμφραξη αυτής, με την πάροδο του χρόνου, ενώ όπως προαναφέρθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων 1Γ και 1Δ παρατηρείται μία σταδιακή μείωση της ροής τους. Μετά το χημικό καθαρισμό η μεμβράνη δεν μπορεί πλέον να εμποδίσει τη μεταφορά μάζας και προς τις 2 κατευθύνσεις, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.20.

Στον παρακάτω Πίνακα 4.9 δίνονται οι πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές συγκέντρωσης COD, αμμωνιακού αζώτου και ορθοφωσφορικών του υποτονικού διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε. Με το συμβολισμό "F" και "D", δίπλα από τον αριθμό πειράματος, υποδηλώνεται το δείγμα διαλύματος στο οποίο αντιστοιχεί η κάθε τιμή, δηλαδή υποτονικό και υπερτονικό διάλυμα αντίστοιχα. Επιπλέον, αναγράφονται οι τιμές συγκέντρωσης που προέκυψαν από το θεωρητικό υπολογισμό, βάσει της αρχικής συγκέντρωσης και του εκάστοτε συντελεστή συμπύκνωσης του υποτονικού διαλύματος (WCF).

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH₄-N, PO₄-P με εφαρμογή αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 0,5-0,6 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, για εκτεταμένη χρονική διάρκεια λειτουργίας

Πειραματικά υπολογιζόμενες τιμές							Θεωρητικά υπολογιζόμενες βάσει WCF				
COD							COD				
t (h)	0	24	48	72	96	120	24	48	72	96	120
1A F	689	797	903	1000	1004		794	918	1113	1310	
1A D	0	54,1	52,1	50	60,6						
1B F	657	754	864	1045	1082		769	922	1148	1358	
1B D	13,89	61,3	62,3	37,1	39,1						
1Γ F	652	727	766	738	604	588	773	896	964	1026	1087
1Γ D	0	0	52,1	50,1	60,6	56,9					
1Δ F	660	688	632	550			766	1111	1385		
1Δ D	17	20	14	24							
NH ₄ -N							NH ₄ -N				
t (h)	0	3	24	48	96	120	3	24	48	96	120
1A F	22,5	28,1	31,7	37,4	42,5		25,94	29,99	36,36	42,77	
1A D	0	0,118	0,359	0,658	1,08						
1B F	29,9	34,4	48	45,1	68,3		35,02	41,97	52,27	61,78	
1B D	0	0,252	0,518	0,788	1,33						

1Γ F	39,7	-	47,8	62,4	79,7	78	47,07	54,57	58,68	62,45	66,17
1Γ D	0,138	-	0,553	0,978	2,6	3,44					
1Δ F	56,7	58,3	65,9	64,9	67,7		65,79	95,48	119,01	148,17	
1Δ D	0,633	1,17	1,53	1,98	4						
PO₄-P							PO₄-P				
t (h)	0	3	24	48	96	120	3	24	48	96	120
1Α F	7,86	8,05	8,09	4,8	-		9,06	10,48	12,70	-	
1Α D	0	0,018	0,018	0,43	-						
1Β F	7,03	8,35	8,82	3,76			8,23	9,87	12,29	14,53	
1Γ F	7,4	-	9,37	5,78	0,6	0,76		8,77	10,17	10,94	11,64
1Δ F	7,81	9,14	9,06	7,70	3,50		9,06	13,15	16,39	20,41	

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, μέσω της Εξίσωσης 13, υπολογίζεται το ποσοστό συσσώρευσης σε όρους μάζας του οργανικού φορτίου, των αμμωνιακών και των ορθοφωσφορικών στο υποτονικό και υπερτονικό διάλυμα αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 4.20. Στο σχήμα αυτό, οι μετρήσεις που παρίστανται, με εξαίρεση κάποια πειράματα, δεν ταυτίζονται με τη λήξη του πειραματικού κύκλου, καθώς σημειώθηκε μείωση σε ορισμένες φυσικοχημικές παραμέτρους κατά τη διάρκεια εκτέλεσής τους. Επιπλέον, τα αποτελέσματα του τελευταίου πειράματος δεν παρουσιάζονται, καθώς ο χημικός καθαρισμός που πραγματοποιήθηκε πριν τη διεξαγωγή του επίδρασε αρνητικά στις δομικές ιδιότητες της μεμβράνης.

Όσον αφορά στο οργανικό φορτίο των συνθετικών αστικών λυμάτων, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.19, η συγκέντρωση του αυξήθηκε σημαντικά κατά τη διάρκεια των πρώτων δυο πειραμάτων, ιδιαίτερα μετά το πέρας των 72 ωρών, σημειώνοντας μια ποσοστιαία αύξηση της τάξης του 45,7% και 64,7%, αντίστοιχα, καθώς η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου έφτασε τα 1004 mg/L και 1082 mg/L στο τέλος κάθε πειραματικού κύκλου, ενώ οι αρχικές συγκεντρώσεις τους, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.9, ήταν ίσες με 689 και 657 mg/L. Ωστόσο, παρατηρείται ότι ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 7,45 % του οργανικού φορτίου σε όρους μάζας απαντάται στο υπερτονικό διάλυμα, ενώ σημειώνεται μια απόκλιση της τάξης του 22,77% (σε όρους μάζας), η οποία πιθανότατα οφείλεται στο σχηματισμό ενός οργανικού στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης και στα εξαρτήματα της συσκευής. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί και από τους Wang et al. (2016), όπου η προαναφερθείσα απόκλιση στο ισοζύγιο του COD έφτασε το 19,2%. Στη συνέχεια κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειράματος, σημειώθηκε μια μικρότερη απόκλιση στο ισοζύγιο του οργανικού φορτίου, η οποία έφτασε το 13,89 %, ενώ

περίπου το 6,41% του οργανικού φορτίου σε όρους μάζας βρίσκεται στην πλευρά του υπερτονικού διαλύματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι αποκλίσεις στο ποσοστό συσσώρευσης του οργανικού φορτίου αποδίδονται σε 3 παράγοντες 1) στη διέλευση του οργανικού φορτίου στο υπερτονικό διάλυμα, 2) στη βιοδιάσπασή του λόγω παρουσίας οξυγόνου εντός του συστήματος και 3) στη βιοαποδόμηση σε περιπτώσεις παρατεταμένου χρόνου λειτουργίας του εκάστοτε συστήματος (Ferrari et al., 2019).

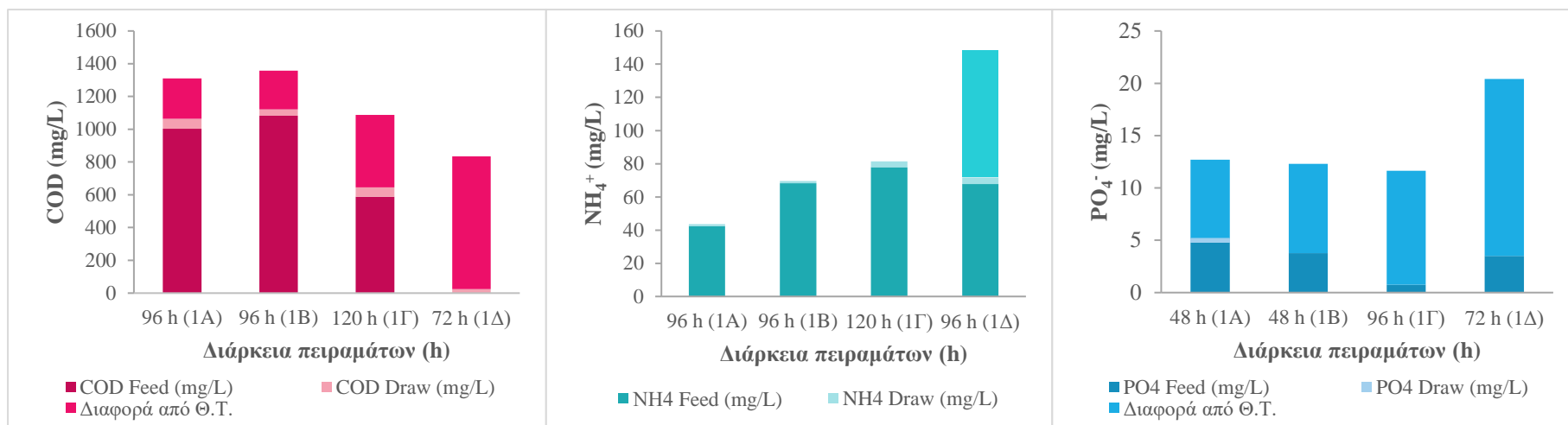
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.20, η απόκλιση αυτή αυξάνεται δραματικά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων 1Γ και 1Δ, όπου φτάνει το 43,65 % και 56,88% σε όρους μάζας, ενώ μόνο το 2,25% και 3,42% του οργανικού φορτίου απαντάται στην πλευρά του υπερτονικού διαλύματος, αντίστοιχα. Όπως έχει ήδη τονιστεί, μεταξύ των δυο προαναφερθέντων πειραμάτων πραγματοποιήθηκε φυσικός καθαρισμός της μεμβράνης με χρήση απιονισμένου νερού, καθώς παρατηρήθηκε η προαναφερθείσα μείωση στην ικανότητα συμπύκνωσης των συνθετικών αστικών λυμάτων, ενώ σημειώθηκε και αντίστοιχη πτώση της ροής διήθησης των συνθετικών αστικών λυμάτων, η οποία πιθανότατα συνδέεται με τη δημιουργία ενός οργανικού στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Παράλληλα, η συμπύκνωση του αμμωνιακού αζώτου κατά τη διάρκεια των πρώτων τριών πειραμάτων ήταν αποτελεσματική, καθώς όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.19 δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές σε σύγκριση με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη συγκέντρωση. Πιο συγκεκριμένα, σε ορισμένες πειραματικές μετρήσεις, η μετρούμενη παράμετρος βρέθηκε μεγαλύτερη από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη, αποτέλεσμα που πιθανότατα οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Όπως παρατηρήθηκε και στην παράμετρο του COD, κατά τη διάρκεια του πειράματος 1Δ παρουσιάστηκε η μεγαλύτερη απόκλιση, η οποία έφτασε το 45% σε όρους μάζας. Ωστόσο, σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι η ικανότητα της μεμβράνης τύπου CTA ως προς τη συμπύκνωση του αμμωνιακού αζώτου ήταν ικανοποιητική, σε σύγκριση με τη μεμβράνη τύπου TFC της εταιρείας Porifera, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάστηκαν στην ενότητα 4.2. Όπως προαναφέρθηκε, οι πειραματικές τιμές αμμωνιακού αζώτου των πειραμάτων 1B και 1Γ, ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχα θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές. Ως αποτέλεσμα, η τελική συσσώρευση στο τέλος των εκάστοτε πειραμάτων εντός του υποτονικού διαλύματος ήταν πάνω από το 100%. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.20, δεν υπήρξαν υπολογίσιμες απώλειες στα 3 πρώτα πειράματα αυτού του set, που όμως πρόκειται για πειραματικό σφάλμα καθώς από μετρήσεις στη συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου που

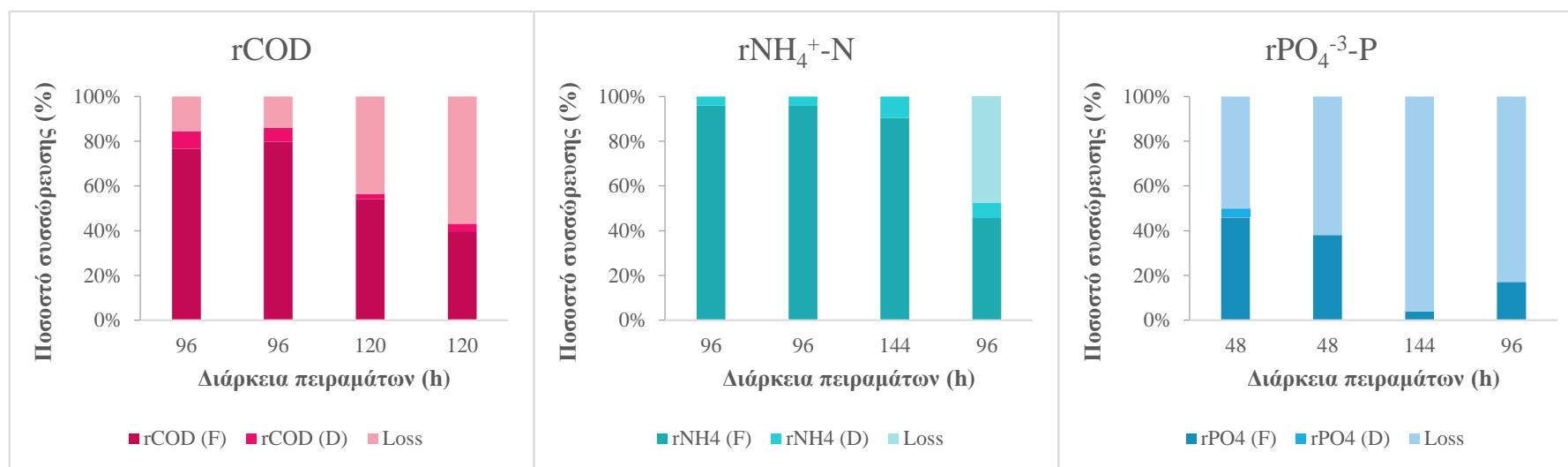
πραγματοποιήθηκαν στο υπερτονικό διάλυμα απέδωσαν ποσοστό συσσώρευσης αυτού ίσο με 4,28%, 4,79% και 11,73%, αντίστοιχα για τα τρία πρώτα πειράματα, ενώ μετά την εφαρμογή φυσικού καθαρισμού με νερό, πριν από την έναρξη του πειράματος 1Δ, το ποσοστό συσσώρευσης $\text{NH}_4\text{-N}$, εντός του υπερτονικού διαλύματος ήταν ίσο με 6,87%.

