



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

2012

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών
Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ (ΜΕUF)**

ΟΝΟΜ/ΝΟ ΣΠΟΥΔΑΣΤΗ: ΖΑΝΝΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ: ΝΤΟΥΛΙΑ ΔΑΝΑΗ Καθηγήτρια

ΡΗΓΑΣ ΦΩΤΗΣ Av. Καθηγητής

Περιεχόμενα

Αντί προλόγου	3
Περίληψη	4
Summary	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	6
1 Ρύποι	7
1.1 Γενικά.....	7
1.2 Ψευδάργυρος	8
2 Επιφανειοδραστικές ουσίες	9
2.1 Ορισμός και ταξινόμηση επιφανειοδραστικών ουσιών	9
2.2 Μη ιοντικά τασιενεργά.....	11
2.2.1 Πολυαιθοξυλιωμένα τασιενεργά.....	11
2.2.2 Ζαχαροεστέρες.....	14
2.3 Θερμοδυναμική προσέγγιση των ιδιοτήτων των τασιενεργών.....	14
2.4 Μικκύλια τασιενεργών	15
2.4.1 Σχηματισμός μικκυλίων	15
2.4.2 Μικκύλια μη ιοντικών τασιενεργών	17
2.4.3 Μοντέλα μικκυλιοποίησης	19
2.5 Τασιενεργά και διεπιφανειακά φαινόμενα.....	20
2.6 Διαλυτοποίηση.....	21
2.7 Προσρόφηση.....	25
2.7.1 Εισαγωγή.....	25
2.7.2 Μηχανισμοί προσρόφησης.....	26
2.7.3 Ανάλυση της προσρόφησης των τασιενεργών (Μοντέλα).....	28
2.7.4 Προσρόφηση μη ιοντικών τασιενεργών.....	29
3 Μέθοδοι διαχωρισμού διαλυμάτων.....	32
3.1 Γενικά.....	32
3.2 Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών	34
3.2.1 Ορισμός της Μεμβράνης	34
3.2.2 Ταξινόμηση Μεμβρανών	35
3.2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Μεμβρανών	35
3.2.4 Είδη Πολυμερικών Μεμβρανών.....	37
3.2.5 Ο Χαρακτηρισμός των Μεμβρανών και μέθοδοι χαρακτηρισμού	43

4 Διεργασίες Μεμβρανών	47
4.1 Διεργασία Μεμβράνης (Membrane Operation)	47
4.2 Διεργασίες Μεμβρανών με Ωθούσα Δύναμη την Πίεση	49
4.2.1 Γενικά	49
4.2.2 Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση	50
4.2.3 Τρόποι λειτουργίας (Modes of module or plant operation)	50
4.2.4 Παράμετροι απόδοσης μεμβράνης (Membrane performance parameters)	52
4.3 Υπερδιήθηση	53
4.3.1 Εισαγωγή	53
4.3.2 Κοινό πεδίο μεμβρανών και επιφανειοδραστικών ουσιών	54
4.3.3 Πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization) - υποβάθμιση ή φαινόμενο «στομώματος» (fouling)	55
5 Ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων (EYMM)	64
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	68
6 Υλικά και Μέθοδοι	69
6.1 Υλικά	69
6.1.1 Μεμβράνες	69
6.1.2 Τασιενεργά	69
6.1.3 Ψευδάργυρος	72
6.2 Πειραματική διαδικασία κατά την υπερδιήθηση	73
6.2.1 Συσκευή	73
6.2.2 Διαδικασία ενισχυμένης υπερδιήθηση με διαλύματα μικκυλίων τασιενεργών-ρύπου	74
6.2.3 Ανάλυση	75
7 Αποτελέσματα ροής κατά την υπερδιήθηση διαλυμάτων τασιενεργού ρύπου	76
7.1 Μεμβράνες κυτταρίνης	76
7.2 Μεμβράνες Πολυσουλφόνης	95
7.3 Αποτελέσματα απομάκρυνσης ψευδαργύρου κατά την υπερδιήθηση	114
8 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων	115
8.1. Εκτίμηση παραμέτρων ροής	115
8.2 Συγκριτικά διαγράμματα απομάκρυνσης Zn^{2+}	121
9 Συμπεράσματα	126
Βιβλιογραφία	127

Αντί προλόγου

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο “ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΗΣ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ (MEUF)” διεξήχθη στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010-2011.

Η ανάθεση της εργασίας έγινε από την καθηγήτρια Δανάη Ντούλια , η οποία συνταξιοδοτήθηκε το Δεκέμβριο του 2010, καθοδήγησε όμως την εργασία μου έως την ολοκλήρωση της και συμμετείχε στην αξιολόγηση των συμπερασμάτων.

Μετα την συνταξιοδότηση της κα.Ντούλια ,η Σχολή όρισε τον κ.Ρήγα επιβλέποντα, ο οποίος επέβλεψε και συνέβαλε στην πραγματοποίηση της εργασίας μου στο εργαστήριο της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας.

Σημαντική και ουσιαστική υπήρξε η συμβολή και η συνεργασία με τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Τζάθα, τόσο στο πειραματικό μέρος όσο και στην συγγραφή της διπλωματικής μου.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο κ. Τζάθας εκπονεί τη διατριβή του με αντικείμενο την εφαρμογή της υπερδιήθησης μέσω μικκυλίων για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ουσιών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια κα. Ντούλια Δανάη και τον καθηγητή κ. Ρήγα Φώτη για τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις καθώς και τη σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν ώστε να καταστεί δυνατή η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο Διδάκτωρ Κ. Τζάθα Κωνσταντίνο για την ανιδιοτελή και σημαντική βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή μελετήθηκε η απομάκρυνση του ψευδαργύρου (Zn^{2+}) από υδατικά συστήματα με τη χρήση ενισχυμένης υπερδιήθησης (MEUF) ως μέθοδο διαχωρισμού.

Τα πεδία εφαρμογών της υπερδιήθησης ή της ενισχυμένης υπερδιήθησης μέσω μικκυλίων τασιενεργών (EYMM - micellar enhanced ultrafiltration - MEUF) είναι η απομάκρυνση επιφανειακά ενεργών ενώσεων (π. χ. απορρυπαντικών) από υδατικά διαλύματα, η απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων μέσω του εγκλωβισμού τους σε μικκύλια τασιενεργών και η ανάκτηση των τασιενεργών από την εφαρμογή της πλημμυρίδας τασιενεργών για την εξυγίανση εδαφών (Surfactant Enhanced Remediation).

Η εργασία αυτή περιελάμβανε πειράματα υπερδιήθησης εφαπτομενικής ροής (crossflow ultrafiltration) με διαλύματα μικκυλίων τασιενεργού περιέχοντα το ρύπο Zn^{2+}

Χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες πολυσουλφόνης και οξικής κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 5.000, 10.000 και 30.000.

Τα τασιενεργά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν:

- Συμβατικά προερχόμενα κυρίως από τα πετροχημικά, του τύπου των αιθοξυλιωμένων λιπαρών αλκοολών και φαινολών με διαφορετικό αριθμό αιθυλενοξιδίων. Εξετάστηκαν δύο ομάδες με τα εμπορικά ονόματα Neodol (91-5E, 91-6E, 91-8E) και TRITON (X100, X102, X114) και εκτιμήθηκαν οι παράμετροι ροής (μείωση ροής, ανάκτηση ροής) σε διαμεμβρανική πίεση $P=2\text{bar}$ και $T=20^\circ\text{C}$
- Μη συμβατικά: Οι ζαχαροεστέρες L1695 και S1670.

Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν, σε συνδυασμό με το είδος των μικκυλίων των τασιενεργών βασίστηκε στα αποτελέσματα ροής και συγκέντρωσης των τασιενεργών και ψευδαργύρου στο πέρασμα (permeate).

Κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων παρατηρήθηκε η καλύτερη συμπεριφορά του ζαχαροεστέρα L1695, ο οποίος παρουσίασε υψηλή απομάκρυνση ρύπου τόσο στις μεμβράνες πολυσουλφόνης όσο και σε αυτές της οξικής κυτταρίνης.

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκράτησης του Zn ήταν η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS).

Summary

The aim of this study was the the removal of zinc (Zn^{2+}) from aqueous systems using enhanced micellar ultrafiltration (MEUF) as a method of separation.

The applications of ultrafiltration or enhanced ultrafiltration through micelle surfactants (MEUF - micellar enhanced ultrafiltration) include the removal of surface active compounds from aqueous solutions, the retention of organic and inorganic compounds through entrapment in micelle and the recovery of surfactants during flood remediation soils (Surfactant Enhanced Remediation).

The examination of ultrafiltration comprises tangential flow ultrafiltration experiments (crossflow ultrafiltration) with solutions containing surfactant micelle and the Zn^{2+} as pollutant.

In this study polysulfone and cellulose acetate were used with a nominal cut-off 5.000,10.000 and 30,000.

The surfactants used in this thesis were:

- Conventional: Neodol 91-5E ,91-6E ,91-8E and TRITON X100, X102, X114
- Non-conventional: Sugaresters S1670 and L1695.

The flow parameter (flux reduction, flux recovery) as well as zinc concentration in permeate were estimated.

L1695 sugar ester was proved most effective pollutant removal on both membranes.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Ρύποι

1.1 Γενικά

Ρύπανση (pollution) θεωρείται οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του

περιβάλλοντος (νερό, έδαφος, αέρα). Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60 της Ε.Ε για την πολιτική των νερών, ρύπανση

ορίζεται: η, συνεπεία ανθρώπινων δραστηριοτήτων, άμεση ή έμμεση εισαγωγή, στον αέρα,

το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία

του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων

οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη

φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες

αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Η μόλυνση (contamination) περιορίζεται στη ρύπανση εκείνη που αποτελεί κίνδυνο για

την υγεία του ανθρώπου. Η μόλυνση έχει μικροβιακό χαρακτήρα και συνδέεται με την

παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Ρυπαντής ή ρύπος ή ρυπαντική ουσία είναι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη οργανικής ή ανόργανης ένωσης) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό,

ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί

δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

1) Βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.)

2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN⁻ κ.ά.)

3) Ανόργανες ενώσεις (NO³⁻, PO₄³⁻, NO²⁻ κ.ά.)

4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).

5) Ραδιενεργές ουσίες

6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών συμβαίνει επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύριση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες.

1.2 Ψευδάργυρος

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή ως ρύπος χρησιμοποιήθηκε ο ψευδάργυρος (Zn). Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο.. Η πυκνότητα του είναι μικρότερη από αυτή του σιδήρου και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου.

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Για μέταλλο, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο.

Ο ψευδάργυρος έχει συγκέντρωση περίπου 75 ppm στην επιφάνεια της γης, και ταξινομείται ως το 24ο αφθονότερο στοιχείο σε αυτή. Το χώμα περιέχει 5-770 ppm ψευδάργυρου με έναν μέσο όρο 64 ppm. Το νερό της θάλασσας έχει μόνο 30 ppb ψευδαργύρου και η ατμόσφαιρα περιέχει 0.1-4 µg/m³. Στα μεταλλεύματα το στοιχείο βρίσκεται κανονικά σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος. Ο ψευδάργυρος έχει χαμηλή έλξη με το οξυγόνο και “προτιμά” να ενωθεί με το θείο σε εξαιρετικά αδιάλυτα σουλφίδια. Ο σφαλερίτης, που είναι μια μορφή σουλφιδίων του ψευδάργυρου, είναι το ορυκτό του μετάλλου αυτού στο οποίο υπάρχει ο ψευδάργυρος σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, καθώς περιέχει ψευδάργυρο σε ποσοστό 60-62%.

Άλλα μεταλλεύματα, από τα οποία εξάγεται ο ψευδάργυρος περιλαμβάνουν το σμιθσονίτη (ανθρακικός ψευδάργυρος ZnCO₃) και τον ημιμορφίτη (πυριτικό άλας ψευδάργυρου). Αυτά τα δύο μεταλλεύματα διαμορφώθηκαν ως αποτέλεσμα διαδικασιώνδιάβρωσης σε σουλφίδια ψευδάργυρου στα αρχέγονα χρόνια.

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί,

επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των daphnia στο νερό βρίσκεται στο Muysen et al., (Aquat Toxicol. 2006).

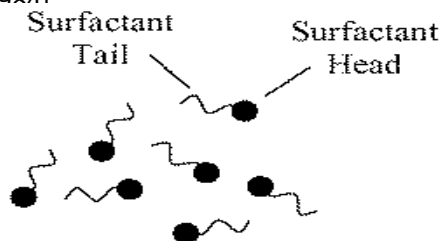
Η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα ψευδαργύρου στο νερό είναι τα 3000 $\mu\text{g/l}$ σύμφωνα με την νομοθεσία ΥΠ/2600/2001. Επομένως καταλαβαίνουμε πόσο κρίσιμης σημασίας είναι η βελτιστοποίηση της μεθόδου της υπερδιήθησης για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από τον νερό. [Hambridge 2007]

2 Επιφανειοδραστικές ουσίες

2.1 Ορισμός και ταξινόμηση επιφανειοδραστικών ουσιών

Το μόριο της ομάδας των χημικών ενώσεων, γνωστών ως επιφανειοδραστικών ουσιών ή ως επιφανειακά ενεργές ενώσεις ή ως τασιενεργά (surfactants, surface active agents, tensides), στην πιο κοινή του μορφή αποτελείται από ένα λυόφοβο τμήμα το οποίο έχει πολύ μικρή έλξη προς το διαλύτη και από ένα τμήμα το οποίο έχει ισχυρή έλξη προς το διαλύτη, το οποίο ονομάζεται λυόφιλο. Στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι το νερό, το λυόφοβο τμήμα (συνήθως υδρογονοανθρακική αλυσίδα) ονομάζεται υδρόφοβο ενώ το άλλο τμήμα είναι το υδρόφιλο (πολικό).