Τέλος, όσον αφορά στη συμπίκνωση των ορθοφωσφορικών, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.19, η απόκλιση σε σχέση με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη συγκέντρωση στο τέλος όλων των πειραμάτων διαφέρει σημαντικά από τις πειραματικά μετρούμενες τιμές. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μια αδυναμία συμπίκνωσης του φωσφόρου με τη χρήση της μεμβράνης τύπου CTA. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.20, με το πέρας των πειραμάτων η συσσώρευση των ορθοφωσφορικών εντός του υποτονικού διαλύματος παρουσίασε σημαντική μείωση, με ποσοστά που ανήλθαν σε τιμή ίση με 45,85%, 38,1% και 4% για τα τρία πρώτα πειράματα, ενώ μετά το φυσικό καθαρισμό της μεμβράνης το ποσοστό συσσώρευσης ήταν ίσο με 17,15%. Ωστόσο, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία όσον αφορά στη συμπίκνωση θρεπτικών με τη χρήση μεμβρανών CTA, συνήθως δεν παρουσιάζονται προβλήματα τόσο για τη συμπίκνωση του ολικού φωσφόρου, όσο και των ορθοφωσφορικών σε αντίθεση με το αμμωνιακό άζωτο (Rood et al., 2020).

Γενικά, η απόρριψη από τις μεμβράνες CTA εξαρτάται από το φορτίο και την ιοντική ακτίνα των στοιχείων. Οι μεμβράνες τέτοιου τύπου, καθώς είναι αρνητικά φορτισμένες, παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά απόρριψης σε ενώσεις ίδιου φορτίου λόγω ηλεκτροστατικής απόθησης. Τα ορθοφωσφορικά ιόντα, σε συνδυασμό με τη συγκριτικά μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα τους (0,49 nm) από αυτή των αμμωνιακών (0,11 nm), έχουν σημειώσει υψηλότερα ποσοστά απόρριψης (Lutchmiah et al., 2011).



Σχήμα 4.19 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH₄⁺-N, PO₄⁻³-P



Σχήμα 4.20 Συσσώρευση (%) ως ποσοστό μαζών COD, NH₄⁺-N, PO₄⁻³-P

4.3.2 Αποτελέσματα εφαρμογής συνθετικών αστικών λυμάτων και διαλύματος 1,3 M NaCl

Στον παρακάτω Πίνακας 4.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων του 2^{ου} set του δεύτερου κύκλου πειραμάτων του Πίνακας 3.1, στα οποία έγινε χρήση συνθετικών αστικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα 1,3 M NaCl ως υπερτονικό. Στα πειράματα αυτά επιλέχθηκε να μειωθεί ο χρόνος παραμονής, καθώς βάσει των αποτελεσμάτων της προηγούμενης ενότητας παρατηρήθηκε ότι η εκτεταμένη διάρκεια επιδρά αρνητικά στην απόδοση της διεργασίας, ενώ χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεμβράνη τύπου CTA σε κάθε πείραμα. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), ροής άλατος (J_s), ο συντελεστής αναλογίας $J_{specific}$, η διαπερατότητα της μεμβράνης A , η οσμωτική πίεση που επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος ($\Delta\Pi$), ο συντελεστής συμπίκνωσης νερού (WCF) και η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος της διάρκειας του πειράματος όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9,11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Τα πειράματα αυτού του κύκλου έχουν κωδικοποιηθεί στον παρακάτω πίνακα, ως «2X» που αντιστοιχεί στο 2^ο set πειραμάτων του 2^{ου} κύκλου, και με τη γραμματική αρίθμηση υποδηλώνεται ο αύξων αριθμός των πειραμάτων.

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα

Πείραμα	2A	2B	2Γ	2Δ	2E	Μονάδες
Διάρκεια (h)	46	45	45	24	24	
J_w	6,72	7,86	7,58	6,91	7,28	L/(m²*h)
J_s	4,21	5,14	3,91	3,24	3,04	g/(m²*h)
$J_{specific}$	0,63	0,65	0,52	0,47	0,42	g/L
A	0,108	0,126	0,12	0,107	0,116	L/(m²*h*atm)
$\Delta\Pi$	63	63	64	65	63	bar
T	27,9±0,4	28,7±0,7	28,9±0,6	29,5±0,6	29,8±0,4	°C
WCF	4,182	4,245	4,244	2,152	1,941	
WR	76,09	76,44	76,49	53,54	48,49	%
R_{NaCl}	98,96	99,54	99,26	99,69	99,63	%
V_0^F	2	2	2	1,5	1,5	L

V_0^D	2,4	2,5	2,5	2,2	1,9	L
---------	-----	-----	-----	-----	-----	---

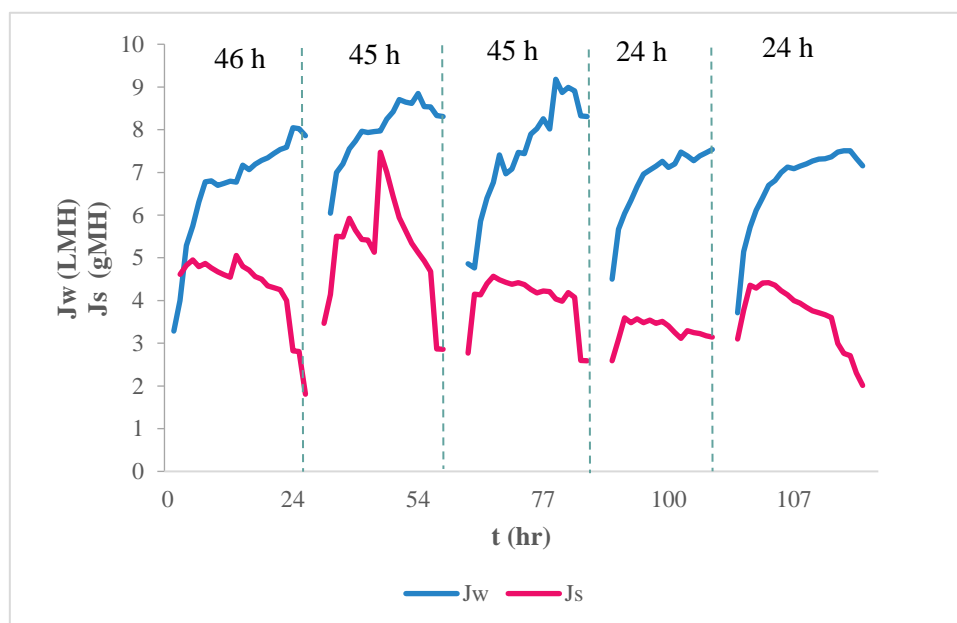
Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.10, η μέση τιμή της ροής διήθησης και των 5 πειραμάτων αντιστοιχεί σε τιμή $7,27 \pm 0,5$ LMH με τη μέγιστη τιμή να αντιστοιχεί στο πείραμα 2B και ίση με 7,86 LMH. Αντίστοιχα, η ροή άλατος σημείωσε τη μέγιστη τιμή της στο ίδιο πείραμα ίση με 5,14 GMH, ενώ η μέση τιμή της ροής και για τα 5 πειράματα είναι ίση με $3,91 \pm 0,8$ GMH. Ωστόσο, όπως έχει προαναφερθεί, με τη χρήση της μεμβράνης τύπου CTA καταγράφονται σημαντικά μειωμένες ροές διήθησης του νερού σε σύγκριση με τη μεμβράνη τύπου TFC. Συγκριτικά με τα πειράματα του προηγούμενου κύκλου της ενότητας 4.3.1 υπό την εφαρμογή ίδιας μεμβράνης κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου, με την αύξηση της συγκέντρωσης του υπερτονικού διαλύματος στο διπλάσιο, η ροή διήθησης του νερού αυξήθηκε κατά 46,8%. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι σε αντίθεση με τα πειράματα του 1^{ου} set, η επαναλαμβανόμενη χρήση της μεμβράνης δεν επηρέασε τη λειτουργία του συστήματος, καθώς από τις σταθερές τιμές ροής άλατος, φαίνεται ότι δεν υπάρχει όξυνση του φαινομένου της έμφραξης και φαίνεται πως η μείωση του χρόνου παραμονής συντελεί στην αύξηση της απόδοσης της διεργασίας.

Ακόμα, σύμφωνα με την ειδική αντίστροφη ροή της διαλυμένης ουσίας, η βέλτιστη τιμή δίνεται από το τελευταίο πείραμα, διάρκειας 24 ωρών καθώς μία ικανοποιητική τιμή J_{specific} , αποδίδει τη μέγιστη δυνατή τιμή ροής νερού και ταυτόχρονα τη μικρότερη τιμή ροής άλατος (Lutchmiah et al., 2011). Συνεπώς, βάσει των αποτελεσμάτων δεν κρίθηκε απαραίτητος ο καθαρισμός της μεμβράνης CTA που χρησιμοποιήθηκε, είτε με τη χρήση απιονισμένου νερού, είτε με τη χρήση χημικών.

Επιπλέον, το σύστημα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων 2A-2E, του 2^{ου} set πειραμάτων ήταν αυτοματοποιημένο και για αυτό η ωσμωτική πίεσης παρέμεινε σταθερή. Επίσης, χρίζει επισήμανσης ότι κατά την διάρκεια των τριών πρώτων πειραμάτων αυτού του set σημειώθηκε και ο μέγιστος επιτυγχανόμενος συντελεστής συμπύκνωσης νερού και ίσος με 4,2. Συνεκδοχικά, για τα πειράματα αυτού του κύκλου σημειώθηκε το μέγιστο ποσοστό ανακτημένου νερού ίσο με 76%.

Στο παρακάτω Σχήμα 4.21 απεικονίζεται η ροή νερού και άλατος για τα 5 πειράματα. Σε όλα τα πειράματα γινόταν αυτοματοποιημένη προσθήκη πυκνού διαλύματος NaCl, μέσω ρύθμισης του αγωγιμομέτρου Hach SC1000 που χρησιμοποιήθηκε, όταν η τιμή της αγωγιμότητας στο εκάστοτε υπερτονικό διάλυμα

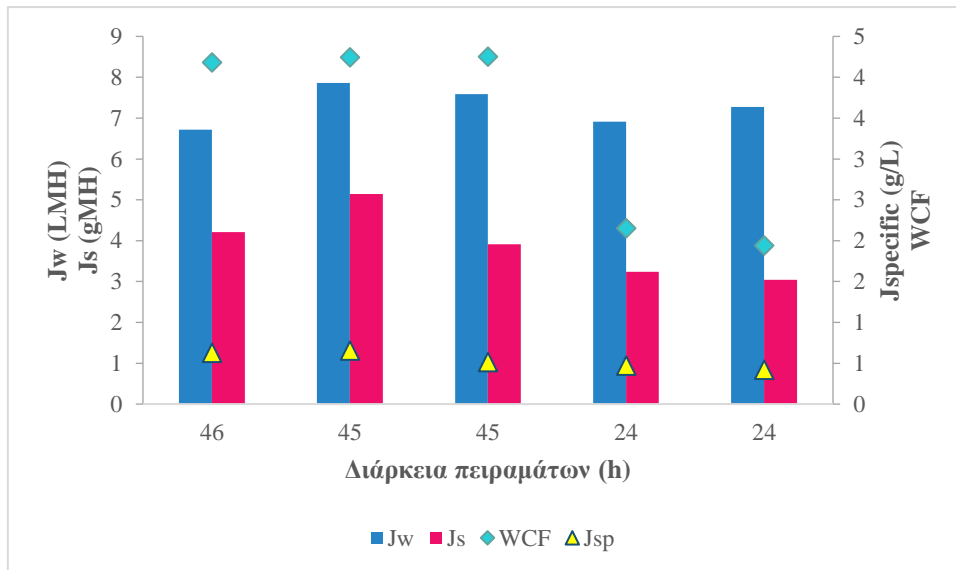
ήταν χαμηλότερη από την ορισμένη. Επιπλέον, να σημειωθεί ότι στο τελευταίο πείραμα, ο ζυγός της πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση της μάζας του υποτονικού διαλύματος συνδέθηκε για πρώτη φορά με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου με χρήση ειδικού λογισμικού, η καταγραφή των μετρήσεων του βάρους ανά 10 λεπτά ήταν συνεχόμενες καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του πειράματος.



Σχήμα 4.21 Συνολική ροή διήθησης νερού και άλατος συνάρτηση χρόνου πειραμάτων 2Α-2Ε, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό σε $\Delta\Pi=63-65\text{bar}$

Στο Σχήμα 4.21 παρατηρείται σταδιακή μείωση στη ροή άλατος για κάθε πείραμα αυτού του set. Το γεγονός ότι δεν σημειώνεται αντίστοιχη μείωση στην τιμή της ροής διήθησης του νερού αντανάκλα το γεγονός ότι δεν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της έμφραξης, αλλά όπως παρατηρήθηκε και στα πειράματα του προηγούμενου set, η μείωση στη ροή άλατος πιθανόν να οφείλεται στον σχηματισμό στοιβάδας πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Στο παρακάτω Σχήμα 4.22 αποτυπώνεται η ροή νερού (J_w) και άλατος (J_s), η ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας (J_{specific}) και ο συντελεστής συμπύκνωσης νερού (WCF) των πειραμάτων 2Α-2Ε, σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 4.10. Μέσω του σχήματος αυτού, επιβεβαιώνονται όσα προαναφέρθηκαν για τις εξεταζόμενες παραμέτρους, ενώ στη μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε στα εν λόγω πειράματα δεν παρουσιάζεται έντονο το φαινόμενο της έμφραξης.



Σχήμα 4.22 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης πειραμάτων 2Α-2Ε

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, η επιλογή μικρότερων χρόνων λειτουργίας, συγκριτικά με τους χρόνους του 1^{ου} set, αλλά και η εφαρμογή μεγαλύτερης ωσμωτικής πίεσης με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος NaCl, παρουσίασε ικανοποιητικές ροές. Ταυτόχρονα, η μέγιστη ανάκτηση νερού ανήλθε σε ποσοστό ίσο με 76% και συντελεστή συμπύκνωσης νερού ίσο με 4, για τα 3 πρώτα πειράματα του 2^{ου} set. Ωστόσο, με τη μείωση του χρόνου λειτουργίας, μειώθηκαν και οι αρχικοί όγκοι των διαλυμάτων κατά 25%, με αποτέλεσμα η ανάκτηση νερού να είναι η μισή για τα πειράματα 2Δ και 2Ε.

Ταυτόχρονα, όπως και στα προηγούμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις COD, NH₄-N και PO₄-P στα υποτονικά και υπερτονικά διαλύματα των πειραμάτων του 2^{ου} set για την εκτίμηση της συμπύκνωσης και της απόρριψης των προαναφερθέντων παραμέτρων. Στον Πίνακα 4.11, αναγράφονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων καθώς και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές αυτών βάσει WCF. Με το συμβολισμό "F" και "D", δίπλα από τον αριθμό πειράματος, υποδηλώνεται το δείγμα διαλύματος στο οποίο αντιστοιχεί η κάθε τιμή, δηλαδή υποτονικό και υπερτονικό διάλυμα αντίστοιχα.

Πίνακας 4.11 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH₄-N, PO₄-P με εφαρμογή αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα

Πειραματικές μετρήσεις					Θεωρητικά υπολογιζόμενες βάσει WCF		
COD					COD		
t (h)	0	24	45	46	24	45	46
2A F	694	965	-	994	1171	-	2903
2A D	0	25,06	-	15,5			
2B F	697	959	677		1205	2964	
1B D	26,42	22,32	35,28				
2Γ F	707	921	462		1222	3007	
2Γ D	14,82	10,72	43,48				
2Δ F	708	753			1524		
2Δ D	14,82	33,93					
2E F	635	631			1339		
2E D	14,15	45,52					
NH₄⁺					NH₄⁺		
t (h)	0	24	45	46	24	45	46
2A F	21,19	31		9,6	35,76		88,62
2A D	0	0,2		1,08			
2B F	26,72	28,95	10,66		46	114	
2B D	0,12	0,402	0,32				
2Γ F	21,66	29,4	12,11		37	92,11	
2Γ D	0,12	0,55	0,52				
2Δ F	25,59	23,58			55,08		
2Δ D	0,15	0,71					
2E F	25,37	22,81(20 h)					
2E D	0,014	0,206 (20 h)					
PO₄⁻					PO₄⁻		
t (h)	0	24	45	46	24	45	46
2A F	7,13	9,51	-	1,7	12,03		29,82
2B F	9,391	14,13	-		16,24	39,94	
2Γ F	6,59	10,59	1,63		11,39	28,02	
2Δ F	7,05	4,53			15,17		
2Δ D	0,59	0					
2E F	7,05	0,89			13,69		
2E D	0,01						

Όπως και στα προηγούμενα πειράματα, μέσω της Εξίσωση 13, υπολογίζεται το ποσοστό συσσώρευσης σε όρους μάζας του COD, των αμμωνιακών και των ορθοφωσφορικών ιόντων στο υποτονικό και υπερτονικό διάλυμα αντίστοιχα για κάθε πείραμα. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παριστάνονται γραφικά στο Σχήμα 4.24.

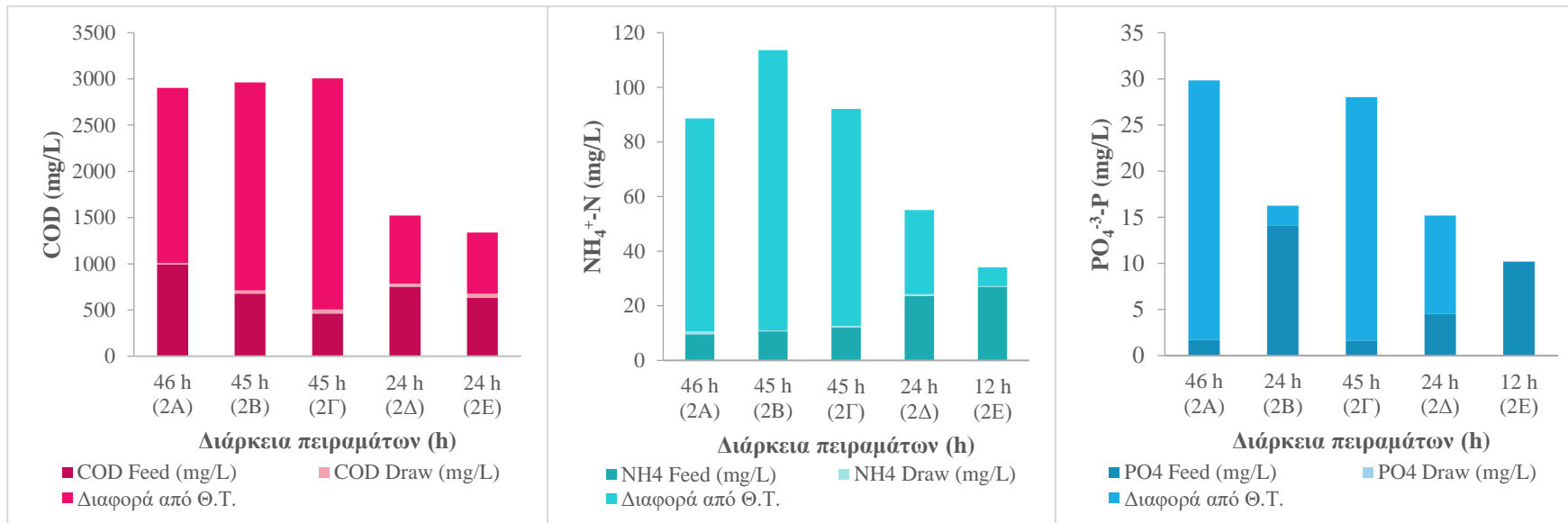
Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια του πειράματος 2A, στις 24 ώρες λειτουργίας η συμπύκνωση του οργανικού φορτίου είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική, καθώς η συγκέντρωση του COD ήταν ίση με 965 mg/L και δεν αποκλίνει σημαντικά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή της συγκέντρωσης, η οποία προέκυψε ίση με 1171 mg/L. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας του οργανικού φορτίου, καθώς κατά τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών η συσσώρευση του οργανικού φορτίου στην τροφοδοσία ήταν ίση 80%, ενώ η απόκλιση σε σχέση με την αρχική μάζα ήταν μικρή και ίση με 10%, καθώς ένα 10% σε όρους μάζας βρέθηκε στο υπερτονικό διάλυμα. Ωστόσο, η απόκλιση αυτή αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής, καθώς στο τέλος του πρώτου πειράματος αυτού του κύκλου ήταν ίση με 65,76 %, ενώ το ποσοστό σε όρους μάζας που βρέθηκε στην τροφοδοσία ήταν ίσο με 34,25%. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και στα πειράματα 2B, 2Γ και 2Δ, όπου η συγκέντρωση του οργανικού φορτίου παρουσιάζει μια αυξητική τάξη στην αρχή, ενώ στη συνέχεια μειώνεται. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με το συνολικό χρόνο λειτουργίας της μεμβράνης, καθώς όσο αυτός αυξάνεται μειώνεται η απόδοση της. Το μεγαλύτερο ποσοστό απωλειών αντιστοιχεί στο πείραμα 2Γ, διάρκειας 45 ωρών και ίσο με 76,57%, ενώ στα επόμενα πειράματα διάρκειας 24 ωρών το ποσοστό αυτό είναι μικρότερο από 50% και ίσο με 43,5% και 42,5%, αντίστοιχα. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι σε σύγκριση με τα προηγούμενα πειράματα της ενότητας 4.3.1, όπου η ωσμωτική πίεση ήταν υποδιπλάσια της πίεσεως που εφαρμόστηκε στο παρόν πείραμα, η συγκέντρωση του COD έφτασε τα 1000 mg/L μετά από 72 ώρες λειτουργίας, ενώ αυξάνοντας την ωσμωτική πίεση και μειώνοντας τον αρχικό όγκο του προς επεξεργασία διαλύματος τροφοδοσίας σε διάστημα 24 ωρών η συγκέντρωση του COD ήταν παρόμοια και ίση με 965 mg/L.

Όσον αφορά στη συμπύκνωση του αμμωνιακού αζώτου, η οποία παρουσιάζει μια παρόμοια αυξητική τάση, παρατηρείται ότι στις περιπτώσεις όπου το πείραμα διήρκησε 46 και 45 ώρες (2A, 2B και 2Γ), οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν στις 24 ώρες, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωση στην πειραματική τιμή συγκέντρωσης. Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη συγκέντρωση σημειώνεται στις 24 ώρες του πειράματος 2A, με ποσοστό συμπύκνωσης ίσο με 46,3% σε όρους μάζας και τιμή συγκέντρωσης 31 mg/L. Ωστόσο, σύμφωνα με το Σχήμα 4.24, όπως προαναφέρθηκε η συσσώρευση των αμμωνιακών δεν παραμένει στο σύστημα, ειδικά κατά τα τρία πρώτα πειράματα, καθώς οι απώλειες είναι της τάξης του 80%. Τέλος, όσον αφορά στη συμπύκνωση των ορθοφωσφορικών, το μέγιστο ποσοστό

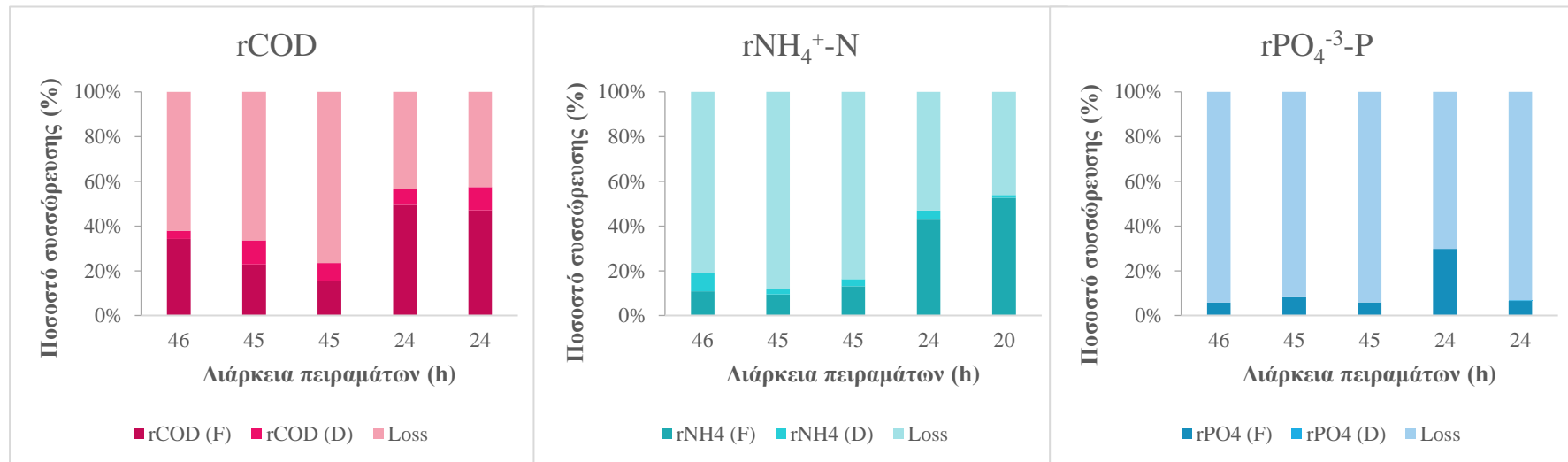
επιτυγχάνεται στο τέλος του 2^{ου} κατά σειρά πειράματος, διάρκειας 45 ωρών ίσο με 60,7% και τιμή συγκέντρωσης 10,59 mg/L. Γενικά, από τα δεδομένα του παραπάνω Πίνακα 4.11 και το Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται μεγάλη απόκλιση στη συγκέντρωση κάθε παραμέτρου. Σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις, αύξηση στη συγκέντρωση παρατηρείται για τις πρώτες 24 ώρες λειτουργίας κάθε πειράματος, ενώ στη συνέχεια παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις σε σχέση με την αρχική μάζα τόσο του οργανικού φορτίου, όσο και των θρεπτικών που προστέθηκαν στο διάλυμα της τροφοδοσίας κατά την έναρξη των πειραμάτων.