Το σχηματικό μοντέλο «ουράς - κεφαλής» (head - tail model) Σχ.1 χρησιμοποιείται ευρέως στη γραφική αναπαράσταση απλών τασιενεργών όπου η ουρά συμβολίζει την υδρόφοβη ομάδα και η κεφαλή την υδρόφιλη [Ottewill 1981]



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου «Κεφαλής -Ουράς» για τα τασιενεργά

Οι γενικές ιδιότητες και η συμπεριφορά αυτών των ουσιών οφείλονται στη δυική φύση του μορίου τους. Ο ανταγωνισμός των δύο αυτών τμημάτων του μορίου και η ισορροπία μεταξύ τους προσδίδει στις ενώσεις αυτές τις επιφανειοδραστικές τους ιδιότητες. Η υδρόφιλη ομάδα ασκεί

επίδραση διαλυτοποίησης και τείνει να έλκει ολόκληρο το μόριο προς το διάλυμα. Η υδρόφοβη ομάδα, από την άλλη πλευρά, λόγω της μη διαλυτότητάς της, αντιτίθεται σε αυτή την τάση. Λόγω του ανταγωνισμού ανάμεσα στις δύο ομάδες, η ουσία ούτε διαλύεται απόλυτα ούτε παραμένει αδιάλυτη εντελώς αλλά συγκεντρώνεται στην επιφάνεια υγρού – άλλης φάσης (στερεό, υγρό, αέρας) όπου συνήθως το μόριο της είναι προσανατολισμένο με τις υδρόφιλες ομάδες προς την υδατική φάση και τις υδρόφοβες προς την μη υδατική.

Η χρησιμότητα των τασιενεργών πηγάζει από τις επιδράσεις που επιφέρουν στις επιφανειακές, διεπιφανειακές και κύριες ιδιότητες των διαλυμάτων τους (bulk) και στα υλικά με τα οποία τα διαλύματα τους έρχονται σε επαφή.

Καθώς οι επιφανειοδραστικές ουσίες ενεργούν σε υδατικά συστήματα ως επί των πλείστον, είναι πρόσφορη η ταξινόμηση τους ανάλογα με τη χημική δομή των υδρόφιλων ομάδων τους. Οι υδρόφιλες ομάδες δύναται να είναι ιοντικές ή μη ιοντικές και η χημική τους δομή να μεταβάλλεται ευρέως.

Η ακόλουθη ταξινόμηση των επιφανειοδραστικών ουσιών έχει επικρατήσει σε σχετικούς ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς [Kosswig 2002, Myers 1988, Rosen 1989] :

- *Ανιοντικά τασιενεργά.* Είναι αμφίφιλα συστατικά όπου το υδρόφοβο τμήμα περιέχει ανιοντικές ομάδες με παρουσιά μικρών θετικά φορτισμένων ιόντων (counterions) όπως νάτριο ή αμμωνιακά ιόντα. Παραδείγματα αποτελούν οι σάπωνες (RCOO^-Na^+), τα αλκυλοβενζοσουλφοφονικά άλατα, αλκυλοθειικά και τα αλκυλοφωσφορικά άλατα.
- *Μη ιοντικά τασιενεργά.* Είναι αμφίφιλα συστατικά, τα οποία δεν διίστανται στα υδατικά διαλύματα, δηλαδή δεν έχουν φορτία. Παραδείγματα είναι: οι αιθοξυλιωμένες λιπαρές αλκοόλες ($\text{R}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$), οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$).
- *Κατιοντικά.* Είναι αμφίφιλα συστατικά στα οποία το υδρόφοβο τμήμα περιέχει κατιόντα με αντίθετα ιόντα χλωρίου, θείου ή με οξικό ανιόν. Παραδείγματα αποτελούν το τριαλκυλικά άλατα του αμμωνίου ($\text{R}_3\text{N}^+\text{Br}^-$).
- *Αμφοτερικά τασιενεργά.* Έχουν αμφοτερικές υδρόφιλες ομάδες. Παραδείγματα αποτελούν τα αμινοκαρβοξυλικά οξέα ($\text{R}_1\text{N}^+\text{R}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), οι μεταΐνες και οι σουλφομεταΐνες.

Τα βιομηχανικά τασιενεργά δεν είναι καθαρά συστατικά αλλά μίγματα μεγάλου αριθμού ισομερικών, ομόλογων χημικών ενώσεων .

2.2 Μη ιοντικά τασιενεργά

Αντίθετα από τα ανιοντικά και κατιοντικά τασιενεργά, τα μη ιοντικά τασιενεργά δεν μεταφέρουν κάποιο διακριτό φορτίο όταν διαλύονται σε υδατικά μέσα. Η υδροφιλικότητα των μη ιοντικών τασιενεργών παρέχεται από τη δημιουργία δεσμού υδρογόνου με τα μόρια του νερού. Τα άτομα οξυγόνου και οι ομάδες υδροξυλίου σχηματίζουν άμεσα ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, ενώ οι εστέρες και οι αμιδικές ομάδες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου λιγότερο άμεσα [Holmberg 2003a, Rosen 1989a] .

Πολλά μη ιοντικά τασιενεργά είναι ανάλογης δομής με τα ανιοντικά και κατιοντικά τασιενεργά ως προς το υρόφοβο τμήμα και διαφέρουν στο είδος της υδρόφιλης ομάδας, που στερείται φορτίου. Η επανάληψη αυτών των ασθενών υδρόφιλων ομάδων έχει την ίδια επίδραση όπως η ύπαρξη μιας ισχυρής υδρόφιλης ομάδας μόνο που δεν λαμβάνει χώρα ιοντισμός. Λόγω της απουσίας ηλεκτρικού φορτίου, οι κυρίαρχες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις ομάδες - κεφαλή των μη ιοντικών τασιενεργών είναι στερεοχημικές και οσμωτικές. Οι πιο συχνά συναντώμενες υδρόφιλες ομάδες των μη ιοντικών τασιενεργών είναι τα ολιγομερή αιθυλενοξειδίου. Απλά σακχαρίδια όπως η γλυκόζη και η σακχαρόζη αποτελούν υδρόφιλες ομάδες μη ιοντικών τασιενεργών.

Η πιο μελετημένη τάξη είναι αυτή των αλκυλοαιθοξυλιωμένων μη ιοντικών τασιενεργών, καλούμενων και αιθοξυλιωμένων αλκοολών που συμβολίζεται ως C_nEO_m όπου n είναι το μήκος της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας και m είναι ο αριθμός των αιθυλενοξειδίων (EO) στην ομάδα κεφαλή. Μια παρεμφερής τάξη είναι αυτή των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών. Τα μη ιοντικά τασιενεργά σε θερμοκρασία δωματίου ως επί το πλείστον είναι υγρά. [Texter 1999, Myers 1988b].

2.2.1 Πολυαιθοξυλιωμένα τασιενεργά

Τα πολυοξαιθυλενικού τύπου τασιενεργά εισήχθησαν στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής ως χημικά υφαντουργίας πριν από το 1940. Η εκτεταμένη τους χρήση όμως παρατηρήθηκε τις δεκαετίες του 1960 και 1970 κυρίως στο χώρο των απορρυπαντικών λόγω των πρώτων ενεργειακών κρίσεων του πετρελαίου, των εμφανισθέντων σοβαρών προβλημάτων ρύπανσης από τα συμβατικά ανιοντικά τασιενεργά (ABS-Alkyl Benzene Sulfonates) LAS-Linear Alkyl Benzene Sulfonates), των διαφοροποιήσεων στη περιοχή των υφασμάτων (νάυλον, πολυεστέρες κλπ) με απαίτηση για χαμηλότερες θερμοκρασίες καθαρισμού, των μεταβολών στις συνήθειες των χρηστών με την εισαγωγή των πλυντηρίων (απαίτηση για μικρότερο αφρισμό) και της ανάγκης για ποικιλία υψηλής ποιότητας εξειδικευμένων προϊόντων. Το μερίδιό τους στην αγορά αποτελεί δείκτη μεταξύ των αναπτυσσόμενων και υπανάπτυστων χωρών [Andree and Middelhaue, 1993] .

Η διαλυτότητα αυτών των συστατικών πηγάζει από τους επανεμφανιζόμενους αιθερικούς δεσμούς στην πολυοξαιθυλενική αλυσίδα $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-$. Μια απλή οξαιθυλενική ομάδα, $-O-CH_2CH_2-$, συνεισφέρει ελαφρώς περισσότερο στην υδροφιλικότητα από όσο μια απλή μεθυλενομάδα, CH_2 στην υδροφοβικότητα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα

αιθυλενοξυλιωμένα παράγωγα γίνονται λιγότερο διαλυτά ως αποτέλεσμα της μειωμένης ενυδάτωσης και του αυξανόμενου μικκυλιακού μεγέθους. Η θερμοκρασία στην οποία η εμφάνιση της δεύτερης φάσης είναι παρατηρήσιμη ονομάζεται σημείο θόλωσης (cloud point), ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό των μη ιοντικών τασιενεργών ανεξάρτητο της συγκέντρωσης στη κλίμακα 0.5 - 10 κ.β.%. Η επιφανειακή ενεργότητα των αιθοξυλιωμένων τασιενεργών είναι μεγαλύτερη συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο θόλωσης και η δράση τους δεν επηρεάζεται σημαντικά από την σκληρότητα του νερού. Υψηλές συγκεντρώσεις ηλεκτρολυτών, κυρίως η παρουσία ιόντων νατρίου, μειώνουν την διαλυτότητα των αιθοξυλιωμένων παραγώγων λόγω του φαινομένου εξαλάτωσης (salting - out effect). Τα αιθοξυλιωμένα παράγωγα δίνουν ήπιο αφρισμό. Μπορούν να παρασκευαστούν, ώστε να επιτευχθεί οποιαδήποτε τιμή υδρόφιλης - λιπόφιλης ισορροπίας (τιμή HLB) [Texter 1999, Rosen 1989a] .

Τα μη ιοντικά τασιενεργά χαρακτηρίζονται συχνά με όρους υδρόφιλης - λιπόφιλης ισορροπίας (HLB). Για απλές αιθοξυλιωμένες αλκόολες, η τιμή HLB:

$$HLB = E/5$$

όπου E είναι η % κ.β σύσταση του αιθυλενοξειδίου στο μόριο. Η λειτουργικότητα των μη ιοντικών τασιενεργών εξαρτάται από την τιμή HLB ως ακολούθως

Πίνακας 1: Τιμές υδρόφιλης - λιπόφιλης ισορροπίας και αντίστοιχες εφαρμογές τασιενεργών.

Κλίμακα τιμών HLB	Εφαρμογή
3-6	Γαλακτωματοποιητής w/o
7-9	Παράγοντας διαβροχής
8-15	Γαλακτωματοποιητής o/w
13-15	Απορρυπαντικό
15-18	Διαλυτοποιητής

Αιθοξυλιωμένες αλκοόλες

Τα προϊόντα αυτά αποτελούν τα κύρια συστατικά των εμπορικών απορρυπαντικών. Η συνεπής ποιότητα, η επέκταση της ποσότητας παραγωγής σχετικά φτηνών απορρυπαντικών με ευθείας αλυσίδας βιοαποικοδομήσιμες αλκοόλες, και η αύξηση χρήσης στα απορρυπαντικά πλύσης μέσω πλυντηρίου είναι οι βασικοί λόγοι της δεσπόζουσας θέσης τους [Rosen 1989a].

Η φυσική κατάσταση τους κυμαίνεται από υγρή έως κηρώδη. Με την αύξηση των ομάδων αιθυλενοξειδίου, το ιξώδες αυξάνεται, η ελαφρά λιπαρή οσμή παρούσα στα κατώτερα μέλη της σειράς μειώνεται, η ειδική βαρύτητα αυξάνεται (σχετική πυκνότητα) από <1 ελαφρώς <1.2 και η υδατική διαλυτότητα αυξάνεται, π.χ. 65 - 70% περιεχόμενο αιθυλενοξειδίου είναι αναγκαίο για πλήρη αναμιξιμότητα με το νερό [Zynn 2006].

Οι αιθοξυλιωμένες αλκοόλες είναι πολυδιάσπαρτες (poly disperse) σε σχέση με το μήκος της αλυσίδας των αιθυλενοξειδίων. Ένα αιθοξυλιωμένο προϊόν το οποίο περιέχει ονομαστικά οκτώ μονάδες αιθυλενοξειδίου, στη πραγματικότητα περιέχει και σημαντικές ποσότητες άλλων αιθοξυλιωμένων παραγώγων στα οποία περιέχονται 0 - 20 μονάδες αιθυλενοξειδίου. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η σύσταση του μίγματος ακολουθεί κατανομή Weibull και Nycader παρά κατανομή Poisson. Επειδή τα αιθοξυλιωμένα παράγωγα στα άκρα του διαστήματος 0 - 20 είναι λιγότερο χρήσιμα από ό,τι το ονομαστικό προϊόν, σημαντική προσπάθεια έχει καταβληθεί για τη σμίκρυνση της κατανομής πιο κοντά στην τιμή στόχο (target value). Μια αμερικάνικη πατέντα [Yang 1980] αναφέρει ότι καταλύτης υδροξειδίου του βαρίου ενισχυμένος με φαινολικά συστατικά είναι ικανός να δώσει μια σημαντικά στενότερη κατανομή αιθυλενοξειδίων. Επίσης ένας αριθμός μεταγενέστερων ευρεσιτεχνιών συναντάται με καταλύτες ικανούς να δώσουν προϊόντα με μικρότερη κατανομή [Zynn 2006]. .

Αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες

Οι φυσικές ιδιότητες και οι ιδιότητες απόδοσης των προϊόντων αυτών είναι παρόμοιες με εκείνες των αιθοξυλιωμένων αλκοολών. Οι περισσότερες αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες (APEs) προέρχονται από αλκυλοφαινόλες που έχουν διακλαδωμένες υδρογονοανθρακικές πλευρικές αλυσίδες, με κυρίαρχες τις οκτυλικές και εννευλικές αλυσίδες. Η διακλάδωση της ανθρακικής αλυσίδας και η παρουσία του αρωματικού δακτυλίου συνηγορεί για τον χαμηλό ρυθμό βιοαποικοδόμησης των αιθοξυλιωμένων αλκυλοφαινολών. Από την άλλη πλευρά, η διακλάδωση τη αλυσίδας αυξάνει την υδατική διαλυτότητα και συνεισφέρει στις εξαιρετικές απορρυπαντικές

ιδιότητες. Παρόλο που έχουν υιοθετηθεί αυστηρότερα κριτήρια βιοαποικοδομησιμότητας για τα καταναλωτικά προϊόντα, εξακολουθεί η χρήση τους στα βιομηχανικά προϊόντα. Ερευνητικές εργασίες σχετικές με την ύπαρξη χημικών ουσιών μίμησης οιστρογόνων περιλαμβάνουν και τα APEs και τα ενδιάμεσα βιοαποικοδόμησης τους και έχουν προκαλέσει ενδοιασμούς για την καταλληλότητα τους. Πιθανόν βαθμιαία θα εξαφανισθούν από την αγορά [Lynn 2006, Ransheed 1999].

Οι αιθοξυλιωμένες αλκυλοφαινόλες είναι χημικά σταθερές με πολλαπλότητα χρήσεων και εφαρμογών σε μια μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών προϊόντων, που περιλαμβάνουν όξινα και αλκαλικά καθαριστικά μέσα μετάλλων, νοσοκομειακά καθαριστικά, προϊόντα φυτοφαρμάκων, υγρά βοηθητικά των γεωτρήσεων, αντισηπτικά, ελαστομερή κ.α [Myers 1988b, Lynn 2006].

2.2.2 Ζαχαροεστέρες

Οι ζαχαροεστέρες είναι μη-ιονικά τασιενεργά των οποίων το υδρόφιλο τμήμα αποτελείται από σακχαρόζη, ενώ το υδρόφοβο από λιπαρά οξέα. Οι ζαχαροεστέρες έχουν ορισμένες πολύ σημαντικές ιδιότητες οι οποίες χρήζουν ιδιαίτερης μνείας:

- Είναι μη-τοξικοί, τα υδατικά τους διαλύματα είναι άχρωμα, άγευστα και άοσμα.
- Δεν προκαλούν κανένα ερεθισμό όταν έρχονται σε επαφή με το δέρμα ή τα μάτια.
- Λόγω της εξαιρετικής ικανότητας τους να βιοδιασπώνται δεν προκαλούν καμία περιβαλλοντική ρύπανση.
- Τέλος παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα τιμών HLB από 1-16 και αυτό τα καθιστά πολύ καλές επιφανειοδραστικές ουσίες.

2.3 Θερμοδυναμική προσέγγιση των ιδιοτήτων των τασιενεργών

Σε πολύ αραιά διαλύματα τα τασιενεργά υπάρχουν σε μονοδιάσπαρτη μορφή (μονομερή - απλά μόρια) και συγκεντρώνονται στις διεπιφάνειες αυθόρμητα μέσω υδρόφιλου - υδρόφοβου μηχανισμού προσανατολισμένης προσρόφησης. Με μια αύξηση της ογκομετρικής συγκέντρωσης (συγκέντρωσης του όγκου), η επιφανειακή συγκέντρωση αυξάνεται έως ότου η διεπιφάνεια καλυφθεί εντελώς από μόρια του τασιενεργού. Επιπλέον μόρια τασιενεργού δεν μπορούν να προστεθούν στην επιφάνεια [Myers 1988]. .

Κατά τη διάλυση ενός τασιενεργού σε έναν διαλύτη από ενεργειακή άποψη συμβαίνουν τα εξής:

Η παρουσία της λυόφοβης (υδρόφοβης) ομάδας στο εσωτερικό του διαλύτη αυξάνει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, επειδή προκαλεί παραμόρφωση στη δομή του υγρού διαλύτη. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται λιγότερο έργο για τη μεταφορά ενός μορίου τασιενεργού στην επιφάνεια και για αυτό το τασιενεργό συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια. Για το λόγο αυτό ελαττώνεται η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ανά μονάδα επιφανείας ή επιφανειακή τάση.

Η παρουσία της λυόφιλης (υδρόφιλης) ομάδας εμποδίζει το τασιενεργό να εκδιωχθεί πλήρως από τον διαλύτη σαν ξεχωριστή φάση, επειδή αυτό θα απαιτούσε αποδιαλύτωση της υδρόφιλης ομάδας.

Η επίδραση της εντροπίας είναι ένα εξαιρετικής σημασίας φαινόμενο για την διεπιφανειακή ενεργότητα. Οι υδρόφοβες ομάδες των μορίων των τασιενεργών είναι υδροφοβικά ενυδατωμένες σε υδατικά διαλύματα. Συνεπώς, τα μόρια του νερού είναι σε μεγάλο βαθμό διατεταγμένα σε άμεση γειτνίαση με τα υδρόφοβα συστατικά., το οποίο συσχετίζεται με μια μείωση της εντροπίας (αύξηση της ελεύθερης ενέργειας). Εάν η υδρόφοβη ομάδα, αντικατασταθεί από την υδατική φάση, η κατάσταση αταξίας των μορίων του νερού και συνεπώς η εντροπία του συστήματος αυξάνεται.

Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται υδρόφοβο φαινόμενο (hydrophobic effect). Εάν υπό συνθήκες ολικής κάλυψης της επιφάνειας η ογκομετρική συγκέντρωση του τασιενεργού ξεπεραστεί, τα μόρια του τασιενεργού συναθροίζονται σχηματίζοντας μεγαλύτερα συσσωματώματα (μικύλια) τα οποία προσανατολίζονται με τις υδρόφιλες ομάδες προς την υδατική φάση και τις υδρόφοβες προς το εσωτερικό του μικκυλίου . Η μικκυλιοποίηση αποτελεί εναλλακτικό μηχανισμό της προσρόφησης τασιενεργών στη διεπιφάνεια θερμοδυναμικά αυθόρμητο προς την κατεύθυνση της μείωσης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Η ωθούσα δύναμη για τον σχηματισμό των μικκυλίων είναι η εξάλειψη της επαφής ανάμεσα στις αλκυλικές αλυσίδες και στο νερό.

2.4 Μικκύλια τασιενεργών

2.4.1 Σχηματισμός μικκυλίων

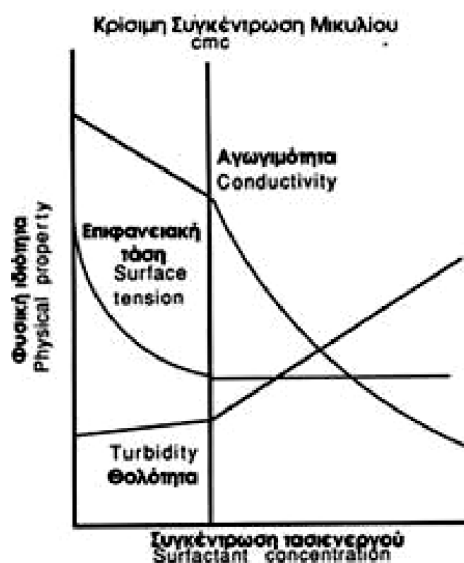
Η συσσωμάτωση των μορίων του τασιενεργού ή ιόντων σε μικύλια λαμβάνει χώρα αυστηρά σε ένα ορισμένο εύρος συγκέντρωσης, χαρακτηριστικής για κάθε τασιενεργό η οποία ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου ή ΚΣΜ (Critical Micelle Concentration - CMC). Με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού ο αριθμός των μικκυλίων αυξάνεται αλλά όχι ο αριθμός των μονοδιάσπαρτων διαλυμένων μορίων του. Καθώς ο σχηματισμός των μικκυλίων λαμβάνει χώρα σε ογκομετρική συγκέντρωση του τασιενεργού, όπου η επιφάνεια είναι σε μεγάλο βαθμό, αν όχι απόλυτα καλυμμένη, ούτως ώστε η επιφανειακή τάση να γίνεται ανεξάρτητη οποιασδήποτε αύξησης της ογκομετρικής συγκέντρωσης, η μέτρηση της επιφανειακής τάσης ως

συνάρτηση της συγκέντρωσης είναι μια απλή μέθοδος για τον καθορισμό της καλούμενης κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίου (Critical Micelle Concentration) στην οποία αρχίζει ο σχηματισμός μικκυλίων [Lindman 1984].

Η γνώση της συγκέντρωσης των μικκυλίων στο διάλυμα προϋποθέτει τη γνώση της ολικής συγκέντρωσης του τασιενεργού (total surfactant concentration, C_{tot}) και της συγκέντρωσης του μονομερικού τασιενεργού. Η τελευταία συγκέντρωση είναι ίση με το CMC. Καθώς η συγκέντρωση των μονομερών δεν μπορεί να υπερβεί αυτή την τιμή ισχύει:

$$C_{mc} = C_{tot} - CMC$$

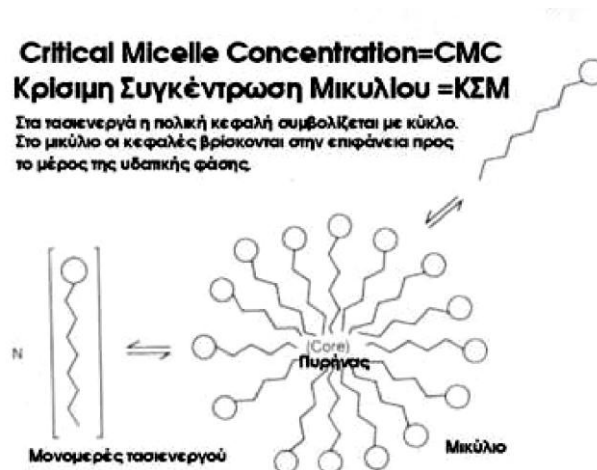
Στο ΚΣΜ πολλές ιδιότητες των διαλυμάτων τασιενεργού, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των σωματιδίων όπως η επιφανειακή τάση, η τάση ατμών, η οσμωτική πίεση και η ισοδύναμη αγωγιμότητα για τα ιοντικά τασιενεργά, μεταβάλλονται σημαντικά επειδή συμβαίνει μείωση του αριθμού των μορίων του μονομερούς λόγω του σχηματισμού μικκυλίων, (Σχ. 2).



Σχήμα 2: Μεταβολή φυσικών ιδιοτήτων της επιφανειοδραστικής ουσίας με την συγκέντρωση όπου παρουσιάζεται το χαρακτηριστικό σημείο καμπής στην περιοχή του CMC

Τα μικύλια είναι δομές δυναμικής φύσεως τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με τα περιβάλλοντα μονομερή μόρια τασιενεργού στο διάλυμα (Σχ.3). Τα μικύλια χαρακτηρίζονται σύμφωνα με το μέγεθος και το σχήμα τους. Αυτές οι γεωμετρικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη χημική δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας και από τη συγκέντρωση και τη φύση του υδατικού περιβάλλοντος. Επίσης, οι πολικές ομάδες κεφαλής είναι εξαιρετικά ενυδατωμένες. Ο μέσος αριθμός

συσσωμάτωσης (aggregation number) τους κυμαίνεται γύρω από μια μέση τιμή χαρακτηριστική για κάθε τασιενεργό σε καθαρά υδατικά διαλύματα στη κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου. Αυτή η τιμή είναι ανάμεσα στο 100 και 1000 για απλά μη ιοντικά τασιενεργά και είναι γενικότερα κάτω από το 100 για ιοντικά τασιενεργά όπου η ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στις ιοντικές υδρόφιλες ομάδες αντισταθεί σε περαιτέρω συσσωμάτωση. Η ακτίνα του πυρήνα του μικκυλίου που αποτελείται από αλκυλικές αλυσίδες θεωρείται ότι είναι κοντά στο εκτεταμένο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας, στη κλίμακα 1.5 - 3.0 nm.



Σχήμα 3: Η δυναμική φύση του μικκυλίου στο νερό

Το σχήμα του μικκυλίου εξαρτάται πρωταρχικά από το λόγο της απαιτούμενης επιφάνειας για την υδρόφιλη ομάδα υπό τις επικρατούσες συνθήκες προς τον όγκο της υδρόφοβης ομάδας. Εάν αυτός ο λόγος είναι μεγάλος σχηματίζονται σφαιρικά μικύλια. Για μικρότερους λόγους όπως στην περίπτωση των μη ιοντικών τασιενεργών του τύπου αλκυλο πολυγλυκολο αιθέρων (alkyl polyglycol ethers) σχηματίζονται κυλινδρικά μικύλια. Τασιενεργά με ογκώδεις υδρόφοβες ομάδες ή λιγότερο ογκώδεις υδρόφοβες ομάδες σχηματίζουν ελλειψοειδή μικύλια [Holmberg 2003b].

2.4.2 Μικκύλια μη ιοντικών τασιενεργών

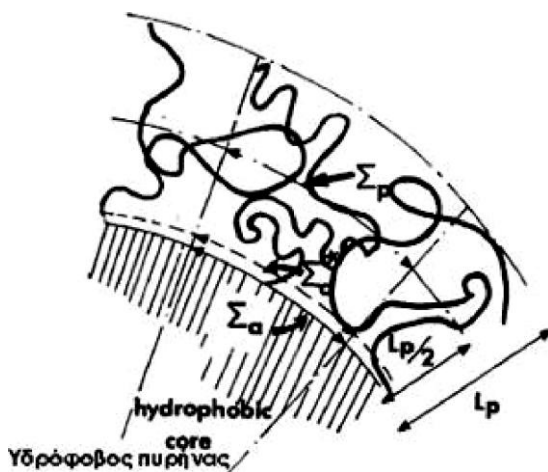
Για τα πολυοξαιθυλιωμένα μη ιοντικά τασιενεργά $C_m(EO)_n$, οι όγκοι του πολικού και μη πολικού τμήματος είναι περίπου ίσοι, με την πολική ομάδα να είναι μεγαλύτερη από την μη πολική [Holmberg 2003c].

Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου μεταβάλλεται ισχυρά με το μήκος της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας (m), ενώ η διακύμανση της με τον αριθμό αιθυλενοξειδίων (n) είναι αρκετά ασθενής με αυξητική τάση καθώς η πολυοξαιθυλενική αλυσίδα γίνεται μεγαλύτερη [Myers 1988c].

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ΚΣΜ διαφέρει από αυτή των μη ιοντικών σε δύο σημεία: είναι έντονα ισχυρή και υπάρχει τυπικά μια μονότονη μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ένα μη

ιοντικό μικύλιο (Σχ.4) έχει ένα παχύ διεπιφανειακό στρώμα αποτελούμενο από πολικές ομάδες κεφαλής σε αντιδιαστολή με το ιοντικό μικύλιο όπου παρατηρείται οξεία μετάβαση από το υδρόφοβο εσωτερικό του μικκυλίου προς την υδατική κυρίως φάση. Οι αλλαγές στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του πολικού στρώματος παρέχουν εξήγηση για την εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία συμπεριφορά των μη ιοντικών τασιενεργών. Τα υδατικά διαλύματα των πολυοξυαιθυλιωμένων μη ιοντικών τασιενεργών θολώνουν όταν θερμαίνονται και η θερμοκρασία θόλωσης ονομάζεται σημείο νέφωσης (cloud point). Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται ταχύτατη ανάπτυξη των μικκυλίων με απότομη αύξηση του αριθμού συσσωμάτωσης ως αποτέλεσμα της αφυδάτωσης των ομάδων αιθυλενοξειδίου που τελικά προκαλεί διαχωρισμό του διαλύματος σε δύο φάσεις διαφορετικής πυκνότητας (μιας πλούσιας και μιας φτωχής σε μικύλια).

Το σφαιρικό μικύλιο στο Σχ.4 είναι τυπικό για τα τασιενεργά με μακριά πολυοξυαιθυλενική αλυσίδα, ιδιαίτερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες. Η διάταξη των πολυοξυαιθυλενικών αλυσίδων έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας και οι επικρατέστερες διαμορφώσεις τύπου «zigzag» (πλήρως εκτεταμένη αλυσίδα) και «μαιάνδρου» (meander) (ελλειψοειδής εκτεταμένη σπείρα) έχουν προταθεί. Υπάρχει ένδειξη ότι ο μέγιστος περιορισμός κίνησης τμήματος αλυσίδας είναι στην υδρόφιλη/υδρόφοβη επιφάνεια, με αυξανόμενη την κινητικότητα της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας προς το κέντρο του μικκυλίου και των πολυοξυαιθυλενικών αλυσίδων προς τη τερματική μονάδα [Mackay 1988].



Σχήμα 4: Σχηματική παράσταση τμήματος μικκυλίου πολυαιθοξυλιωμένου τασιενεργού.

Επειδή το μέγεθος και η διασπορά των μικκυλίων επηρεάζονται από πολλούς εσωτερικούς παράγοντες (υδρόφοβη δομή, τύπος ομάδας κεφαλής, κ.α.) και εξωτερικούς παράγοντες (όπως θερμοκρασία, πίεση, pH, περιεχόμενο ηλεκτρολύτη, κ.λ.π), ο αριθμός συσσωμάτωσης αποτελεί δείκτη του μεγέθους του μικκυλίου με σχετική σημασία. Όμως μερικές γενικεύσεις μπορούν να διατυπωθούν οι οποίες συνήθως αποδεικνύονται ότι είναι αληθείς. Έτσι, για τη μεταβολή του αριθμού συσσωμάτωσης (μέγεθος μικκυλίου) και κατ'επέκταση της ΚΣΜ των μη ιοντικών τασιενεργών συνοπτικά ισχύουν τα ακόλουθα[Rosen 1989b, Myers 1988c, Holmberg 2003b] :

Για όλους τους τύπους των τασιενεργών η μικκυλιακή αύξηση ενισχύεται με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας. Για παράδειγμα τα τασιενεργά C16 παρέχουν ισχυρότερη αύξηση από ό,τι τα C12 και χαρακτηρίζονται από μικρές τιμές ΚΣΜ. Σε υδατικά διαλύματα, γενικότερα παρατηρείται ότι η αύξηση στο μήκος της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας μιας ομόλογης σειράς τασιενεργού θα προκαλέσει αύξηση στον αριθμό συσσωμάτωσης.

Μια παρόμοια αύξηση στον αριθμό συσσωμάτωσης παρατηρείται όταν υπάρχει μια μείωση στην υδροφιλικότητα της ομάδας κεφαλής. Το μήκος της πολυοξυαιθυλενικής αλυσίδας είναι ο πρωτεύον παράγοντας στον καθορισμό της αύξησης. Όσο μικρότερος ο αριθμός των ομάδων αιθυλενοξειδίου (πολική αλυσίδα), τόσο μεγαλύτερος ο αριθμός συσσωμάτωσης.

Εξωτερικοί παράγοντες που οδηγούν σε μείωση της υδροφιλικότητας της ομάδας κεφαλής, όπως υψηλές συγκεντρώσεις ουδέτερων ηλεκτρολυτών, επιφέρουν αύξηση στον αριθμό συσσωμάτωσης.

Μεταβολές στη θερμοκρασία επηρεάζουν τα μη ιοντικά και ιοντικά τασιενεργά διαφορετικά. Γενικότερα υψηλές θερμοκρασίες θα οδηγήσουν σε μικρή μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης των ιοντικών τασιενεργών, αλλά σε μεγαλύτερη αύξηση του στα μη ιοντικά τασιενεργά. Η επίδραση στα μη ιοντικά τασιενεργά οφείλεται στην ύπαρξη του φαινομένου νέφωσης (cloud point).

Η προσθήκη μικρής ποσότητας οργανικών ουσιών μικρής υδατικής διαλυτότητας συχνά παράγει μια φαινόμενη αύξηση στο μέγεθος του μικκυλίου, εάν και αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης.

2.4.3 Μοντέλα μικκυλιοποίησης

Το μικύλιο είναι ένα συσσωμάτωμα (aggregate) ενός αριθμού μορίων τασιενεργού σε μία μόνη δομή. Σε υδατικά μέσα, το μικύλιο αποτελείται από μόρια τασιενεργού τα οποία προσανατολίζονται έτσι ώστε οι μη πολικές περιοχές του να έχουν τη μέγιστη επαφή μεταξύ τους και οι πολικές περιοχές τους να βρίσκονται με τη μέγιστη δυνατή επαφή με το νερό. Αυτό

επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό με τη σφαιρική δομή. Όταν τα μικύλια γίνονται πολύ μεγάλα λαμβάνουν άλλα σχήματα όπως πεπλατυσμένα ελλειψοειδή ή επιμηκυνθέντα ελλειψοειδή Τουλάχιστον μια διάσταση περιορίζεται στο διπλάσιο του μήκους του μορίου [Holmberg 2003b].

Το φαινόμενο της μικκυλιοποίησης περιγράφεται με δύο θεωρητικά μοντέλα, το *μοντέλο διαχωρισμού φάσης* (phase separation model) και το *μοντέλο ισορροπίας συμπλοκοποίησης* (equilibrium complexation model). Το πρώτο θεωρεί τον σχηματισμό των μικκυλίων ως κάτι ανάλογο με την καθίζηση. Όταν το νερό κορεσθεί με μονομερή τασιενεργού, τότε αυτά αρχίζουν να σχηματίζουν μικύλια αντί για κρυστάλλους ή σταγόνες ελαίου. Συνεπώς το μικύλιο θεωρείται ως μια ξεχωριστή φάση από την υδατική στην οποία είναι διεσπαρμένο. Το μοντέλο ισορροπίας θεωρεί το μικύλιο ως ένα n-μερές το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με διαδοχικά μικρότερες μονάδες. Εάν και η διάκριση μεταξύ των δύο μοντέλων είναι θεμελιώδους σημασίας, δεν οδηγεί σε διαφορετικές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο είναι δύσκολη η διάκριση μεταξύ τους μέσω πειραμάτων. Το μοντέλο του διαχωρισμού φάσης, ή ψευδοφάσης, είναι πιο εύχρηστο για την κατανόηση της διαλυτοποίησης [Lindman 1984, Myers 1988d].

2.5 Τασιενεργά και διεπιφανειακά φαινόμενα

Το γεγονός ότι τα διαλυμένα τασιενεργά προσροφώνται στις διεπιφάνειες και σχηματίζουν μικύλια προσδίδει ορισμένες ιδιότητες στα διαλύματα τους, οι οποίες περιγράφονται κατωτέρω [Kosswig 2002, Lynn 2006] :

-Επιφανειακή και διεπιφανειακή τάση (Surface and Interfacial tension). Μερικές ιδιότητες των υγρών επιφανειών δηλώνουν την ύπαρξη μιας επιδερμίδας (skin) η οποία εξασκεί μια τάση παράλληλα στην επιφάνεια. Μαθηματικά μοντέλα, λαμβάνοντας υπ'όψιν τους την επίδραση αυτή, έχουν χρησιμοποιηθεί για να εξηγήσουν επιφανειακά φαινόμενα όπως η τριχοειδής ανύψωση. Οι όροι επιφανειακή τάση (διεπιφάνεια αερίου - υγρού ή αερίου - στερεού) και διεπιφανειακή τάση (διεπιφάνεια υγρού - υγρού και υγρού - στερεού) συσχετίζονται με αυτά τα μοντέλα, τα οποία δεν αντανακλούν τη πραγματική συμπεριφορά των μορίων ή ιόντων στις διεπιφάνειες. Η επιφανειακή τάση είναι η δύναμη ανά μονάδα μήκους η απαιτούμενη για να δημιουργήσει μια νέα μονάδα επιφάνειας αερίου - υγρού ($\text{mN/m} = \text{dyn/cm}$). Ομοίως, η διεπιφανειακή τάση είναι η δύναμη ανά μονάδα μήκους που απαιτείται για τη δημιουργία μιας νέας μονάδας επιφάνειας υγρής - υγρής διεπιφάνειας και είναι αριθμητικά ίση με τη διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια.

-Διαβροχή (Wetting). Ο σχηματισμός μιας υγρής - στερεής διεπιφάνειας στη θέση μιας αέριας - στερεής διεπιφάνειας ονομάζεται διαβροχή. Η εξίσωση του Young περιγράφει τις σχετικές σχέσεις. Βασική προϋπόθεση όμως είναι ότι οι επιφανειοδραστικές ουσίες προσροφώνται στην διεπιφάνεια κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι υδρόφιλες ομάδες να κατευθύνονται προς την υδατική φάση. Εάν οι υδρόφιλες ομάδες προσροφώνται στην στερεή επιφάνεια και οι υδρόφοβες ομάδες προβάλλονται προς την υδατική φάση (αντίστροφη προσρόφηση, η στερεή επιφάνεια γίνεται

υδρόφοβη, ένα φαινόμενο το οποίο αξιοποιείται στα υφάσματα για την απόθεση του ύδατος, fabric softeners και στην επίπλευση ορυκτών. Ο προσανατολισμός των τασιενεργών στις διεπιφάνειες καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού- τασιενεργού, στερεού-νερού και τασιενεργού-νερού. Ο προσανατολισμός των τασιενεργών στις διεπιφάνειες καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεού- τασιενεργού, στερεού-νερού και τασιενεργού-νερού.

-Επαναδιαβροχή (Rewetting). Εάν ένα υγρό, ειδικότερα διάλυμα τασιενεργού, αντικαθιστά μια υγρή σταγόνα ή ένα στερεό σωματίδιο αδιάλυτο στο τελευταίο, μέσω γαλακτωματοποίησης ή αιωρήματος του μετατοπιζόμενου υποστρώματος, αυτό ονομάζεται επαναδιαβροχή.

-Διαλυτοποίηση (Solubilization). Ορίζεται ως η φαινόμενη διάλυση συστατικών τα οποία είναι αδιάλυτα ή ελαφρώς διαλυτά στο νερό σε διάλυμα τασιενεργού μέσω ενσωμάτωσης στα μικύλια. (βλέπε αναλυτικά κεφ. 2,6)

-Γαλακτωματοποίηση (Emulsification) είναι η σταθεροποίηση συστήματος διασποράς δύο υγρών τα οποία είναι αδιάλυτα ή ελαφρώς διαλυτά το ένα μέσα στο άλλο. Αυτή η σταθεροποίηση βασίζεται στην κάλυψη των διεπιφανειών με τασιενεργά που αντιτίθενται στη συσπείρωση (coalescence) των σταγόνων της διασπαρμένης φάσης. Τέτοια γαλακτώματα είναι μετασταθερά συστήματα και επίσης ονομάζονται μακρογαλακτώματα (macroemulsions) για να διακριθούν από τα θερμοδυναμικά σταθερά γαλακτώματα.

-Σταθεροποίηση αιωρήματος (suspension stabilization) είναι η αποτροπή της θρόμβωσης (coagulation) και καθυστέρηση της καθίζησης στερεών σε λεπτή διασπορά (finely dispersed) σε ένα υγρό. Τα τασιενεργά προσροφώνται στη διεπιφάνεια στερεού - υγρού και αποτρέπουν τη συσσωμάτωση (aggregation) και θρόμβωση (coagulation) των διεσπαρμένων στερεών σωματιδίων μέσω στερεοχημικής παρεμπόδισης ή μέσω ηλεκτροστατικής απόθεσης στην περίπτωση των ιοντικών τασιενεργών. Περαιτέρω, υπό συγκεκριμένες συνθήκες τα τασιενεργά μπορούν να αποκροκιδώσουν, χωρίς μηχανική δράση, αιωρήματα τα οποία έχουν θρομβωθεί.