Επιπλέον, με μετρήσεις που έγιναν στο υποτονικό και το υπερτονικό διάλυμα μπορεί να υπολογισθεί ο βαθμός απόρριψης των ρυπογόνων ουσιών από τη μεμβράνη. Οι μετρήσεις για κάθε πείραμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.11. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό απόρριψης COD τείνει να μειώνεται με το πέρας των πειραμάτων καθώς στο πρώτο πείραμα είναι ίσο με 97% στο πείραμα των 46 ωρών, ενώ στο τελευταίο είναι ίσο με 92% στις 24 ώρες. Με βάση τις μετρήσεις στις 24 ώρες για κάθε πείραμα προκύπτει ποσοστό απόρριψης COD ίσο με $91,17 \pm 2,6\%$. Αντίθετα, για το αμμωνιακό άζωτο με το πέρας των πειραμάτων το ποσοστό απόρριψης της αμμωνίας αυξάνεται στο τέλος κάθε πειράματος με μέγιστο στο τέλος του τελευταίου πειράματος ίσο με 99,1%. Βάσει των μετρήσεων του 24ώρου, η μέση τιμή του ποσοστού απόρριψης ανήλθε σε τιμή ίση με $98,27 \pm 0,9\%$, χωρίς όμως να συμπεριλαμβάνεται το τελευταίο πείραμα. Τέλος, στο υπερτονικό διάλυμα, με εξαίρεση το τελευταίο πείραμα, η συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών ήταν μηδενική. Συνεπώς, από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε ποσοστό απόρριψης ίσο με 98,8% στις 24 ώρες. Συσχετίζοντας το βαθμό απόρριψης φορτισμένων στοιχείων με τη συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος, το ποσοστό απόρριψης αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση υπερτονικού διαλύματος αυξάνει την αντίστροφη διάχυση των διαλυμένων ουσιών διαμέσου του στρώματος στήριξης της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δύναμη μεταξύ των ιοντικών δεσμών, επηρεάζοντας έτσι την ηλεκτροστατική απόθεση μεταξύ των μορίων των διαλυμένων ουσιών (Coday et al., 2014). Ωστόσο, συγκρίνοντας τις μετρήσεις στη βάση του 24ώρου των 2 set πειραμάτων, όπου πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις ίδιες λειτουργικές συνθήκες, με διαφορά στη συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος και στο χρόνο λειτουργίας, ο βαθμός απόρριψης COD ήταν μεγαλύτερος κατά 2,34% για τα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 1,3 M NaCl. Αντίθετα, τα πειράματα του 1^{ου} set, με χρήση

διαλύματος $\approx 0,6$ M NaCl, ο βαθμός απόρριψης του αμμωνιακού αζώτου από τη μεμβράνη CTA ήταν ελάχιστα μεγαλύτερος κατά 0,63%.



Σχήμα 4.23 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, NH₄⁺-N-N, PO₄⁻³-P



Σχήμα 4.24 Συσσώρευση (%) ως ποσοστό μαζών COD, NH₄⁺-N, PO₄⁻³-P

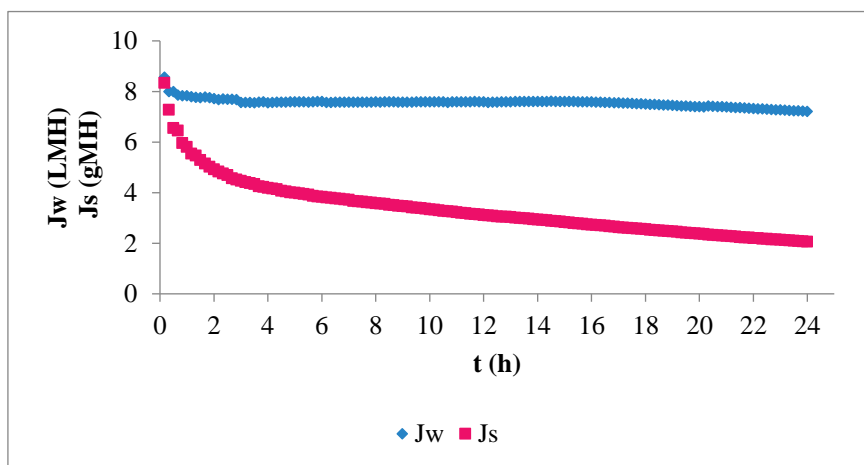
4.3.3 Αποτελέσματα χρονικής διερεύνησης βέλτιστης λειτουργίας του συστήματος

Στον παρακάτω Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος 21 του 3^{ου} set του δεύτερου κύκλου πειραμάτων του Πίνακα 4.12, στα οποία έγινε χρήση συνθετικών αστικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και διάλυμα 1,3 M NaCl ως υπερτονικό. Βάσει των προηγούμενων πειραμάτων, στο πλαίσιο της προκαταρκτικής διερεύνησης του εργαστηριακού συστήματος φυσικής ώσμωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, εξετάστηκε ο βέλτιστος χρόνος λειτουργίας του συστήματος με βάση την επιτυγχάνομενη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου σε 24 ώρες. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη CTA των πειραμάτων του 2^{ου} κύκλου. Στον παρακάτω Πίνακα 4.12 αναγράφονται οι μέσοι όροι της ροής διήθησης νερού (J_w), ροής άλατος (J_s), ο συντελεστής αναλογίας J_{specific} , ο συντελεστής A , η ωσμωτική πίεση που επιτεύχθηκε κατά τη διάρκεια του πειράματος ($\Delta\Pi$), ο συντελεστής συμπίκνωσης νερού (WCF) και η ανάκτηση νερού (WR) στο τέλος της διάρκειας του πειράματος όπως υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις 2, 5, 7, 8, 9,11 και τα αντίστοιχα όργανα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 4.12 Αποτελέσματα εφαρμογής αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl για 24 h

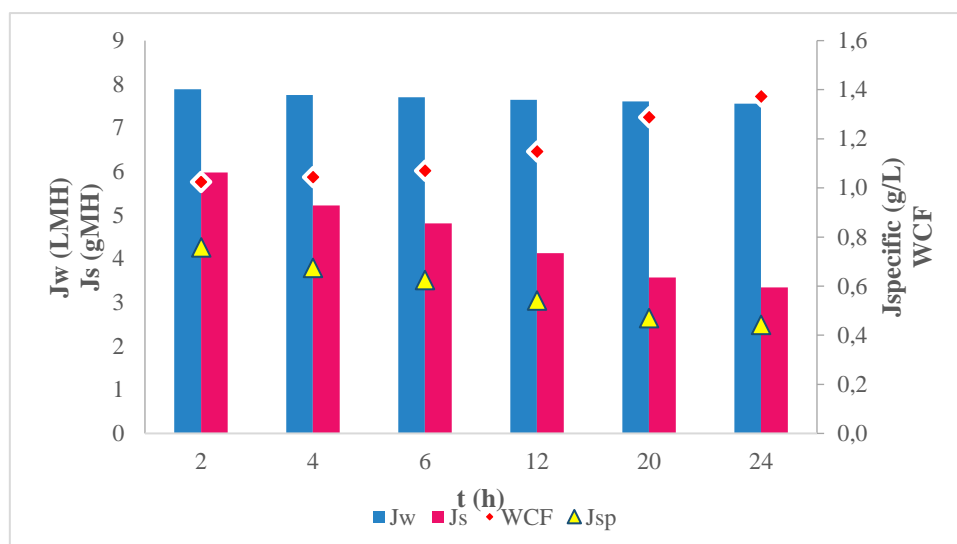
Παράμετρος		1,3 M NaCl	Μονάδες
Ωσμωτική πίεση	$\Delta\Pi$	63	bar
Ροή διήθησης νερού	J_w	7,8	L/(m ² *h)
Ροή άλατος	J_s	5,3	g/(m ² *h)
Ειδική αντίστροφη ροή δ.ο.	J_{specific}	0,68	g/L
Συντ. διαπερατότητας καθαρού νερού	A	0,11	L/(m ² *h*atm)
Μέση θερμοκρασία	T	29,7±0,44	°C
Συντελεστής συμπίκνωσης νερού	WCF	1,12	-
Ποσοστό ανάκτησης νερού	WR	48,49	%
Ποσοστό απόρριψης	R_{NaCl}	99,63	%
Αρχικός όγκος Feed	V_0^F	1,5	L
Αρχικός όγκος Draw	V_0^D	1,9	L

Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα είχε ξαναχρησιμοποιηθεί για τα πειράματα του 2^{ου} set πειραμάτων. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται από τη μέση τιμή της ροής άλατος ίση με 5,3 GMH και αυξημένη κατά 42,64% από το πείραμα 2Ε. Στο παρακάτω Σχήμα 4.25 απεικονίζεται η ροή διήθησης του νερού και άλατος του πειράματος, στο οποίο γινόταν αυτοματοποιημένη προσθήκη πυκνού διαλύματος NaCl, μέσω ρύθμισης του αγωγιμομέτρου Hach SC1000 που χρησιμοποιήθηκε, όταν η τιμή της αγωγιμότητας στο εκάστοτε υπερτονικό διάλυμα ήταν χαμηλότερη από την ορισμένη. Επιπλέον, και σε αυτό το πείραμα, ο ζυγός της πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση του βάρους του υποτονικού διαλύματος ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου με χρήση ειδικού λογισμικού, η καταγραφή των μετρήσεων του βάρους ανά 10 λεπτά ήταν συνεχόμενες καθ' όλη τη διάρκεια της λειτουργίας του πειράματος.



Σχήμα 4.25 Συνολική ροή διήθησης νερού και άλατος συνάρτηση χρόνου για πείραμα, με χρήση διαλύματος NaCl ως υπερτονικό σε ΔΠ=63 bar

Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, η σταδιακή μείωση των τιμών της ροής άλατος υποδηλώνει την εμφάνιση του φαινομένου της έμφραξης από την πλευρά του υποτονικού διαλύματος. Ωστόσο, η ροή διήθησης του νερού παραμένει σταθερή όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.26. Ταυτόχρονα, η μείωση της ροής άλατος λόγω έμφραξης προκαλεί αντίστοιχη μείωση στο λόγο της ειδικής αντίστροφης ροής της διαλυμένης ουσίας (J_{specific}), κατά 41,61% από την τιμή J_{specific} ίση με 0,76 g/L για $t=2$ h και 0,44 g/L στη λήξη του πειράματος. Αντίθετα, σημειώνεται σταδιακή αύξηση στο συντελεστή ανάκτησης νερού κατά 25,34%.



Σχήμα 4.26 Ροή νερού, άλατος, ειδική αντίστροφη ροή διαλυμένης ουσίας και συντ. συμπύκνωσης συναρτήσει χρόνου λειτουργίας

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.25 και στο Σχήμα 4.26, η τιμή και η μέση τιμή της ροής άλατος μειώνεται σταδιακά με την παρέλευση του χρόνου. Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε στο εν λόγω πείραμα είχε χρησιμοποιηθεί και κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του 2^{ου} set αυτού του κύκλου. Αντίστοιχα, και σε αυτή την περίπτωση η μείωση αυτή πιθανόν να οφείλεται στον σχηματισμό στοιβάδας στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Ταυτόχρονα, όπως και στα προηγούμενα πειράματα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις COD, NH₄⁺-N και PO₄⁻³-P στα υποτονικά και υπερτονικά διαλύματα στο πείραμα του 3^{ου} set για την εκτίμηση της βέλτιστης χρονικής διάρκειας με στόχο τη συμπύκνωση των προαναφερθέντων παραμέτρων. Στον Πίνακα 4.13, αναγράφονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων (Π.Τ.) καθώς και οι θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές αυτών βάσει WCF (Θ.Τ.). Με το συμβολισμό "F" και "D", δίπλα από τον τύπο μέτρησης, υποδηλώνεται το δείγμα διαλύματος στο οποίο αντιστοιχεί η κάθε τιμή, δηλαδή υποτονικό και υπερτονικό διάλυμα αντίστοιχα.