-Προσρόφηση(adsorption)

Η προσρόφηση αναλύεται στο κεφ. 2,7

2.6 Διαλυτοποίηση

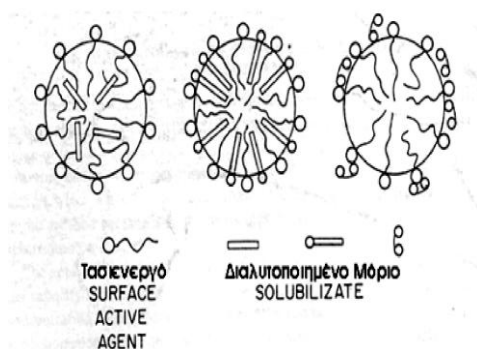
Η διαλυτοποίηση μπορεί να οριστεί ως η αυθόρμητη διάλυση ενός συστατικού (στερεού, υγρού, ή αέριου) με αναστρέψιμη αλληλεπίδραση με τα μικύλια ενός τασιενεργού σε έναν διαλύτη για να σχηματισθεί ένα θερμοδυναμικά σταθερό ισοτροπικό διάλυμα με μειωμένη τη θερμοδυναμική ενεργότητα του διαλυτοποιούμενου υλικού [Rosen 1989d]. Οργανικές χημικές ενώσεις οι οποίες

είναι αδιάλυτες στο νερό ή ελάχιστα διαλυτές στο νερό μπορεί να μεταφερθούν σε υδατικά διαλύματα με την προσθήκη κατάλληλων τασιενεργών.

Μια ποικιλία ορισμών δίδεται από πολλούς ερευνητές για την περιγραφή και την ποσοτικοποίηση της διαλυτοποίησης μέσω τασιενεργών. Το γεγονός ότι τα μικύλια δεν είναι ομοιογενή και ότι διαφορετικές διαλυμένες ουσίες διαλυτοποιούνται σε διαφορετικά μέρη του μικκυλίου καθιστά το φαινόμενο αυτό περισσότερο περίπλοκο [Yalkowsky 1999, Rosen 1989d]. .

Η διαλυτοποίηση μέσω τασιενεργών μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα με τη βοήθεια του μοντέλου της ψευδοφάσης για τα μικύλια, το οποίο αναφέρθηκε προηγουμένως. Η ψευδοφάση αποτελείται από τρεις βασικές περιοχές: α) τον πυρήνα (the core), β) την περιοχή ανάμεσα στον πυρήνα και τον μανδύα του μικκυλίου (palisade layer), και γ) τον μανδύα (mantle). Ο πυρήνας του μικκυλίου αποτελείται εξολοκλήρου από τις υδρογονοανθρακικές αλυσίδες του τασιενεργού. Είναι το πιο μη πολικό μέρος του μικκυλίου. Η ενδιάμεση περιοχή (palisade layer) είναι η περιοχή που περικυκλώνει τον πυρήνα. Αποτελείται από υδρογονοανθρακικά και πολικά μέρη από τη κεφαλή (head) του τασιενεργού καθώς και από νερό. Η σύσταση του δεν είναι ομοιόμορφη. Η επιφάνεια του μικκυλίου ή μανδύας, η οποία αποτελείται από τις ομάδες - κεφαλές του μορίου του τασιενεργού και νερό και πιθανότατα από κάποια εκτεταμένα μέρη της υδρογονοανθρακικής ουράς (tail), είναι η πιο πολική περιοχή. Παρόλο που αυτές οι περιοχές δεν περιγράφονται με σαφήνεια, η θεώρησή τους είναι χρήσιμη για την κατανόηση της διαλυτοποίησης. Υποτίθεται ότι και οι τρεις περιοχές συμπεριφέρονται ως υγρά μέσα [Rosen 1989d, Broze 1995]. .

Οργανικές διαλυμένες ουσίες διαλυτοποιούνται μέσω της ενσωμάτωσής τους σε μία από τις τρεις περιοχές. Όσο περισσότερο μη πολική είναι η ουσία, τόσο πιο πιθανόν είναι να ενσωματωθεί στον πυρήνα ή το κέντρο του μικκυλίου. Ομοίως όσο πιο πολική είναι η ουσία, τόσο πιο πιθανόν είναι να δεσμεύεται κοντά στην επιφάνεια του μικκυλίου. Το Σχ.5 παρουσιάζει την ενσωμάτωση μη πολικού, ημιπολικού και πολικού μορίου στον πυρήνα, στο στρώμα palisade layer και στην επιφάνεια του μικκυλίου αντίστοιχα [Rosen 1989d, Myers 1988d]. .



Σχήμα 5: Διαλυτοποίηση μορίων στα μικύλια τασιενεργού

Τα φάσματα απορρόφησης των διαλυτοποιημένων συστατικών είναι αρκετά παρόμοια για ανιοντικά, κατιοντικά και μη ιοντικά τασιενεργά, πράγμα που δηλώνει όμοιες θέσεις διαλυτοποίησης (loci of solubilization) σε όλες τις περιπτώσεις [Nakagawa 1988] .

Ένας άλλος τρόπος διαλυτοποίησης μπορεί να προταθεί για τα μη ιοντικά τασιενεργά, ο οποίος προβλέπει επιπλέον δύο διακεκριμένες περιοχές. Για αυτά τα τασιενεργά το μικύλιο μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο μέρη, έναν εσωτερικό πυρήνα από ανθρακικές αλυσίδες και ένα εξωτερικό κέλυφος από ενυδατωμένα πολυαιθυλενοξειδία.

Αυτός ο τύπος της διαλυτοποίησης ταξινομείται ως εγκλεισμός (inclusion) στον μανδύα πολυαιθυλενοξειδικών αλυσίδων του μικκυλίου παρά ως προσρόφηση στην επιφάνεια του μικκυλίου. Ως παραδείγματα μπορεί να θεωρηθούν οι φαινόλες και τα ομόλογα τους. Αυτά τα συστατικά σχηματίζουν σύμπλοκα με τις πολυαιθυλενικές γλυκόλες. Από τα χαρακτηριστικά του φάσματός τους μπορεί να εξαχθεί ότι, τα υδροξείδια των φαινολών σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με το αιθερικό οξυγόνο της πολυαιθυλενοξειδικής αλυσίδας. Σε επιβεβαίωση, έχει παρατηρηθεί ότι πολλά φαινολικά συστατικά τα οποία έχουν μεγάλες διαλυτότητες σε πυκνά διαλύματα πολυαιθυλενικών γλυκολών διαλυτοποιούνται άμεσα σε πολυαιθυλενικού τύπου μη ιοντικά τασιενεργά [Nakagawa 1988]. .

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους του μικκυλίου με διαλυτοποιημένα ουσία και τον καθορισμό της θέσης της διαλυτοποιημένης ουσίας στο μικύλιο και των μηχανισμών συγκράτησης έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι σκέδασης φωτός και φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) [Stilbs 1995, Nakagawa 1988] .

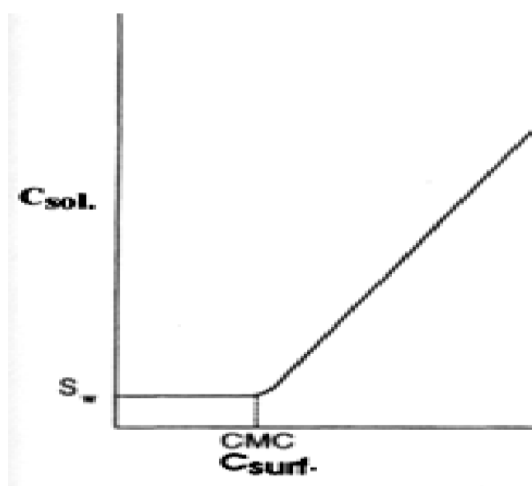
Η πρόσφατη έρευνα έχει επικεντρωθεί στη διαλυτοποίηση πολυαρωματικών υδρογονοανθράκων (PAHs) και ιόντων μετάλλων, όπου περιλαμβάνονται πειράματα για τον καθορισμό του συντελεστή κατανομής ανάμεσα στη φάση των μικκυλίων και στο νερό και του λόγου γραμμομοριακής διαλυτοποίησης (MSR - ο αριθμός των γραμμορίων της διαλυμένης ουσίας η οποία διαλυτοποιείται ανά γραμμομόριο τασιενεργού σε μικκυλιακή μορφή). Η παράμετρος MSR είναι μια αδιάστατη σταθερά ισορροπίας της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσης του μικκυλίου στο νερό.

Ο σκοπός της έρευνας στην περιοχή αυτή αφορά την εκτίμηση της επίδρασης των τασιενεργών στη διαλυτότητα και στη συμπεριφορά κατανομής των ρύπων στα επιφανειακά ύδατα, στα υπόγεια ύδατα και στο έδαφος καθώς και την ικανότητα των τασιενεργών να απομακρύνουν τους ρύπους . Οι Mata - Sandoval et al. 2000, σύγκριναν ραμνολιπίδια (ramnolipids -βιοτασιενεργά) και το

τασιενεργό Triton X - 100 σε σχέση με την επίδραση τους στην διαλυτοποίηση τριών φυτοφαρμάκων (trifluralin, atrazine, coumaphos) ώστε να χρησιμοποιήσουν τα αποτελέσματα σε μελλοντικές μελέτες βιοαποικοδόμησης. Η ίδια ερευνητική ομάδα στην μελέτη βιοαποικοδόμησης των προαναφερθέντων ρύπων διαπίστωσε ότι η χρήση των τασιενεργών δεν εγγυάται ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση παρά μόνο σε ένα περιορισμένο εύρος συγκέντρωσης των τασιενεργών. Οι Lopes et al. 1995, μελέτησαν την κατανομή φυτοφαρμάκων της οικογένειας coumarin ανάμεσα στην υδατική φάση και στα μικύλια ενός ανιοντικού τασιενεργού (δωδεκυλικού σουλφονικού νατρίου) και ενός μη ιοντικού τασιενεργού (λαυρικού πολυαιθοξυλιωμένου (10) αιθέρα (C12E10)), μέσω της μεθόδου ανισοτροπίας φθορισμού (fluorescence anisotropy).

Η γενική καμπύλη διαλυτοποίησης μέσω τασιενεργών δίνεται στο Σχ.6. Η διαλυτότητα της διαλυμένης ουσίας ισούται με την υδατική διαλυτότητα για όλες τις συγκεντρώσεις τασιενεργού κάτω από την ΚΣΜ (κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου - CMC) και αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του τασιενεργού πάνω από την ΚΣΜ.

Μη γραμμικότητα παρατηρείται όταν υπάρχει αλλαγή στον αριθμό συσσωμάτωσης του τασιενεργού στο μικύλιο με την αύξηση της συγκέντρωσης.



Μια διαλυμένη ουσία μειώνει την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης ενός τασιενεργού. Συνεπώς το CMC σε μια καμπύλη διαλυτοποίησης μπορεί να είναι χαμηλότερο από το CMC το οποίο αναφέρεται για το καθαρό τασιενεργό [Mackay 1988].

Σχήμα 6: Φαινόμενη διαλυτότητα

2.7 Προσρόφηση

2.7.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση των τασιενεργών σε στερεές επιφάνειες είναι σημαντική σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, π.χ. διασπορά των στερεών σε υδατικά διαλύματα, απορρυπαντικότητα, διαλυτοποίηση χημικών κ.α. [Holmberg 2003d, Rosen 1989c] .

Η προσρόφηση των τασιενεργών καθορίζεται κυρίως από δύο παράγοντες. Ο πρώτος είναι η αλληλεπίδραση του τασιενεργού με την επιφάνεια και ο δεύτερος είναι η υδροφοβικότητα του τασιενεργού, που προκαλεί το λεγόμενο υδροφοβικό φαινόμενο (hydrophobic effect). Αυτή η ωθούσα δύναμη συνδέεται στενά με τη δομή του τασιενεργού και συνεπώς με τα χαρακτηριστικά διαλυτότητας του τασιενεργού στο νερό. Έχει βρεθεί ότι είναι η κυρίαρχη ωθούσα δύναμη στην προσρόφηση τασιενεργών σε πολλές περιπτώσεις. Ο λόγος είναι ότι στις υδρόφοβες επιφάνειες τα τασιενεργά προσροφώνται γενικώς με το υδρόφοβο τμήμα τους σε επαφή με την επιφάνεια και το αντίστοιχο υδρόφιλο σε επαφή με το διάλυμα. Αυτή η διαμόρφωση προκαλείται αυθόρμητα από την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, η οποία δημιουργεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τασιενεργού και το σχηματισμό μικκυλίων και η οποία απομακρύνει το υδρόφοβο τμήμα από το υδατικό περιβάλλον σε πιο υδρόφοβη περιοχή μέσω της προσρόφησης. Πράγματι, έχει βρεθεί ότι η ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης βρίσκεται πολύ κοντά στην ελεύθερη ενέργεια μικκυλιοποίησης του τασιενεργού [Holmberg 2003d].

Σε πολύ πολικές επιφάνειες, από την άλλη πλευρά, τα τασιενεργά (σε μικρές συγκεντρώσεις) προσροφώνται με την πολική ομάδα σε επαφή με την επιφάνεια λόγω της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην υδρόφιλη ομάδα (κεφαλή) και την επιφάνεια. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, δύο διαφορετικές δομές στην επιφάνεια είναι πιθανές. Εάν υπάρχει ισχυρή έλξη ανάμεσα στην ομάδα κεφαλή του τασιενεργού και την επιφάνεια, σχηματίζεται μονομοριακό στρώμα, όπου οι υδρόφιλες ομάδες είναι σε επαφή με την επιφάνεια και οι υδρόφοβες βρίσκονται σε επαφή με το διάλυμα. Αυτή η δομή προσρόφησης δημιουργεί μια υδρόφοβη επιφάνεια, η οποία με τη σειρά της προσροφά περαιτέρω τασιενεργά με την ίδια διαμόρφωση όπως περιγράφηκε για τις υδρόφοβες

επιφάνειες, π.χ. ένα διμοριακό στρώμα τασιενεργού θα δημιουργηθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει, για παράδειγμα, στην προσρόφηση φορτισμένων τασιενεργών σε αντίθετα φορτισμένες επιφάνειες [Holmberg 2003d].

Εάν όμως η έλξη ανάμεσα στην υδρόφιλη ομάδα του τασιενεργού (κεφαλή) και στην επιφάνεια είναι ενδιάμεσης έντασης, τότε μικύλια ή άλλα συσσωματώματα τασιενεργού θα σχηματισθούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτό συμβαίνει επειδή η έλξη ανάμεσα στα υδρόφοβα υδρογονοανθρακικά τμήματα είναι ισχυρότερη από ό,τι η έλξη ανάμεσα στις κεφαλές του τασιενεργού και την επιφάνεια. Η συσσωμάτωση του τασιενεργού στην επιφάνεια είναι ζήτημα ισορροπίας ανάμεσα στην αλληλεπίδραση της κεφαλής του τασιενεργού με την επιφάνεια και την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα υδρόφοβα τμήματα του τασιενεργού [Holmberg 2003d] .

2.7.2 Μηχανισμοί προσρόφησης

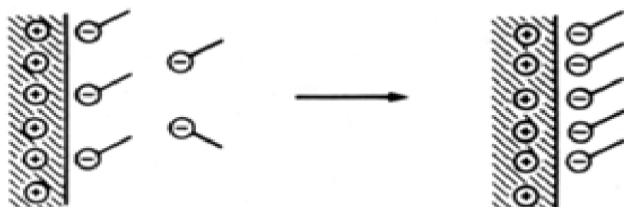
Οι μηχανισμοί προσρόφησης ιοντικών και μη ιοντικών τασιενεργών είναι δυνατόν να ταξινομηθούν ως ακολούθως [Rosen 1989c, Myers 1988e]:

Ιοντοεναλλαγή. Αυτός ο μηχανισμός περιλαμβάνει την αντικατάσταση των περιβαλλόντων ιόντων (counterions) των προσροφημένων από το διάλυμα με όμοια φορτισμένα ιόντα τασιενεργών. (Σχ. 7)



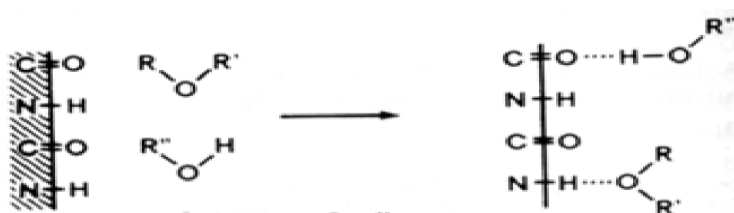
Σχήμα 7: Μηχανισμός ιοντοεναλλαγής

Ζεύξη ιόντων . Η προσρόφηση των ιόντων τασιενεργού μπορεί να λάβει χώρα από το διάλυμα σε αντίθετα φορτισμένα ενεργά κέντρα (Σχ.8)



Σχήμα 8: Μηχανισμός ζεύξης ιόντων

Δεσμός υδρογόνου. Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω δεσμού υδρογόνου ανάμεσα στο υπόστρωμα και το προσροφητικό μέσο (Σχ.9),



Σχήμα 9: Μηχανισμός δεσμού υδρογόνου

Προσρόφηση μέσω της πόλωσης των π ηλεκτρονίων. Προσρόφηση σε στερεά υποστρώματα που είναι αποτέλεσμα των ελκτικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στον αρωματικό πυρήνα του προσροφητικού μέσου και στα θετικά φορτισμένα κέντρα του υποστρώματος.

Προσρόφηση μέσω δυνάμεων διασποράς van der Waals. Η προσρόφηση μέσω αυτού του μηχανισμού γενικά αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους της προσροφούμενης ουσίας. Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να δράσει ως συμπληρωματικός μηχανισμός στους άλλους τύπους της προσρόφησης (Σχ.10).



Σχήμα 10: Μηχανισμός προσρόφησης μέσω δυνάμεων διασποράς

Προσρόφηση μέσω εναλλασσόμενης υδρόφοβης δέσμευσης. Αυτός ο μηχανισμός λαμβάνει χώρα όταν οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις του τασιενεργού γίνονται αρκετά μεγάλες ώστε να επιτρέψουν την προσρόφηση μέσω συσσωμάτωσης των αλυσίδων. Μέσω αυτού του μηχανισμού σε υψηλή κάλυψη της επιφάνειας προσρόφηση από την υγρή φάση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στα ήδη προσροφημένα μόρια τασιενεργού.

2.7.3 Ανάλυση της προσρόφησης των τασιενεργών (Μοντέλα)

Είναι συχνά επιθυμητό να αναλύσουμε την προσρόφηση σε όρους ενός θεωρητικού μοντέλου ώστε να επιτευχθεί μια μοριακή ερμηνεία. Οι παράμετροι από τέτοιες αναλύσεις μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την σύγκριση της συμπεριφοράς της προσρόφησης διαφορετικών τασιενεργών και επίσης να προβλέψουν την προσρόφηση σε νέα συστήματα. Στην ανάλυση της προσρόφησης των τασιενεργών κυριαρχεί η εξίσωση Langmuir. Αυτή η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπό τις ακόλουθες υποθέσεις:

Η επιφάνεια είναι ομοιογενής.

Η προσρόφηση του τασιενεργού είναι μονομοριακή.

Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις τασιενεργού - διαλύτη ή αλληλοεπιδράσεις τασιενεργού - τασιενεργού.

Τα μόρια του τασιενεργού και του διαλύτη έχουν ίσες επιφάνειες διατομής (cross - sectional surfaces).

Οι δύο πρώτες υποθέσεις είναι αρκετά λογικές αλλά όχι οι δύο τελευταίες. Έχει αποδειχθεί όμως, ότι λαμβάνοντας υπ' όψιν και τις αλληλεπιδράσεις και την επιφάνεια διατομής παίρνουμε αποκλίσεις από την εξίσωση Langmuir, οι οποίες αντιστέκονται η μία στην άλλη. Για αυτό έχουμε την καλή προσαρμογή της εξίσωσης Langmuir χωρίς να εκπληρούνται οι απαιτήσεις της [Holmberg 2003d] .

Η μαθηματική μορφή της εξίσωσης Langmuir είναι:

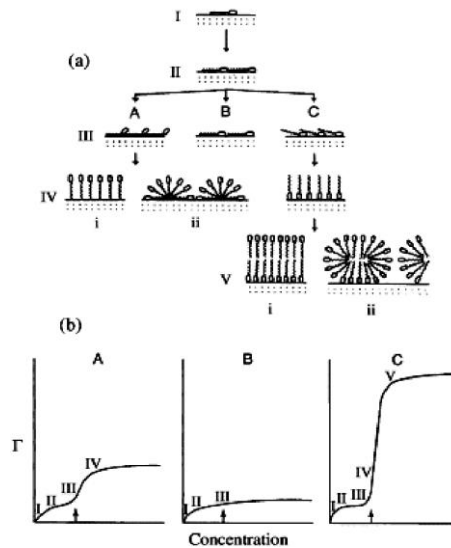
$$C_{ad} = \frac{C_{ad,max} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}}$$

όπου C_{eq} είναι η συγκέντρωση του τασιενεργού στο διάλυμα στην ισορροπία (mmol/l), $C_{ad,max}$, είναι το επίπεδο μέγιστης προσρόφησης (φαινόμενη χωρητικότητα μονομοριακού στρώματος) (mmol/g) και K (l/mmol) είναι η σταθερά Langmuir. Η παράμετρος K συσχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης προσροφούμενης ουσίας - προσροφητικού μέσου (adsorbate - adsorbent interaction free energy) για το σύστημα.

2.7.4 Προσρόφηση μη ιοντικών τασιενεργών

Τα μη ιοντικά τασιενεργά προσροφώνται κυρίως κατά φυσικό τρόπο παρά ηλεκτροστατικά ή χημικά. Όμως, διαφέρουν από πολλά άλλα τασιενεργά στο γεγονός ότι αρκετά μικρές μεταβολές στη συγκέντρωση, θερμοκρασία ή μοριακή δομή του προσροφητικού μέσου μπορεί να έχουν μεγάλη επίδραση στην προσρόφηση. Αυτό οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις προσροφούμενης ουσίας - προσροφούμενης ουσίας (adsorbate - adsorbate interactions), προσροφούμενης ουσίας - διαλύτη (adsorbate - solute) και προσροφούμενης ουσίας - προσροφητικού μέσου, οι οποίες προκαλούν συσσωμάτωση τασιενεργού στο κύριο διάλυμα και οδηγούν σε αλλαγή του προσανατολισμού και της χωροθέτησης στην επιφάνεια. Το Σχ.11(a) παρουσιάζει μια γενική σχηματική πορεία των πιο πιθανών αλλαγών προσανατολισμού οι οποίες λαμβάνουν χώρα κατά την προσρόφηση του μορίου του τασιενεργού από το διάλυμα στη στερεή επιφάνεια. και το Σχ.11b δείχνει τρεις ισόθερμες

προσρόφησης που αντιστοιχούν στις διαφορετικές πορείες προσρόφησης που φαίνονται στο Σχ.11(a) [Somansudaran 1997] .



Σχήμα 11: Πορεία προσρόφησης μορίων μη ιοντικών τασιενεργών

Η προσρόφηση από υδατικό διάλυμα μη ιοντικών τασιενεργών εξαρτάται από την ισορροπία των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις υδρόφοβες δυνάμεις και το πολικό τμήμα του τασιενεργού ανεξάρτητα εάν η επιφάνεια είναι υδρόφοβη ή υδρόφιλη. Αυτή η ισορροπία εκφράζεται από τους *Holmberg et al.* (2000d) με την κρίσιμη παράμετρο χωροθέτησης (*CPP - Critical Packing Parameter*). Η προσρόφηση αυξάνεται καθώς η παράμετρος *CPP* αυξάνεται. Η αύξηση της παραμέτρου *CPP* ενός συστήματος μονής αλυσίδας μη ιοντικού τασιενεργού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- Αύξηση της υδρογονοανθρακικής αλυσίδας του τασιενεργού.
- Αντικατάσταση διακλαδωμένης υδρογονοανθρακικής αλυσίδας τασιενεργού με ευθείας αλυσίδας με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα.
- Μείωση του μήκους της πολυαιθυλενοξειδικής αλυσίδας του τασιενεργού.
- Αύξηση της θερμοκρασίας
- Προσθήκη άλατος (ηλεκτρολύτη).

Περαιτέρω, μείωση της παραμέτρου CPP των μη ιοντικών τασιενεργών μπορεί να επιτευχθεί με τη προσθήκη μη ιοντικού τασιενεργού στο σύστημα.

Η έρευνα της προσρόφησης των μη ιοντικών τασιενεργών σε στερεά αφορά κυρίως υδατικά διαλύματα. Έμφαση έχει δοθεί στην έρευνα της μεταβολής των τεχνικών και χημικών χαρακτηριστικών του στερεού προσροφητικού μέσου. Ως τυπικά μη ιοντικά τασιενεργά στις περισσότερες έρευνες έχουν χρησιμοποιηθεί οι πολυοξαιθυλενικές αλκοόλες, $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_xH$ και οι πολυοξαιθυλενικές αλκυλοφαινόλες, $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_xH$. Η προσρόφηση των πολυοξαιθυλιωμένων αλκυλοφαινόλων διαφέρει από αυτή των πολυοξαιθυλιωμένων αλκοολών. Στην πρώτη περίπτωση των αλκυλοφαινόλων, ο αρωματικός δακτύλιος εξασκεί συγκεκριμένες δυνάμεις αλληλεπίδρασης ιδιαίτερα με τα υδρόφοβα στερεά. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι συνήθως του τύπου Langmuir και το ύψος του πλατώ των ισοθέμων μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των ομάδων αιθυλενοξειδίου [von Rubinski 1988].

Προσρόφηση από υδατικά διαλύματα σε προσροφητικά μέσα με ισχυρά φορτισμένα κέντρα

Τα μη ιοντικά τασιενεργά πολυαιθυλενοξειδικού τύπου μπορεί να προσροφηθούν σε επιφάνειες πυριτίου μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των επιφανειακών ομάδων SiOH και του οξυγόνου των οξαιθυλενικών ομάδων. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι του τύπου Langmuir με την ικανότητα και αποτελεσματικότητα της προσρόφησης να μειώνονται με την αύξηση του αριθμού των ομάδων αιθυλενοξειδίου. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη μεγαλύτερη επιφάνεια που καταλαμβάνει το μόριο του τασιενεργού στη διεπιφάνεια καθώς το μήκος της πολυαιθυλενοξειδικής αλυσίδας αυξάνεται. Σε χαμηλή κάλυψη, το μόριο του τασιενεργού μπορεί να είναι παράλληλο προς την επιφάνεια ενώ σε μεγαλύτερο βαθμό κάλυψης, η υδρόφοβη ομάδα μπορεί να αντικατασταθεί από την υδρόφιλη ομάδα και λόγω των οριζόντιων αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις γειτονικές υδρόφοβες ομάδες να σχηματισθούν ημιμικύλια (hemimicelles or admicelles). Η μέγιστη προσρόφηση, η οποία συμβαίνει κοντά στη κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου αποδίδεται σε σχηματισμό μονομοριακού και διμοριακού στρώματος. Η μεταβολή του pH μπορεί να επηρεάσει τα μη ιοντικά τασιενεργά, ιδίως αυτά που περιέχουν πολυοξαιθυλενικές αλυσίδες, διότι οι αιθερικοί δεσμοί σε αυτές τις αλυσίδες μπορεί να πρωτονιωθούν σε όξινο pH, δίνοντας θετικά φορτισμένες ομάδες οι οποίες μπορεί να προσροφηθούν σε αρνητικά φορτισμένα υποστρώματα. Αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης μη ιοντικών τασιενεργών που περιέχουν πολυοξαιθυλενικές αλυσίδες στην υδρόφιλη ομάδα. Αυτό εξηγείται με τη μειωμένη υδρόφιλη αλληλεπίδραση (αφυδάτωση των πολυοξαιθυλενικών ομάδων) καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται [Myers 1988e, Rosen 1989b]. .