Πίνακας 4.13 Αποτελέσματα μετρήσεων COD, NH₄-N, PO₄-P υπό την εφαρμογή αστικών συνθετικών λυμάτων ως υποτονικό διάλυμα και 1,3 M NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, για 24 ώρες λειτουργίας

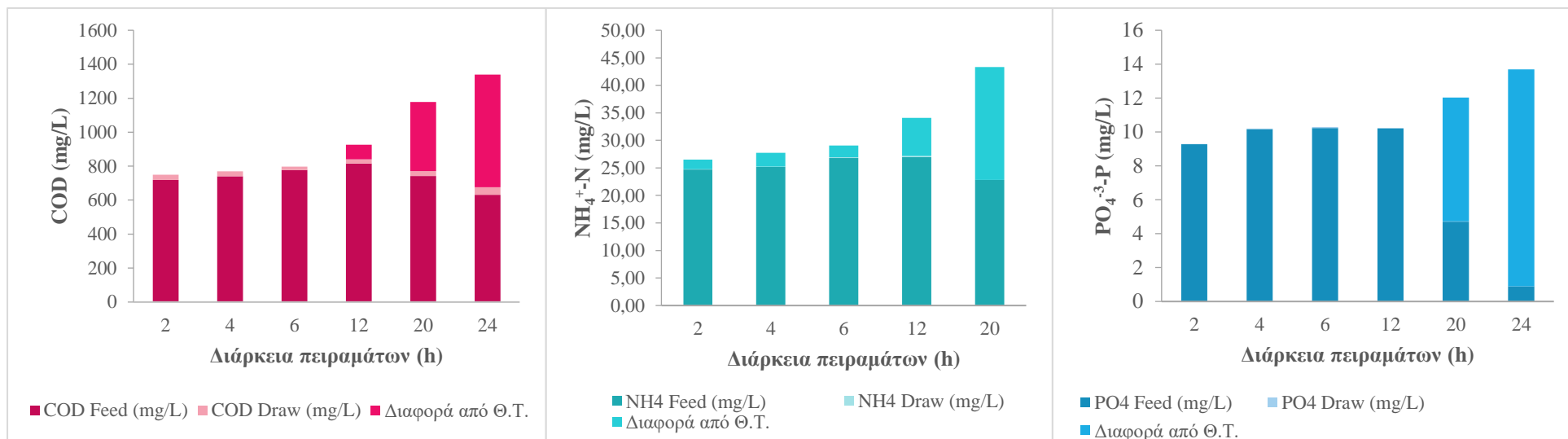
t (h)	COD			NH ₄ ⁺ -N			PO ₄ ⁻³ -P		
	Π.Τ. F	Π.Τ. D	Θ.Τ.	Π.Τ. F	Π.Τ. D	Θ.Τ.	Π.Τ. F	Π.Τ. D	Θ.Τ.
0	690	14,15		25,37	0,01		7,05	0,01	
2	719	31,20	721	24,71	0,04	26,52	9,28	0,02	7,37
4	741	28,47	754	25,16	0,09	27,72	10,17	0,03	8,7
6	778	19,60	791	26,77	0,14	29,09	10,23	0,06	8,08

12	815	25,20	926	26,96	0,21	34,06	10,22	0,02	9,47
20	742	28,60	1178	22,81	-	43,30	4,712	0,01	12,03
24	631	45,52	1339	-	-	-	0,89	0,01	13,69

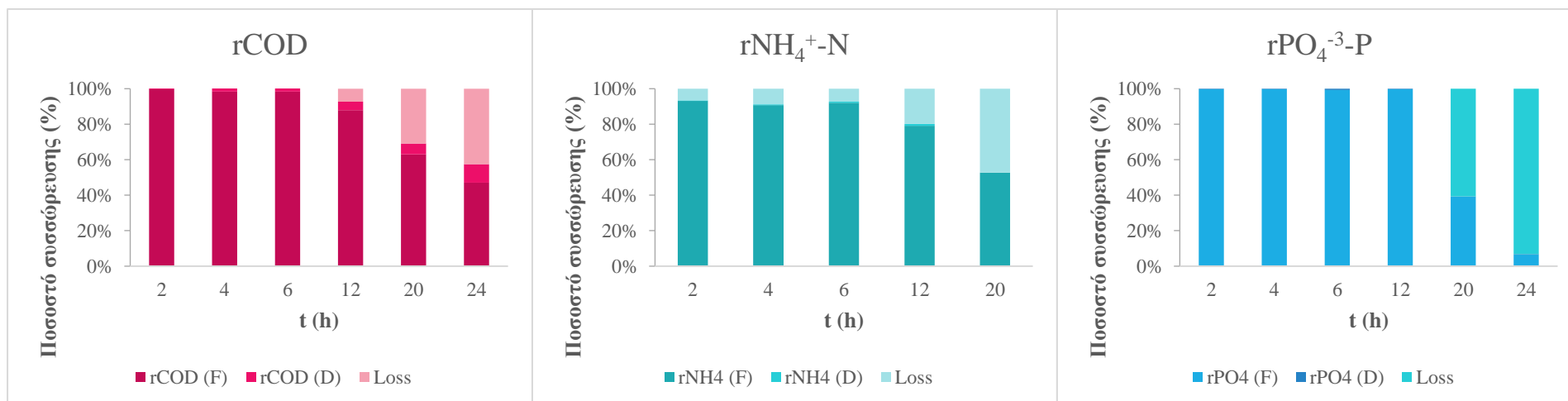
Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα, παρατηρείται ότι το σύστημα συμπυκνώνει ικανοποιητικά και τις τρεις παραμέτρους για το διάστημα λειτουργίας των 12 ωρών. Πιο συγκεκριμένα, η ποσοστιαία αύξηση του COD αντιστοιχεί σε 18 % για μεταβολή της τιμής συγκέντρωσης COD από 690 σε 815 mg/L. Η μη ικανότητα συμπύκνωσης μετά το πέρας των 12 ωρών αποτυπώνεται και στο Σχήμα 4. 28, όπου η απόκλιση από τη θεωρητική τιμή στο διάστημα των 24 ωρών είναι της τάξης των 662 mg/L. Αντίστοιχα, βάσει συσσώρευσης του οργανικού φορτίου σε όρους μάζας, παρατηρείται σταδιακή μείωση εντός του υποτονικού διαλύματος, με το ποσοστό να είναι ίσο με 47,11%, ενώ στο υπερτονικό διάλυμα το ποσοστό συσσώρευσης είναι ίσο με 10,39%. Στις 12 ώρες λειτουργίας, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.27, είναι που εντοπίζονται απώλειες καθώς και συνεκδοχική αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου εντός του υπερτονικού διαλύματος, με αντίστοιχο ποσοστό συσσώρευσης ίσο με 4,78%.

Όσον αφορά στη συμπύκνωση του αμμωνιακού αζώτου παρατηρείται επίσης η μη ικανότητα συμπύκνωσης και η μεταφορά μάζας, με ταυτόχρονη αύξηση των απωλειών στο υποτονικό διάλυμα μετά το πέρας των 12 ωρών λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, το μέγιστο επιτυγχανόμενο ποσοστό συμπύκνωσης είναι ίσο με 6%, για μεταβολή της τιμής συγκέντρωσης από 25,37 σε 26,96 mg/L. Αντίστοιχα, το ποσοστό συσσώρευσης του αμμωνιακού αζώτου στις 20 ώρες λειτουργίας είναι ίσο με 52,67%, μειωμένο κατά 33,5% από αυτό στις 12 ώρες λειτουργίας. Να σημειωθεί ότι το μέγιστο ποσοστό συσσώρευσης εντός του υπερτονικού διαλύματος ήταν ελάχιστο, της τάξης του 1,06% στις 12 ώρες λειτουργίας.

Τέλος, το μεγαλύτερο ποσοστό συμπύκνωσης παρουσιάζεται κατά τη μέτρηση των ορθοφωσφορικών. Πιο συγκεκριμένα, η αρχική συγκέντρωση των ορθοφωσφορικών εντός του υποτονικού διαλύματος και ίση με 7,05 mg/L αυξήθηκε κατά 44,9%, με μετρούμενη τιμή συγκέντρωσης ίση με 10,22 mg/L, στις 12 ώρες λειτουργίας. Με την παρέλευση του χρονικού διαστήματος των 12 ωρών, το ποσοστό συσσώρευσης των ορθοφωσφορικών εντός του υποτονικού διαλύματος μειώνεται δραματικά, καθώς οι απώλειες είναι της τάξης του 93%.



Σχήμα 4. 28 Τιμές συγκέντρωσης και διαφορά από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή συγκέντρωσης COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$



Σχήμα 4.27 Συσσώρευση (%) ως ποσοστό μαζών COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$

5. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας. Πιο συγκεκριμένα, η προκαταρκτική έρευνα που διεξήχθη κατέδειξε ότι η εφαρμογή της φυσικής ώσμωσης ως στάδιο προεπεξεργασίας για τη συμπύκνωση των υγρών αποβλήτων είναι εφικτή. Ωστόσο, η απόδοση του συστήματος επηρεάζεται σημαντικά από μια πληθώρα παραμέτρων μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνεται το είδος της ημιπερατής μεμβράνης, το είδος και η συγκέντρωση του υπερτονικού διαλύματος καθώς και ο χρόνος λειτουργίας του συστήματος.

Η εφαρμογή της μεμβράνης τύπου TFC της εταιρείας Porifera συναρτήσκει διαφορετικών ωσμωτικών παραγόντων, σε δυο ωσμωτικές πιέσεις έδειξε ότι:

- Η αύξηση της ωσμωτικής πίεσης του υπερτονικού διαλύματος συμβάλει στην επίτευξη υψηλότερων ροών διήθησης του νερού. Πιο συγκεκριμένα από την εφαρμογή διπλάσιας ωσμωτικής πίεσης με τη χρήση NaCl ως υπερτονικό διάλυμα, η ροή διήθησης του νερού αυξήθηκε κατά 56%. Ωστόσο, η αύξηση αυτή συνεπάγεται αύξηση στην τιμή της ροής των αλάτων, καθώς λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μεταφοράς μάζας από το υπερτονικό στο υποτονικό διάλυμα. Η αύξηση στην τιμή της ροής των αλάτων υποδηλώνεται και από την αύξηση στην τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά 89% εντός του υποτονικού διαλύματος.
- Η εφαρμογή διαλύματος MgSO₄ ως ωσμωτικού παράγοντα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της ροής διήθησης του νερού έως και 24% υπό την εφαρμογή ωσμωτικής πίεσης ίσης με 29 bar και έως 57% υπό την εφαρμογή ωσμωτικής πίεσης ίσης με 47 bar, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ροές διήθησης που σημείωσε το διάλυμα NaCl υπό την εφαρμογή παρόμοιων ωσμωτικών πιέσεων. Ωστόσο υπό την εφαρμογή του MgSO₄ ως υπερτονικό διάλυμα προέκυψαν οι χαμηλότερες ροές αλάτων, γεγονός που πιθανότατα συσχετίζεται με το μέγεθος του κατιόντος Mg.
- Η εφαρμογή δισθενών ιόντων, όπως το MgSO₄ και το CaCl₂, ως υπερτονικά διαλύματα έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη χαμηλότερων ροών άλατος, πιθανότατα λόγω της σχετικά μεγάλης ιοντικής ακτίνας που χαρακτηρίζει τα προαναφερθέντα ιόντα, σε σύγκριση με το μονοσθενές NaCl.

Η εφαρμογή της μεμβράνης τύπου TFC της εταιρείας Porifera για τη συμπύκνωση συνθετικών αστικών λυμάτων με τη χρήση NaCl ως υπερτονικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου παραμονής έδειξε ότι:

- Η αύξηση του χρόνου παραμονής επιδρά αρνητικά στη ροή διήθησης του νερού. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση του χρόνου παραμονής από 6 σε 24 και 48 ώρες σημειώθηκε μείωση της ροής διήθησης του νερού έως 35% και 45%, αντίστοιχα. Η προαναφερθείσα μείωση στην τιμή της ροής διήθησης του νερού οφείλεται στη συνεχή αραίωση του υπερτονικού διαλύματος και στην αντίστοιχη αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων στην πλευρά της τροφοδοσίας. Η παράλληλη επίδραση των δυο παραπάνω αιτιών οδηγεί στη μείωση της ωσμωτικής πίεσης η οποία αποτελεί κινητήρια δύναμη της διεργασίας.
- Όσον αφορά στη συμπύκνωση του οργανικού φορτίου των αστικών συνθετικών λυμάτων με την εφαρμογή NaCl ως υπερτονικό, παρατηρείται ότι το σύστημα παρουσίασε ικανότητα συμπύκνωσης στο πείραμα των 6 ωρών με αρχική τιμή συγκέντρωσης ίση με 548 mg/L και τελική 642 mg/L και στο πείραμα διάρκειας 24 ωρών με αρχική τιμή συγκέντρωσης 536 mg/L και τελική ίση με 768 mg/L. Αντίθετα, στο πείραμα των 48 ωρών, η τελική πειραματική τιμή αποκλίνει σημαντικά από τη θεωρητικά αναμενόμενη βάσει της συμπύκνωσης του νερού. Σε συνδυασμό με το ποσοστό συσσώρευσης σε όρους μάζας του οργανικού φορτίου εντός του υποτονικού διαλύματος παρουσιάζεται μείωση κατά 33,6% στο τέλος του πειράματος των 48 ωρών συγκριτικά με το πείραμα των 24 ωρών, όπου το ποσοστό συσσώρευσης ήταν ίσο με 96,12% στο τέλος του πειράματος. Η απόκλιση που σημειώθηκε πιθανότατα οφείλεται στη βιοδιάσπαση του οργανικού φορτίου τόσο στα εξαρτήματα του συστήματος, όσο και στην προσκόλλησή του στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης. Επιπλέον, η μεμβράνη τύπου TFC δεν μπόρεσε να συγκρατήσει ικανοποιητικά τα αμμωνιακά ιόντα, ενώ η αύξηση του χρόνου λειτουργίας επέδρασε αρνητικά στη συσσώρευση των αμμωνιακών εντός του υποτονικού διαλύματος με ποσοστό συσσώρευσης ίσο με 30,11% και 43,79%, για τα πειράματα των 24 και 48 ωρών αντίστοιχα. Η μη επιλεκτικότητα των μεμβρανών TFC ως προς τα αμμωνιακά ιόντα

οφείλεται στο παρόμοιο μέγεθος ιοντικής ακτίνας και παρόμοιας πολικότητας με τα μόρια του νερού. Τέλος, το ποσοστό συσσώρευσης των ορθοφωσφορικών στο τέλος του πειράματος των 6 ωρών ήταν ίσο με 93%, ενώ μειώθηκε κατά 23% στο τέλος των 24 ωρών του δεύτερου κατά σειρά πειράματος που πραγματοποιήθηκε.

Η εφαρμογή της μεμβράνης τύπου TFC της εταιρείας Porifera για τη συμπύκνωση στραγγιδίων πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος με τη χρήση NaCl ως υπερτονικό διάλυμα συναρτήσει παρατεταμένων χρόνων παραμονής έδειξε ότι:

- Η μέση τιμή ροής διήθησης δεν επηρεάστηκε σημαντικά (7,81 και 7,36 LMH) υπό την εφαρμογή παρατεταμένων χρόνων λειτουργίας (96 και 169 ώρες), ενώ σημειώθηκε μικρή αύξηση στη μέση τιμή ροής άλατος, από 4,1 σε 5,03 GMH. Ωστόσο, η αύξηση του χρόνου λειτουργίας επιδρά αρνητικά στη συμπύκνωση του οργανικού φορτίου, των αμμωνιακών και ορθοφωσφορικών ιόντων, καθώς μετά το πέρας των 24 πρώτων ωρών και όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής των διαλυμάτων με τη μεμβράνη, ενισχύεται ο σχηματισμός στρώματος λόγω επικαθήσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης ενώ ακόμα λόγω βιοδιάσπασης του οργανικού φορτίου, μειώνεται η απόδοση της διεργασίας.

Η εφαρμογή της μεμβράνης τύπου CTA της εταιρείας FTS H2O™ για τη συμπύκνωση συνθετικών αστικών λυμάτων με τη χρήση NaCl (≈ 29 bar) έδειξε ότι:

- Οι μεμβράνες CTA αποδίδουν χαμηλότερες τιμές ροής διήθησης και ροής άλατος, συγκριτικά με τις μεμβράνες TFC, της τάξης του 69% μειωμένη ροή διήθησης, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με αυτά των πειραμάτων με χρήση αστικών συνθετικών λυμάτων και διάλυμα NaCl, σε παρόμοια ωσμωτική πίεση, όπου η ροή διήθησης μέσω της μεμβράνης TFC ήταν ίση με 13,32 LMH και 4 LMH για τη μεμβράνη CTA στις 6 ώρες λειτουργίας.
- Με την αύξηση του χρόνου λειτουργίας, παρατηρήθηκε αυξημένη μεταφορά μάζας άλατος από το υπερτονικό διάλυμα στο υποτονικό, καθώς αυξήθηκε η τιμή της ροής άλατος κατά 73%, πριν από την έναρξη του προτελευταίου πειράματος στις 336 ώρες λειτουργίας και την εφαρμογή φυσικού καθαρισμού της μεμβράνης. Η εφαρμογή φυσικού καθαρισμού με τη χρήση απιονισμένου νερού δεν λειτούργησε θετικά, καθώς η τιμή της ροής των αλάτων σημείωσε

περεταίρω αύξηση μετά τον καθαρισμό. Επιπλέον, η εφαρμογή του συγκεκριμένου χημικού συνδυασμού για τον καθαρισμό της μεμβράνης με τη χρήση NaOH- HCl, οδήγησε στην αλλοίωση των δομικών χαρακτηριστικών της μεμβράνης και στην αλλαγή των βασικών ιδιοτήτων της, καθιστώντας τον προαναφερθέντα συνδυασμό ως αναποτελεσματικό για τον καθαρισμό του συγκεκριμένου είδους μεμβράνης.

- Όσον αφορά στην ικανότητα συμπύκνωσης του συστήματος, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της παρατεταμένης λειτουργίας μειώνεται και η ικανότητα συμπύκνωσης του οργανικού φορτίου, των αμμωνιακών και των ορθοφωσφορικών ιόντων. Πιο συγκεκριμένα, σημειώθηκε αύξηση στη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου των 2 πρώτων πειραμάτων κατά 45,7% και 64,7%, με αρχικές τιμές συγκέντρωσης 689 mg/L και 657 mg/L και τελικές 1004 mg/L και 1082 mg/L, στα πειράματα διάρκειας 96 ωρών αντίστοιχα. Ωστόσο, βάσει ποσοστού συσσώρευσης σε όρους μάζας του οργανικού φορτίου για τις 2 τελευταίες επαναλήψεις του 1^{ου} set, μειώνεται δραματικά και είναι ίσο με 54,11% και 39,7%.
- Η συμπύκνωση του αμμωνιακού αζώτου με τη χρήση της μεμβράνης τύπου CTA ήταν ικανοποιητική, καθώς ύστερα από 312 ώρες λειτουργίας παρουσίασε ικανότητα συμπύκνωσης ίση με 96,4% ενώ παρατηρήθηκε αδυναμία συμπύκνωσης και συγκράτησης των ορθοφωσφορικών εντός του υποτονικού διαλύματος.

Η εφαρμογή της μεμβράνης τύπου CTA της εταιρείας FTS H2O™ για τη συμπύκνωση συνθετικών αστικών λυμάτων με τη χρήση NaCl (≈ 63 bar) έδειξε ότι:

- Η μείωση της χρονικής διάρκειας των πειραμάτων σε συνδυασμό με την εφαρμογή υψηλότερης ωσμωτικής πίεσης συντελεί στην επίτευξη ικανοποιητικών ροών διήθησης του νερού. Συγκεκριμένα, η μέση ροή διήθησης ήταν ίση με $7,27 \pm 0,47$ LMH.
- Όσον αφορά στη συμπύκνωση του οργανικού φορτίου, κρίθηκε ικανοποιητική καθώς σημειώθηκε ποσοστό συμπύκνωσης ίσο με 43,22% στο τέλος του πειράματος συνολικής διάρκειας 46 ωρών, με αρχική τιμή συγκέντρωσης COD ίση με 694 mg/L και τελική ίση με 994 mg/L. Ωστόσο, παρά την παρόμοια αύξηση του ποσοστού συμπύκνωσης που σημειώθηκε στις 24 ώρες του 2^{ου} και

3^ο πειράματος, μετά το πέρας των 24 ωρών μειώνεται η ικανότητα συμπύκνωσης και το ποσοστό συσσώρευσης του οργανικού φορτίου εντός του υποτονικού διαλύματος. Το ίδιο παρατηρείται και κατά τη συμπύκνωση των αμμωνιακών και ορθοφωσφορικών ιόντων, καθώς μετά το πέρας των 24 πρώτων ωρών του κάθε πειράματος σημειώθηκε αδυναμία περαιτέρω συμπύκνωσής τους από το σύστημα. Το μέγιστο ποσοστό συμπύκνωσης των αμμωνιακών ιόντων ήταν ίσο με 46,3% στις 24 ώρες του πρώτου πειράματος συνολικής διάρκειας 46 ωρών, με αρχική τιμή συγκέντρωσης 21,19 mg/L και τελική 31 mg/L. Αντίστοιχα, το μέγιστο ποσοστό συμπύκνωσης των ορθοφωσφορικών που σημειώθηκε ήταν ίσο με 60,7%, με αρχική τιμή συγκέντρωσης 6,59 mg/L και τελική 10,59 mg/L, επίσης στις 24 ώρες του πειράματος συνολικής διάρκειας 45 ωρών.

- Ο βαθμός απόρριψης του οργανικού φορτίου από τη μεμβράνη, στη βάση του 24ώρου ήταν ίσος με $(91,17 \pm 2,6)\%$. Ο βαθμός απόρριψης του αμμωνιακού αζώτου από τη μεμβράνη, στη βάση του 24ώρου ήταν ίσος με $(98,27 \pm 0,9)\%$. Τέλος, ο βαθμός απόρριψης των ορθοφωσφορικών, που προέκυψε από το τελευταίο πείραμα του set ήταν ίσος με 98,8%.

Αποτελέσματα χρονικής διερεύνησης βέλτιστης λειτουργίας του συστήματος:

- Ο βέλτιστος χρόνος λειτουργίας του συγκεκριμένου ωσμωτικού συστήματος ήταν ίσος με 12 ώρες, καθώς διερευνήθηκε σε επίπεδο εικοσιτετραώρου η δυνατότητα συμπύκνωσης του συστήματος. Επιπλέον, κατά τη διεξαγωγή του πειράματος διερευνήθηκε ο παράγοντας της βιοδιάσπασης του οργανικού φορτίου με το πέρας του χρόνου. Συνεπώς, η βέλτιστη χρονική διάρκεια λειτουργίας του συστήματος κρίθηκε βάσει της μετρούμενης τιμής συγκέντρωσης του οργανικού φορτίου. Πιο συγκεκριμένα, από τις μετρήσεις COD που πραγματοποιήθηκαν σημειώθηκε αύξηση στη συγκέντρωση του οργανικού φορτίου κατά 18%, με αρχική τιμή 690 mg/L και τελική ίση με 815 mg/L στις 12 ώρες λειτουργίας του συστήματος. Ωστόσο, μετά το πέρας των 12 ωρών παρουσιάστηκε μείωση στο ποσοστό συσσώρευσης COD που έφτασε το 47,11%. Επίσης, μείωση κατά 33,5% σημειώθηκε μετά το πέρας των 12 ωρών στη συμπύκνωση του αμμωνιακού αζώτου. Τέλος, το μέγιστο ποσοστό συμπύκνωσης των ορθοφωσφορικών ήταν ίσο με 44,9 %, στις 12 ώρες

λειτουργίας. Μετά την παρέλευση των 12 ωρών, το ποσοστό συσσώρευσης τους εντός του υποτονικού διαλύματος μειώνεται δραματικά.

6. Βιβλιογραφία

- Abdelrasoul A., Doan H., Lohi A., Cheng C.H. (2018). Fouling in Forward Osmosis Membranes: Mechanisms, Control, and Challenges. *Osmotically Driven Membrane Processes - Approach, Development and Current Status*, 8, 151-177
- Abid H.S., Johnson D.J., Hashaikheh R., Hilal N. (2017), Review of membrane fouling control by feed spacer modification, *Desalination* 378, 384-402
- Achilli A., Cath T.Y., Childress A.E. (2010), Selection of inorganic-based forward osmosis applications, *J. Membr. Sci.* 364, 233-241
- Ahmed M., Kumar R., Al-Wazzan Y., Garudachari B., Thomas J.P. (2018). Assessment of Performance of Inorganic Draw Solutions Tested in Forward Osmosis Process for Desalinating Arabian Gulf Seawater. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(11), 6171–6180
- Akther N., Sodiq A., Giwa A., Daer S., Arafat H.A., Hasan S.W. (2015), Recent advancements in forward osmosis desalination: a review, *Chem. Eng. J.* 281, 502-522
- Altaee A., Millar G. J., Zaragoza G., Sharif A. (2017). Energy efficiency of RO and FO–RO system for high-salinity seawater treatment. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(1), 77–91
- Ang W. L., Wahab Mohammad A., Johnson D., Hilal N. (2019), Forward osmosis research trends in desalination and wastewater treatment: A review of research trends over the past decade, In *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 31
- Ansari A. J., Hai F. I., He T., Price W. E., Nghiem L. D. (2018). Physical cleaning techniques to control fouling during the pre-concentration of high suspended-solid content solutions for resource recovery by forward osmosis. *Desalination*, 429, 134–141
- Ansari A.J., Hai F.I., Guo W., Ngo H.H., Price W.E., Nghiem, L.D. (2016), Factors governing the pre-concentration of wastewater using forward osmosis for subsequent resource recovery, *Science of the Total Environment* 566–567, 559–566.
- Ansari A.J., Hai F.I., Price W.E., Drewes J.E., Nghiem L.D. (2017), Forward osmosis as a platform for resource recovery from municipal wastewater- a critical assessment to the literature, *J. Membr. Sci.* 529, 195-206
- Bell E., Holloway R., Cath T. (2016), Evaluation of Forward Osmosis Membrane Performance and Fouling during Long-Term Osmotic Membrane Bioreactor Study, *Journal of Membrane Science* 517, 1-13
- Blandin G., Ferrari F., Lesage G., Le-Clech P., Héran M., Martinez-Lladó X. (2020), Forward osmosis as concentration process: Review of opportunities and challenges. In *Membranes* Vol. 10 (10), 1–40
- Borg F. (2003), «What is Osmosis? Explanation and Understanding of a Physical Phenomenon», Jyväskylä University, Chydenius Institute
- Bowden K.S., Achilli A., Childress A.E. (2012), Organic ionic salt draw solutions for osmotic membrane bioreactors, *Biosour. Technol.* 122 (0), 2017-2016