Προσρόφηση από υδατικά διαλύματα σε μη πολικές υδρόφοβες επιφάνειες

Τα μη ιοντικά τασιενεργά εμφανίζονται να προσροφώνται πιο αποτελεσματικά σε υδρόφοβες παρά σε υδρόφιλες επιφάνειες. Μια αύξηση στο μήκος της πολυαιθυλενοξειδικής αλυσίδας μειώνει την προσρόφηση. Αύξηση του μήκους της υδρόφοβης ομάδας, όμως, φαίνεται να έχει θετική επίδραση στην αποδοτικότητα της προσρόφησης [Myers 1988e, Rosen 1989c] .

Προσρόφηση από υδατικά διαλύματα σε πολικά προσροφητικά μέσα χωρίς ισχυρές φορτισμένες θέσεις

Η προσρόφηση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε υποστρώματα όπως βαμβάκι, πολυεστέρες και πολυαμίδια σε ουδέτερο διάλυμα είναι κυρίως ένας συνδυασμός δεσμών υδρογόνου και δυνάμεων διασποράς. Οι ισόθερμες προσρόφησης για τα μη ιοντικά πολυοξαιθυλενικά τασιενεργά από υδατικό διάλυμα σε ίνες πολυεστέρα είναι του τύπου Langmuir, όπου οι επιφάνειες που καταλαμβάνουν τα μόρια του τασιενεργού πλησιάζουν αυτές της διεπιφάνειας νερού - αέρα. Όταν το υπόστρωμα δεν δύναται να δώσει υδρογόνο για το σχηματισμό δεσμού με την προσροφητική ουσία (πολυεστέρες, πολυακρυλονιτρίλιο), η προσρόφηση συχνά λαμβάνει χώρα μέσω δυνάμεων διασποράς και ο χαρακτήρας της θα είναι όμοιος με αυτόν σε μη πολικές υδρόφοβες επιφάνειες [Myers 1988e, Rosen 1989c]. .

3 Μέθοδοι διαχωρισμού διαλυμάτων

3.1 Γενικά

Οι συχνότερα εφαρμοζόμενες μέθοδοι είναι:

Εκχύλιση

Εκχύλιση ονομάζεται η μεταφορά μιας ουσίας από μια φάση στην οποία βρίσκεται με τη μορφή διαλύματος ή αιωρήματος σε μια άλλη υγρή φάση που δεν διαλύεται με την πρώτη φάση με τη χρησιμοποίηση μη αναμίξιμου διαλύτη. Η μεταφορά αυτή είναι δυνατή επειδή η ουσία κατανέμεται στις δύο φάσεις με ορισμένη αναλογία. Η εκχύλιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό μίγματος υγρών ή στερεών ουσιών.

Διήθηση

Ονομάζεται η μέθοδος με την οποία απομονώνονται στερεά σωματίδια που περιέχονται σε ένα υγρό μίγμα.

Με τη μέθοδο αυτή το μείγμα διοχετεύεται από ένα φίλτρο (διηθητήρα). Το φίλτρο είναι υλικό που φέρει πολύ μικρές οπές. Έτσι το υγρό μείγμα περνάει από τις οπές αυτές οι οποίες όμως κατακρατούν τα στερεά σωματίδια που θα πρέπει το μέγεθός τους να είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των οπών.

Το απομονωμένο πλέον υγρό που έχει διέλθει από αυτό το φίλτρο ονομάζεται διήθημα. Το στερεό κατάλοιπο που έχει συγκρατήσει το φίλτρο ονομάζεται ίζημα.

Εξάτμιση

Η εξάτμιση χρησιμοποιείται σε υγρά διαλύματα ομογενή ή ετερογενή. Κατά την εξάτμιση ο διαλύτης εξατμίζεται (με βρασμό ή χωρίς) και παραμένει η στερεή ουσία ή υγρή.

Απόχυση

Απόχυση ονομάζεται ο διαχωρισμός υγρού από στερεό σε ετερογενές μείγμα χωρίς φίλτρο. Η απόχυση, ως μέθοδος διαχωρισμού στερεού – υγρού, εφαρμόζεται όταν το ίζημα αποτελείται από ευμεγέθεις κρυστάλλους, οι οποίοι αποτίθενται ταχέως πάνω στον πυθμένα του δοχείου.

Απόσταξη

Η απόσταξη είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία για το διαχωρισμό μιγμάτων υγρής ή αέριας μορφής που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες συνιστώσες, με την πρόσθεση ή την αφαίρεση θερμότητας. Βασίζεται στο γεγονός ότι κάθε συνιστώσα του μίγματος έχει διαφορετικό σημείο βρασμού. Επομένως, κατά το βρασμό, ο ατμός του μίγματος θα είναι πλουσιότερος στα συστατικά που έχουν χαμηλότερο σημείο βρασμού.

Αν στη συνέχεια ψύξουμε και συμπυκνώσουμε τον ατμό αυτό δημιουργούμε συμπύκνωμα που θα περιέχει τα πιο πτητικά συστατικά, ενώ το υπόλοιπο μίγμα θα περιέχει συστατικά μικρότερης πτητικότητας. Έχουμε επιτύχει δηλαδή την παραγωγή υγρού προϊόντος με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε συγκεκριμένα συστατικά. Επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία στο παραγόμενο προϊόν μπορούμε να βελτιώσουμε την καθαρότητα του τελικού προϊόντος σε κάποια συνιστώσα.

Φυγοκέντρωση

Φυγοκέντρωση είναι ο τρόπος διαχωρισμού των γαλακτωμάτων. Περιστρέφουμε το μίγμα με μεγάλη ταχύτητα οπότε τα συστατικά ανάλογα την πυκνότητα τους, με την επίδραση της κεντρομόλου δυνάμεως διαχωρίζονται σε "στρώματα" (τα πιο πυκνά στο κάτω κάτω μέρος και τα πιο αραιά πάνω).

3.2 Διαχωρισμοί μέσω μεμβρανών

Μεγάλη ποικιλία μεμβρανών εφαρμόζεται σε διηθήσεις. Ως διήθηση (filtration) καλείται ο διαχωρισμός δύο ή περισσότερων συστατικών από ένα ρευστό, ο οποίος βασίζεται πρωταρχικά στη διαφορά μεγέθους. Στη συμβατική της χρήση, η διήθηση αναφέρεται στο διαχωρισμό μη αναμίξιμων στερεών σωματιδίων με υγρά ή αέρια ρεύματα διεργασίας. Η διήθηση μέσω μεμβρανών επεκτείνει αυτή την εφαρμογή, ώστε να περιλαμβάνει το διαχωρισμό διαλυμένων ουσιών από υγρά ρεύματα και τον διαχωρισμό μιγμάτων αερίων.

3.2.1 Ορισμός της Μεμβράνης

Ο πρωταρχικός ρόλος μιας μεμβράνης είναι να ενεργεί ως ένα εκλεκτικό φράγμα (selective barrier). Επιτρέπει το πέρασμα ορισμένων συστατικών και συγκρατεί άλλα συστατικά ενός μίγματος. Κατά συνεκδοχή το διερχόμενο ρεύμα ή η συγκρατούμενη φάση εμπλουτίζεται σε ένα ή περισσότερα συστατικά. Στην ευρύτερη έννοια της η μεμβράνη θα μπορούσε να οριστεί ως μια «περιοχή ασυνέχειας παρεμβαλλόμενη ανάμεσα σε δύο φάσεις» ή ως «μια διακριτή, λεπτή, διεπιφάνεια η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της. Αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη στη σύνθεση και στη δομή, ή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι χημικώς ή φυσικώς ετερογενής, δηλαδή να περιέχει πόρους πεπερασμένων διαστάσεων ή να αποτελείται από κάποια μορφή στρωματοποιημένης δομής» .

Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της μεμβράνης, ή στην μεμβράνη την ίδια, όπου οι μοριακές αλληλεπιδράσεις ανταγωνίζονται ή μία την άλλη. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε τι συμβαίνει πλησίον της μεμβράνης και μέσα σε αυτή. Ο αντίστοιχος μηχανισμός περάσματος είναι το κλειδί. Για τη βελτίωση της ικανότητας διαχωρισμού, δύο παράγοντες πρέπει να εξετασθούν πλήρως. Ο ένας παράγοντας είναι η εκλεκτικότητα και ο άλλος είναι η ολική ροή για μια δοσμένη μεμβράνη. Και οι δύο αυτοί παράγοντες μπορεί να μελετηθούν μόνο όταν είναι γνωστός ο μηχανισμός μεταφοράς δια μέσου της μεμβράνης.

3.2.2 Ταξινόμηση Μεμβρανών

Από τους ανωτέρω ορισμούς προκύπτει ότι η μεμβράνη μπορεί να είναι αέρια, υγρή, ή στερεή ή συνδυασμός αυτών. Μια ταξινόμηση των μεμβρανών είναι δυνατόν να γίνει σύμφωνα με το υλικό κατασκευής και σύμφωνα με τη δομή τους.

- Σύμφωνα με το υλικό κατασκευής

-Πολυμερικές Αφορούν μεγάλο αριθμό διαθέσιμων πολυμερών με κυρίαρχες τις μεμβράνες πολυσουλφόνης, τις πολυαμιδικές μεμβράνες, οξικής κυτταρίνης και τις μεμβράνες από ελαστικά σιλικόνης (silicon rubbers).

-Μεμβράνες από τροποποιημένα φυσικά προϊόντα βασισμένα στη κυτταρίνη.

-Κεραμεικές και μεταλλικές μεμβράνες

- Σύμφωνα με τη δομή τους

Δύο τύποι δομών διακρίνονται για τις στερεές μεμβράνες_: **Συμμετρικές και ασύμμετρες μεμβράνες**

- Οι συμμετρικές μεμβράνες διακρίνονται σε αυτές με περίπου κυλινδρικούς πόρους, πορώδεις (porous) και μη πορώδεις (non - porous)
- Οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μη ομοιόμορφη δομή αποτελούμενη από ένα ενεργό άνω στρώμα (active top layer or skin) υποστηριζόμενο από ένα πορώδες υπόστρωμα (porous sublayer).

3.2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Μεμβρανών

Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται με τη χρησιμοποίηση φυσικών ή χημικών μεθόδων και ανάλογα με την περίπτωση λαμβάνονται μη πορώδεις μεμβράνες (μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως, $d < 2 \text{ nm}$) ή πορώδεις μεμβράνες (π.χ. έως και $d = 200 \text{ }\mu\text{m}$).

I. Φυσικές

Η μεμβράνη παρασκευάζεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς ή και από μια εύπλαστη πολυμερή μάζα, χωρίς τη συμμετοχή κάποιας χημικής αντίδρασης. Η τελική επιθυμητή μορφή της μεμβράνης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κατάλληλου ακροστομίου μέσα από το οποίο συμπιέζεται το αρχικό διάλυμα ή το τήγμα.

Υλικά

Πολυμερή:

Εφαρμόζονται σε πολυμερή υλικά για παραγωγή μεμβρανών:

Οξικής κυτταρίνης, πολυαμίδιου, πολυσουλφόνης, νιτροκυτταρίνης, πολυπροπυλενίου, πολυαμίδιου

Διεργασία Αντιστροφής φάσης(Phase Inversion Process : Αναφέρεται στην παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών που προκύπτουν από το αρχικό διάλυμα πολυμερούς οι οποίες οφείλουν το πορώδες τους στην ακινητοποίηση (immobilization) του gel πολυμερούς πριν από τη πλήρη εξάτμιση ή απομάκρυνση (depletion) του διαλύτη. Υπάρχουν οι ακόλουθες παραλλαγές:

-Εξάτμιση διαλύτη (Solvent evaporation)

-Μεταβολή θερμοκρασίας(Temperature change)

-Προσθήκη μέσου κατακρήμνισης (Precipitant addition)

-Διαμόρφωση σε ειδικό καλούπι και τήξη κοκκωδών κόνεων

(Molding and sintering of fine -grain powders)

II. Χημικές

- Επιλεκτική εναπόθεση ενός μονομερούς πάνω σ' ένα κατάλληλο υπόστρωμα και ο εν συνεχεία πολυμερισμός μέσω της κατάλληλης χημικής αντίδρασης.

Πολυμερισμός από την αέρια φάση πάνω σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα.

Η επίστρωση ορισμένων πρωτοπολυμερών (prepolymers) πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και εν συνεχεία ακτινοβολήση (irradiation)

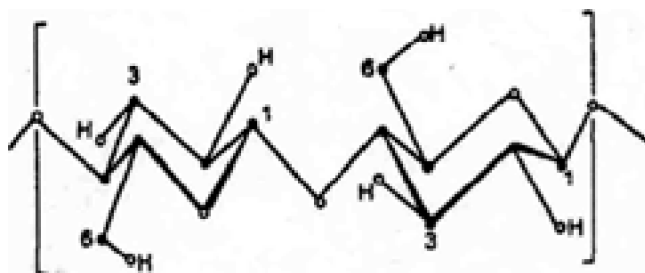
Οι ιδιότητες μίας μεμβράνης μπορούν — είτε αμέσως μετά την παρασκευή της είτε και μετά από παρατεταμένη χρήση — να βελτιωθούν με κατάλληλη επεξεργασία. Αναφέρουμε εδώ επιγραμματικά, τη θερμική επεξεργασία για τη σταθεροποίηση της μεμβράνης, την αποσυμπίεση της μεμβράνης ή την κατάλληλη μηχανική διάνοιξη των πόρων της (πρακτικές που θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως φυσικές μέθοδοι επεξεργασίας) αλλά και τη χημική επανεπεξεργασία της μεμβράνης, με σκοπό την εισαγωγή π. χ. ενεργών ομάδων στο σώμα του πολυμερούς.