- Cath T.Y., Childress A.E., Elimelech M. (2006), Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. In *Journal of Membrane Science* (Vol. 281, Issues 1–2, pp. 70–87)
- Cath T.Y., Elimelech M., McCutcheon J.R., McGinnis R.L., Achilli A., Anastasio D., Brady A.R., Childress A.E., Farr I.V., Hancock N.T., Lampi J., Nghiem L.D., Xie M., Yip, N.Y. (2013), Standard Methodology for Evaluating Membrane Performance in Osmotically Driven Membrane Processes. *Desalination*, 312, p. 31–38
- Chekli L., Kim Y., Phuntsho S., Li S., Ghaffour N., Leiknes T.O., Shon H.K. (2017). Evaluation of fertilizer-drawn forward osmosis for sustainable agriculture and water reuse in arid regions. *Journal of Environmental Management*, 187, 137–145
- Chen L., Gu Y., Cao C., Zhang J., Ng J.W., Tang C. (2014). Performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor with forward osmosis membrane for low-strength wastewater treatment. *Water Research*, 50, 114–123.
- Chun Y., Mulcahy D., Zou L., Kim I.S. (2017), A Short Review of Membrane Fouling in Forward Osmosis, *Membranes*, 7, 30
- Chung T.S., Zhang S., Wang K.Y., Su J., Ling M.M. (2012), Forward osmosis processes: yesterday, today and tomorrow, *Desalination* 287 (0), 78-81
- Dutta S. and Nath K. (2018). Prospect of ionic liquids and deep eutectic solvents as new generation draw solution in forward osmosis process. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 21, pp. 163–176). Elsevier Ltd.
- Foncillas C.F. (2017), Use of osmotic membranes for concentration of proteins in a sustainable biorefinery, Aalborg University Copenhagen, Denmark
- Francis L., Ogunbiyi O., Saththasivam J., Lawler J., Liu Z. (2020), A comprehensive review of forward osmosis and niche applications, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 6, 1985-2015
- Ge Q., Ling M., Chung T. S. (2013). Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future. *Journal of Membrane Science*, 442, 225–237
- Goosen M.F.A., Sablani S.S., Al-Hinai H., Al-Obeidani S., AlBelushi R., Jackson D. (2005), Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: a critical review, *Separat. Sci. Technol.* 39 (10)
- Gray G.T., McCutcheon J.R., Elimelech M. (2006), Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation, *Desalination* 197, 1-8
- Gwak G., Jung B., Han S., Hong S. (2015). Evaluation of poly (aspartic acid sodium salt) as a draw solute for forward osmosis. *Water Research*, 80, 294–305
- Hancock N.T., Cath T.Y. (2009), Solute coupled diffusion in osmotically driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 43 (17), 6769-6775
- Heikkinen J., Kyllönen H., Järvelä E., Grönroos A., Tang C.Y. (2017). Ultrasound-assisted forward osmosis for mitigating internal concentration polarization. *Journal of Membrane Science*, 528, 147–154
- Herzberg M., Elimelech M. (2007), Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure, *J. Membr. Sci.* 295, 11–20

- Holloway R.W., Childress A.E., Dennet K.E., Cath T.Y. (2007), Forward Osmosis for concentration of anaerobic digester centrate, *Water Res.* 41 (17), 4005-4014
- IUPAC, (1997). *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 68, 1479-1482
- Johnson D.J., Suwaileh W.A., Mohammed A.W., Hilal N. (2018), Osmotic's potential: An overview of draw solutes for forward osmosis, *Desalination* 434, 100-120
- Kim B., Gwak, G., Hong S. (2017). Review on methodology for determining forward osmosis (FO) membrane characteristics: Water permeability (A), solute permeability (B), and structural parameter (S), *Desalination* 422, 5–16
- Klaysom C., Cath T.Y., Depuydt T., Vankelecom I.F.J., (2013), Forward and pressure retarded osmosis: potential solutions for global challenges in energy and water supply, *Chem. Soc. Rev.* 42 (16), 6959-6989
- Korenak J., Basu S., Balakrishnan M., Hélix-Nielsen C., Petrinic I. (2017). Forward osmosis in wastewater treatment processes. *Acta Chimica Slovenica*, 64(1), 83–94.
- Lay W.C.L., Chong T.H., Tang C., Fane A.G., Zhang J., Liu Y. (2010), Fouling propensity of forward osmosis: Investigation of the slower flux decline phenomenon. *Water Science and Technology* 61, 927-936
- Lee S., Boo C., Elimelech M., Hong S. (2010), Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO), *J. Membr. Sci.* 365, 34–39
- Lee D. J., Hsieh, M. H. (2019). Forward osmosis membrane processes for wastewater bioremediation: Research needs. In *Bioresource Technology* (Vol. 290). Elsevier Ltd.
- Lior N., Amy G., Barak A.Z., Chakraborty A., Nashar A.E., El-Sayed Y., Kennedy M.D., Kumano A., Lattemann S. (2013), *Advances in Water Desalination*, Vol.1, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
- Long Q., Jia Y., Li J., Yang J., Liu F., Zheng J., Yu B. (2018). Recent advance on draw solutes development in Forward osmosis. In *Processes* (Vol. 6, Issue 9).
- Lutchmiah K., Cornelissen E. R., Harmsen D.J.H., Post J.W., Lampi K., Ramaekers H., Rietveld L.C., Roest K. (2011b). Water recovery from sewage using forward osmosis. *Water Science and Technology*, 64(7), 1443–1449.
- Lutchmiah K., Verliefe A.R.D., Roest K., Rietveld L.C., Cornelissen E.R. (2014a), Forward Osmosis for application in wastewater treatment: A review, *Water Res.* 58, 179-197
- Majeed T., Phuntsho S., Chekli L., Lee S.H. Kim K., Shon H. K., (2015). Role of various physical and chemical techniques for hollow fiber forward osmosis membrane cleaning. *Desalination and Water Treatment.* 57. 1-11.
- McCutcheon J.R., Elimelech M., (2006), Influence on concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis, *J. Membr. Sci.* 284, 237-247
- McCutcheon J.R., Elimelech M., (2008), Influence of membrane support layer hydrophobicity on water flux in osmotically driven membrane processes, *J. Membr. Sci.* 318 (1-2), 458-466

- McCutcheon J.R., McGinnis R.L., Elimelech M. (2006), Desalination by a novel ammonia-carbon dioxide forward osmosis process: influence of draw and feed solution concentrations on process performance, *J. Membr. Sci.* 278, 114–123
- Mi B., Elimelech M. (2008), Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 320 (1-2), 292-302
- Mo W. and Zhang Q. (2013). Energy-nutrients-water nexus: Integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 127, pp. 255–267).
- Mohammadifakhr M., Grooth J. de, Roesink H.D.W., Kemperman A.J.B. (2020). Forward osmosis: A critical review. In *Processes* (Vol. 8, Issue 4)
- Nawi N.I.M., Bilad M.R., Anath G., Nordin N. A. H., Kurnia J. C., Wibisono Y., Arahman N. (2020). The water flux dynamic in a hybrid forward osmosis-membrane distillation for produced water treatment. *Membranes*, 10(9), 1–13
- Nguyen T.T., Adha R.S., Field R. W., Kim I. S. (2021). Extended performance study of forward osmosis during wastewater reclamation: Quantification of fouling-based concentration polarization effects on the flux decline. *Journal of Membrane Science*, 618.
- Ortega-Bravo J. C., Ruiz-Filippi G., Donoso-Bravo, A., Reyes-Caniupán I. E., Jeison D. (2016). Forward osmosis: Evaluation thin-film-composite membrane for municipal sewage concentration. *Chemical Engineering Journal*, 306, 531–537.
- Phillip W., Yong J., and Elimelech M. (2010), «Reverse draw solute permeation in forward osmosis: Modeling and experiments», *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44 (13), 5170–5176
- Plappally A.K., Lienhard V.J.H. (2012), Energy requirements for water production, treatment, end use, reclamation, and disposal, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(7), 4818–4848
- Qasim M., Darwish N.A., Sarp S., Hilal N. (2015), Water desalination by forward (direct) osmosis phenomenon: a comprehensive review, *Desalination* 374, 47-69
- Qin J.J., Oo M. H., Tao G., Cornelissen E.R., Ruiken C.J., de Korte K.F., Wessels L.P., Kekre K. A. (2009), Optimization of Operating Conditions in Forward Osmosis for Osmotic Membrane Bioreactor. In the *Open Chemical Engineering Journal* (Vol. 3).
- Qiu G. and Ting Y.P. (2014). Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 170, 221–229.
- Rood B., Zhang C., Inniss E., Hu Z. (2020). Forward osmosis with an algal draw solution to concentrate municipal wastewater and recover resources. *Water Environment Research*, 92(5), 689–697
- Sablani S.S., Goosen M.F.A., Al-Belushi R., Wilf M. (2001), Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination* 141, 269–289
- Seghezze L., Zeeman G., Van Lier J.B., Hamelers H.V.M., Lettinga G. (1998). A review: the anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*, 65, pp 175-190

- She Q., Wang R., Fane A.G., Tang C.Y. (2016), Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: A review, *J. Membr. Sci.* 499, 201-233
- Singh N., Dhiman S., Basu S., Balakrishnan M., Petrinic I., Helix-Nielsen C. (2019). Dewatering of sewage for nutrients and water recovery by Forward Osmosis (FO) using divalent draw solution. *Journal of Water Process Engineering*, 31.
- Sourirajan, S. (1970), *Reverse Osmosis*, Logos Press, London; Academic Press, New York
- Sun Y., Tian J., Zhao Z., Shi W., Liu D., Cui F. (2016). Membrane fouling of forward osmosis (FO) membrane for municipal wastewater treatment: A comparison between direct FO and OMBR. *Water Research*, 104, 330–339.
- Tan C.H., Ng H.Y. (2013), Revised external and internal concentration polarization models to improve flux prediction in forward osmosis processes, *Desalination* 309 (0), 125-140
- Tang, C.Y., She, Q., Lay, W.C.L., Wang, R., Fane, A.G., 2010. Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration. *J. Membr. Sci.* 354 (1-2), 123-133.
- Tiraferri A., Kang Y., Giannelis E.P., Elimelech M. (2012), Highly hydrophilic thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with surface-tailored nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4(9), 5044-5053
- Valladares Linares R., Li Z., Abu-Ghdaib M., Wei C.H., Amy G., Vrouwenvelder J.S. (2013). Water harvesting from municipal wastewater via osmotic gradient: An evaluation of process performance. *Journal of Membrane Science*, 447, 50–56
- Wang K.Y., Yang Q., Chung T.S., Rajagopalan R. (2009), Enhanced forward osmosis from chemically modified polybenzimidazole (OBI) nanofiltration hollow fiber membranes with a thin wall, *Chem. Eng. Sci.* 64 (7), 1577-1584
- Xue W., Tobino T., Nakajima F., Yamamoto K. (2015), Seawater-driven forward osmosis for enriching nitrogen and phosphorous in treated municipal wastewater: Effect of membrane properties and feed solution chemistry, *Water Research*, 69, 120–130
- Zhang S., Wang K.Y., Chung T.S., Chen H., Jean Y.C., Amy G. (2010), Well-constructed cellulose acetate membranes for forward osmosis: minimized internal concentration polarization with an ultra-thin selective layer, *J. Membr. Sci.* 360 (1-2), 522-535
- Zhao D., Chen S., Guo C.X., Zhao Q., Lu X. (2016), Multi-functional forward osmosis draw solutes for seawater desalination, *Chin J. Chem. Eng.* 24, 23-30
- Zhao S., Zou L. (2011), Relating solution physicochemical properties to internal concentration polarization in forward osmosis, *J. Membr. Sci.* 379 (1-2), 459-467
- Zhao S., Zou L., Tang C.Y., Mulcahy D., (2012), Recent Developments in forward osmosis opportunities and challenges, *J. Membr. Sci.* 396, 1-21
- Zhou H., Smith D.W. (2001), *Advanced technologies in water and wastewater treatment*, *Can. J. Civ. Eng.* 28, 49–66
- Λυμπεράτος Γ., Βαγενάς Δ. (2012), Διαχείριση υγρών αποβλήτων, 1η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη

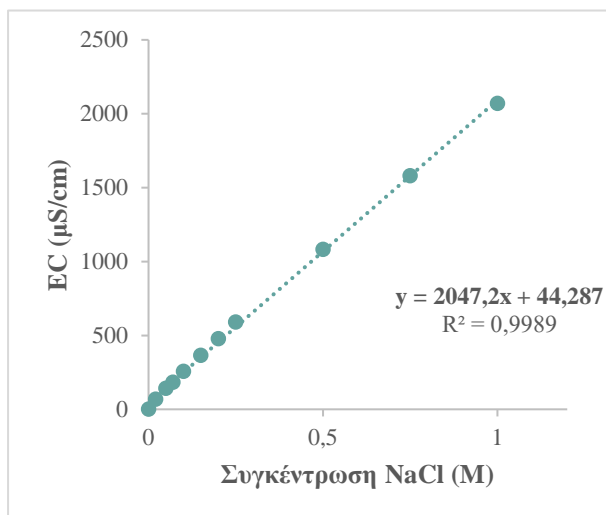
Πανάγου Β., (2018). Πτυχιακή εργασία, Τεχνολογία αφαλάτωσης : Επιπτώσεις στην υγεία και στο περιβάλλον, Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Σαλβάνου Ε.Α., (2016), Διπλωματική εργασία, Σύνθεση καινοτόμων υβριδικών νανοϋλικών ως νανοφορείς στη στοχευμένη θεραπεία του καρκίνου, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Παράρτημα

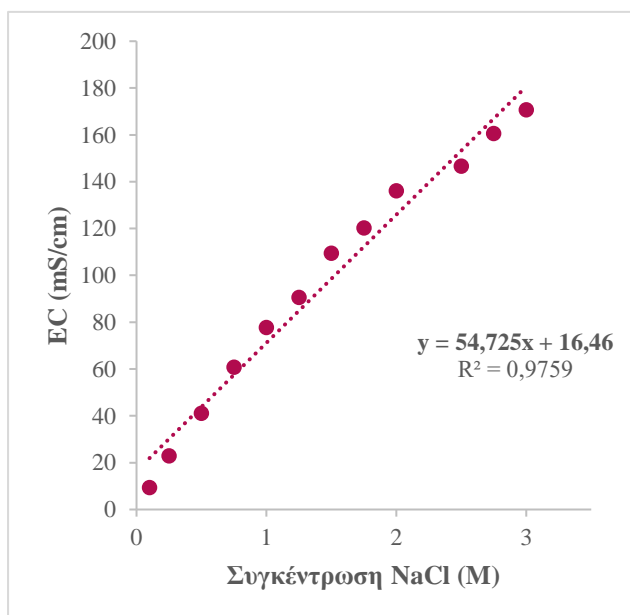
Α. Καμπύλες ηλεκτρικής αγωγιμότητας

1) 0,02-1 M NaCl



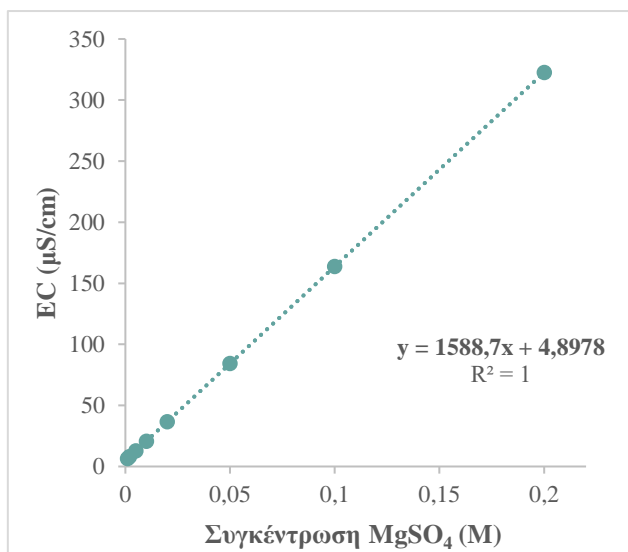
Αγωγιμόμετρο Multi 3510 IDS		
Μοριακή συγκέντρωση NaCl (M)	Συγκέντρωση NaCl (g/L)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm)
0,02	1,168	69
0,05	2,922	140,9
0,07	4,09	183,2
0,1	5,844	257
0,15	8,766	365
0,2	1,688	478
0,25	14,61	589
0,5	29,22	1082
0,75	43,83	1579
1	58,44	2070

2) 0,1-3 M NaCl



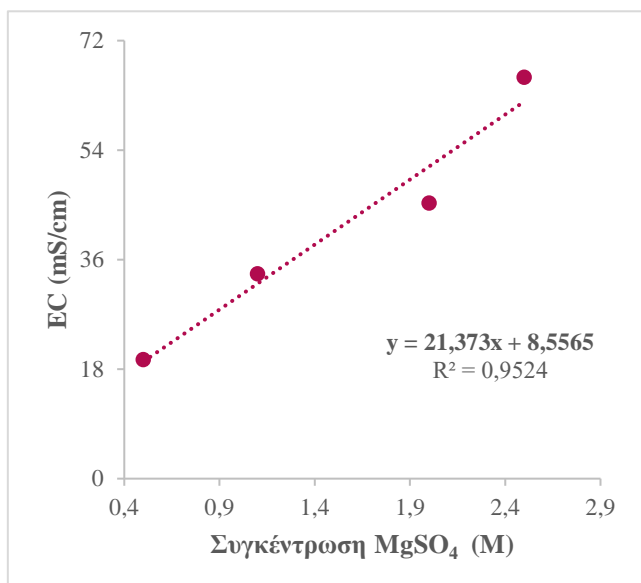
Αγωγιμόμετρο Hach SC1000		
Μοριακή συγκέντρωση NaCl (M)	Συγκέντρωση NaCl (g/L)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)
0,1	5,844	9,4
0,25	14,61	22,9
0,5	29,22	41,2
0,75	43,83	60,8
1	58,44	77,8
1,25	73,05	90,7
1,5	87,66	109,5
1,75	102,27	120,3
2	116,88	136,2
2,5	146,1	146,7
2,75	160,71	160,7
3	175,32	170,8

3) 0,001-0,2 M MgSO₄



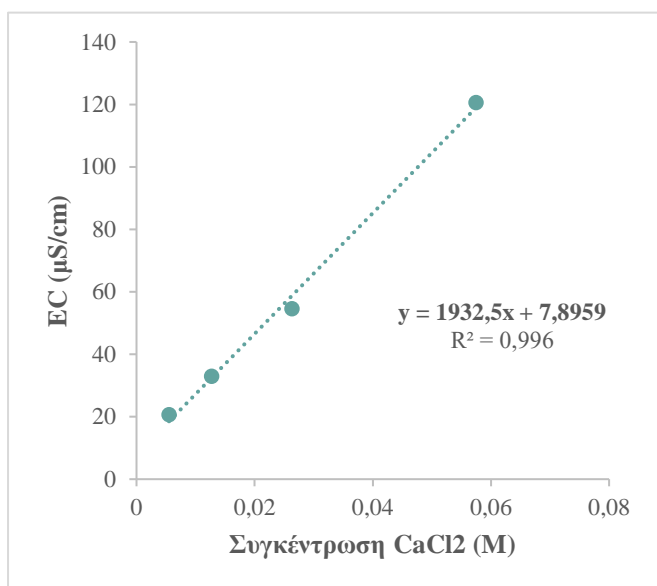
Αγωγιμόμετρο Multi 3510 IDS		
Μοριακή συγκέντρωση MgSO ₄ (M)	Συγκέντρωση MgSO ₄ (g/L)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm)
0,001	0,12	6,48
0,002	0,24	8,07
0,005	0,60	12,83
0,01	1,20	20,77
0,02	2,41	36,66
0,05	6,02	84,31
0,1	12,04	163,90
0,2	24,07	322,57

4) 0,5-2,5 M MgSO₄



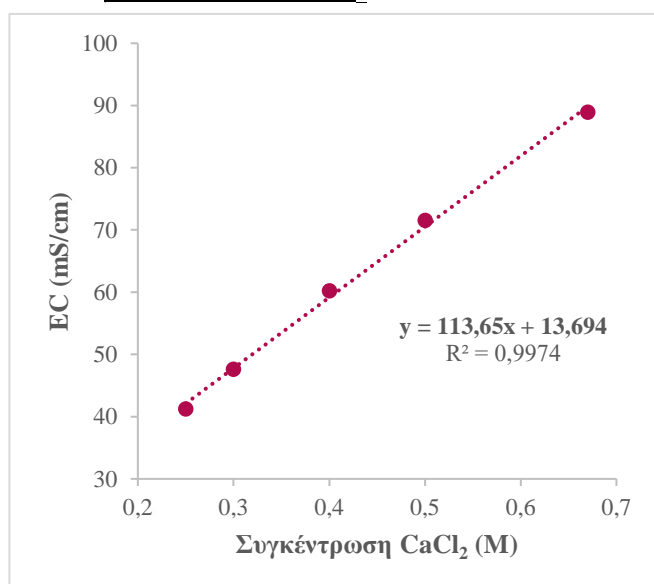
Αγωγιμόμετρο Hach SC1000		
Μοριακή συγκέντρωση MgSO ₄ (M)	Συγκέντρωση MgSO ₄ (g/L)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)
0,5	60,18	19,6
1,1	132,396	33,7
2	240,72	45,3
2,5	300,9	66

5) 0,005-0,05 M CaCl₂



Αγωγιμόμετρο Multi 3510 IDS		
Μοριακή συγκέντρωση CaCl ₂ (M)	Συγκέντρωση CaCl ₂ (g/L)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm)
0,005	0,0055	20,6
0,01	0,0127	32,9
0,02	0,0263	54,6
0,05	0,0575	120,6

6) 0,25-0,67 M CaCl₂



Αγωγιμόμετρο Hach SC1000		
Μοριακή συγκέντρωση CaCl ₂ (M)	Συγκέντρωση CaCl ₂ (g/L)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (mS/cm)
0,25	27,745	41,2
0,3	33,294	47,6
0,4	44,392	60,2
0,5	55,49	71,5
0,67	74,35	88,9

B. Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων πειραμάτων 1-21

α/α	Μεμβρ	Feed	Draw	t	J _w	J _s	J _{sp}	A	ΔΠ	WCF	WR	Συμπύκνωση			Απόρριψη		
												COD	NH ₄ -N	PO ₄ -P	COD	NH ₄ -N	PO ₄ -P
	.			hr	LMH	GMH	g/L	LMH*atm ⁻¹	bar		%	%	%	%	%	%	
1	TFC	DI	0,5 M NaCl	6	8,69	5,62	0,55	0,3	26	1,12	9,48						
2	TFC	DI	1 M NaCl	6	20,89	6,87	0,28	0,44	49	1,26	19,2						
3	TFC	DI	0,5 M MgSO ₄	6	7,7	1,19	0,21	0,24	30	1,069	5,54						
4	TFC	DI	1 M MgSO ₄	6	9,7	1,7	0,14	0,19	53	1,163	7,28						
5	TFC	DI	0,37 M CaCl ₂	6	12,7	2	0,144	0,43	25,5	1,123	12,06						
6	TFC	ΣΑΛ ¹	0,5 M NaCl	6	13,3	6,27	0,48	0,64	20	1,142	12,42						
7	TFC	ΣΑΛ	0,5 M NaCl	24	8,52	5,1	0,6	0,42	19,5	1,39	27,82						
8	TFC	ΣΑΛ	0,5 M NaCl	48	7,34	5,6	0,8	0,45	16	1,33	24,98						
9	TFC	ΣΑΛ	0,5 M NaCl	69	5,64	7,75	1,37	0,29	25	1,8	46,32						
10	TFC	ΣΙΠ ²	0,5 M NaCl	96	7,8	3,97	0,5	0,31	24	1,591	37,14						
11	TFC	ΣΙΠ	0,5 M NaCl	169	10,29	5,04	0,49	0,51	25	1,582	36,79						
12	CTA	ΣΑΛ	0,5 M NaCl	96	4,27	1,42	0,34	0,226	21	1,9	47,4	45,72	88,89	-	93,96	97,46	-
13	CTA	ΣΑΛ	0,6 M NaCl	96	4,82	2,59	0,54	0,161	30	2,07	51,6	64,69	128,43	-	64,69	98,05	-
14	CTA	ΣΑΛ	0,6 M NaCl	144	4,67	5,2	1,1	0,149	31	1,928	48,13	- ³	112,34	-	-	93,59	-
15	CTA	ΣΑΛ	0,6 M NaCl	120	4,66	7,65	1,642	0,14	33	3,524	71,63	-	-	-	-	94,09	-

¹ Συνθετικά αστικά λύματα

² Στραγγίδα πρωτοβάθμιας παχυμένης ιλύος

³ Δεν αντιστοιχεί τιμή στη σημειωμένη διάρκεια πειράματος

16	CTA	ΣΑΛ	0,6 M NaCl	96	5,49	41,96	7,65	0,171	32	2,06	51,46	-	-	-	-	76,67	-
17	CTA	ΣΑΛ	1,3 M NaCl	46	6,72	4,21	0,63	0,108	63	4,18	76,09	43,23	-	-	98,44	88,75	-
18	CTA	ΣΑΛ	1,3 M NaCl	45	7,86	5,14	0,65	0,126	63	4,24	76,44	-	-	-	94,77	97	-
19	CTA	ΣΑΛ	1,3 M NaCl	45	7,59	3,91	0,52	0,12	64	4,25	76,49	-	-	-	90,59	95,71	-
20	CTA	ΣΑΛ	1,3 M NaCl	24	6,91	3,24	0,47	0,107	65	2,15	53,54	6,36	-	-	95,49	96,99	-
21	CTA	ΣΑΛ	1,3 M NaCl	24	7,28	3,04	0,42	0,116	63	1,94	48,49	-	-	-	92,79	-	98,88