3.2.4 Είδη Πολυμερικών Μεμβρανών

Παρ'ότι για την παρασκευή των μεμβρανών έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερα από 130 υλικά ως πρώτες ύλες, λίγα έχουν επιτύχει εμπορικά και ακόμα λιγότερα έχουν εγκριθεί από το νόμο για χρήση τους στους τομείς των τροφίμων και των φαρμάκων. Κάποια από τα υλικά που χρησιμοποιούνται συχνά για την παρασκευή μεμβρανών, είναι τα πολυμερή κυτταρίνη (cellulose), πολυσουλφόνες (polysulfone), από τα οποία έχουν παρασκευαστεί οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Οξική κυτταρίνη

Η αρχική πρώτη ύλη, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι η κυτταρίνη η οποία είναι ένα πολυμερές από β-1,4 συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης (Σχ. 11). Η κυτταρίνη και τα παράγωγα της είναι, γενικά, ευθύγραμμα και άκαμπτα μόρια, σε σχήμα ράβδου και αυτές οι ιδιότητες θεωρούνται σημαντικές στις εφαρμογές της υπερδιήθησης. Κύρια πηγή της κυτταρίνης είναι ο πολτός των ξύλων ή τριχίδια βαμβακόσπορου (cotton linters), εάν και υπήρξε ενδιαφέρον για μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, η οποία είναι χημικά τροποποιημένος χαρτοπολτός.



Σχήμα 11: Δομή κυτταρίνης

Η οξική κυτταρίνη (CA) παραλαμβάνεται από την κυτταρίνη με ακετυλίωση (αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, οξικό οξύ και θειικό οξύ). Μία ακόμα σημαντική φυσική ιδιότητα της κυτταρίνης είναι ο βαθμός πολυμερισμού της που είναι 100-200, δηλαδή μοριακό βάρος περίπου 25000-80000.

Τα πλεονεκτήματα της οξικής κυτταρίνης και των παραγώγων της ως υλικά μεμβρανών συνοψίζονται παρακάτω:

- Υδροφιλικότητα η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στην ελαχιστοποίηση του «στομώματος» των μεμβρανών
- Υψηλές τιμές ροής για μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων
- Σχετικά εύκολη παρασκευή
- Χαμηλό κόστος

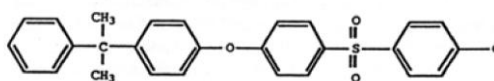
-Τα μειονεκτήματα των μεμβρανών από οξική κυτταρίνη, αναφέρονται ενδεικτικά παρακάτω:

- Περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος: η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης είναι 30°C που είναι μειονέκτημα από την πλευρά της ροής (η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει τη ροή) και της υγιεινής, αφού η χαμηλή θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας ευνοεί την ανάπτυξη μικροβίων
- Περιορισμένο εύρος pH: η επιτρεπόμενη περιοχή είναι 2-8 (συνήθως 3-6)
- Χαμηλή ανθεκτικότητα στο χλώριο
- Υψηλή βιοαποικοδομησιμότητα κατά τη χρήση [Cheryan 1998b, Merry 1996]. .

Πολυσουλφόνες (PS)

Οι πολυσουλφόνες χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη στη δομή τους επαναλαμβανόμενων μονάδων διφαινυλο-σουλφονών (diphenylene sulfone). Η ομάδα —SO₂ είναι αρκετά σταθερή και κάθε ένα από τα μόρια του οξυγόνου διαθέτει δύο ζεύγη αδέσμευτων ηλεκτρονίων. Οι επαναλαμβανόμενοι δακτύλιοι φαινυλίου προσδίδουν στο μόριο υψηλό βαθμό ακινησίας, ακαμψίας και αντοχής. Τέλος, οι ομάδες φαινυλο-σουλφονών (phenyl sulfone) διαθέτουν υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα (Σχ. 12).

Οι πολυσουλφόνες χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως υλικά των μεμβρανών υπερδιήθησης.



Σχήμα 12: Δομή πολυσουλφόνης

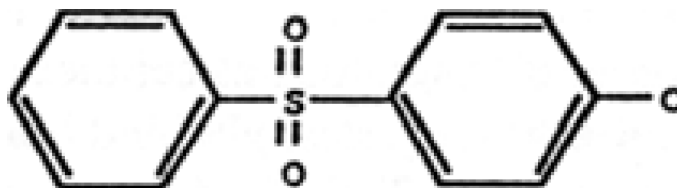
-Τα κυριότερα πλεονεκτήματα τους αναφέρονται παρακάτω:

- Ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή: τυπικά ως ανώτατο όριο θερμοκρασίας θεωρούνται οι 75°C, αν και πολλοί κατασκευαστές υποστηρίζουν ότι οι μεμβράνες πολυσουλφόνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι 125 C.
- Ευρεία περιοχή του pH: οι PS μεμβράνες μπορούν να βρίσκονται συνεχώς εκτεθειμένες σε pH 1-13
- Αρκετά καλή αντοχή στο χλώριο
- Εύκολη κατασκευή
- Καλή χημική αντοχή στους αλειφατικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, στις αλκοόλες και στα οξέα

Μειονεκτήματα των πολυσουλφονών θεωρούνται τα χαμηλά όρια πίεσης και η υδροφοβικότητα, που δημιουργεί την τάση για αλληλεπίδραση με άλλες ουσίες. [Cheryan 1998b, Merry 1996]

Πολυαιθεροσουλφόνη

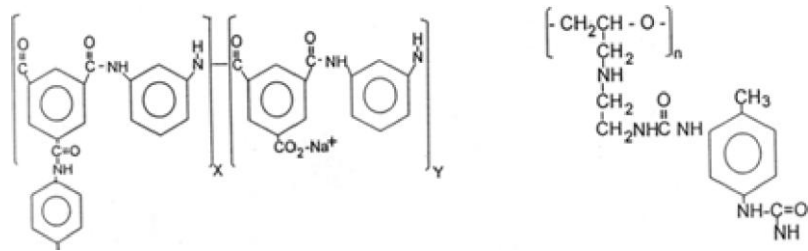
Αυτό το υλικό έχει ίδια χημική δομή και θερμικούς περιορισμούς με την πολυσουλφόνη. Επίσης υπάρχουν διαθέσιμες μεμβράνες με το ίδιο εύρος ελάχιστου μοριακού βάρους συγκράτησης (Molecular Weight Cut Off). Όμως, η απόδοση των μεμβρανών αυτού του τύπου μπορεί να διαφέρει σημαντικά όταν οι μεμβράνες έρχονται σε επαφή με υγρά διεργασιών. [Cheryan 1998b, Merry 1996]



Σχήμα 13: Δομή πολυαιθεροσουλφόνης

Πολυαμιδικές μεμβράνες

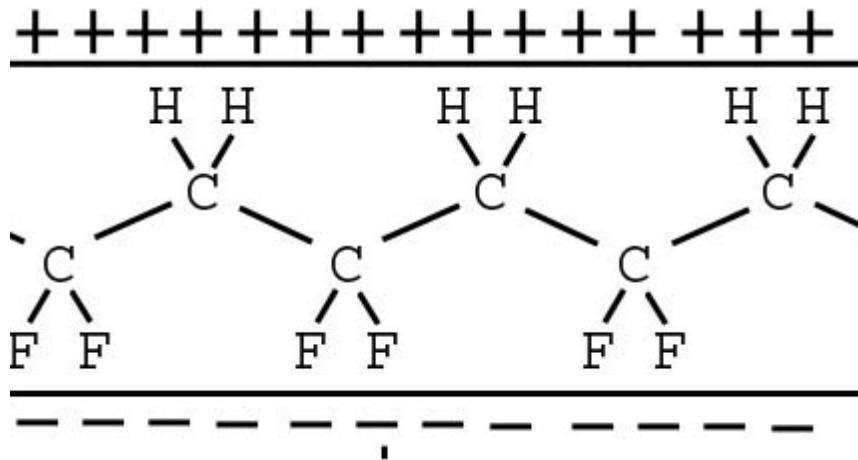
Η τάξη αυτών των υλικών χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ενός αμιδικού δεσμού στη δομή τους (-CONH-) Τυπικές δομές κάποιων πολυαμιδικών μεμβρανών δίνονται στο Σχ.14. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες δεν παρουσιάζουν κάποια από τα συσχετιζόμενα προβλήματα με τις μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, π.χ η αντοχή στο pH είναι μεγαλύτερη. Όμως δεν είναι τόσο ανθεκτικές στο χλώριο και παρουσιάζουν τάση στομώματος. [Cheryan 1998b, Merry 1996]



Σχήμα 14: Τυπικές δομές πολυαμιδικών μεμβρανών

Πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF)

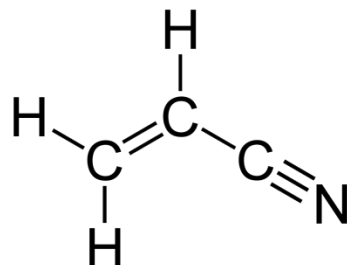
Αυτό το υλικό είναι μια δημοφιλής επιλογή για τις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης. Προσφέρει όμοια όρια pH και θερμοκρασίας με την πολυσουλφόνη, αλλά έχει υψηλότερη αντοχή στους οξειδωτικούς παράγοντες όπως το χλώριο. Είναι διαθέσιμο ως ανισότροπη μεμβράνη. [Cheryan 1998b, Merry 1996]



Σχήμα 15: Δομή μεμβράνης πολυβινυλοδεκεδιφθοριδίου.

Πολυακρυλονιτρίλιο

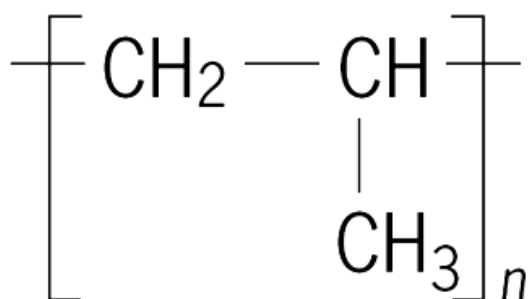
Οι μεμβράνες, οι οποίες είναι κατασκευασμένες από αυτό το υλικό είτε μόνο του είτε ως συμπολυμερές, θεωρούνται συχνά ότι είναι υδρόφιλες και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες σε σχέση με άλλες μεμβράνες. [Cheryan 1998b, Merry 1996]



Σχήμα 16: Δομή πολυακρυλονιτριλίου.

Πολυπροπυλένιο

Οι μεμβράνες προπυλενίου μπορεί να παρασκευαστούν μέσω της διεργασίας θερμικής αντιστροφής και μέσω τήξης -εκβολής και τανυσμού. Βρίσκονται κυρίως σε μορφή κοίλων ινών. Είναι υδρόφοβες, σχετικά αδρανείς και μπορούν να αντέξουν σε ηπίως υψηλές θερμοκρασίες. [Cheryan 1998b, Merry 1996]



Σχήμα 17: Δομή προπυλενίου

Αναγεννημένη κυτταρίνη

Οι μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης είναι πολύ υδρόφιλες και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες μη δέσμευσης πρωτεϊνών. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κοινούς διαλύτες όπως 70 % βουτανόλη και 70 % αιθανόλη και μπορεί να αντέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι 75⁰C .
[Cheryan 1998b, Merry 1996]



Σχήμα 18: Δομή αναγεννημένης κυτταρίνης

Άλλα πολυμερικά υλικά

Ο ανωτέρω κατάλογος δεν καλύπτει όλα τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των μεμβρανών. Πράγματι, συνεχώς νέα πολυμερή και πρόσθετα χρησιμοποιούνται στην αγορά, και σε ορισμένες περιπτώσεις οι κατασκευαστές αρνούνται την κοινοποίηση πληροφοριών. [Cheryan 1998b, Merry 1996]

3.2.5 Ο Χαρακτηρισμός των Μεμβρανών και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Η υπερδιήθηση είναι μια καθιερωμένη τεχνική διαχωρισμού με εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της βιομηχανίας. Ο αριθμός των κατασκευαστών μεμβρανών είναι σημαντικός και μεγάλη ποικιλία μεμβρανών είναι διαθέσιμη στην αγορά. Εντατική προσπάθεια έχει καταβληθεί και συνεχίζει να καταβάλλεται, προς την ανάπτυξη μεθόδων χαρακτηρισμού. Η ανάγκη χαρακτηρισμού αφορά:

- την κατά το δυνατόν αντικειμενική περιγραφή των τεχνικών χαρακτηριστικών της μεμβράνης και τη συμπεριφορά της ώστε να διευκολυνθεί η επιλογή σε δεδομένο περιβάλλον.
- την ικανότητα συλλογής πληροφοριών για τις επιδράσεις από την αλλαγή μιας παραμέτρου κατά τη διάρκεια παρασκευής μιας μεμβράνης
- την ανάπτυξη ελέγχου ποιότητας.
- την κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για καλύτερα αποτελέσματα κατά τις διεργασίες μεμβρανών, δεν είναι σημαντικό μόνο να γνωρίζει κανείς χαρακτηριστικά για τη μεμβράνη αλλά επίσης και για το υγρό που χρησιμοποιείται στη διεργασία. Όχι μόνο το μοριακό βάρος αλλά και το σχήμα του μορίου καθώς επίσης και ιδιότητες χημικής συγγένειας και ηλεκτρικές ιδιότητες πρέπει να λαμβάνονται υπ'όψη.

Οι εμπορικές μεμβράνες διατίθενται με μερικά τεχνικά στοιχεία, όπως η επιτρεπόμενη κλίμακα λειτουργίας pH, θερμοκρασίας και πίεσης, η ροή του καθαρού νερού για μια νέα μεμβράνη και η ονομαστική τιμή του ελάχιστου ορίου αποκοπής (Molecular weight cut-off).

Ωστόσο, οι ιδιότητες της επιφάνειας (surface properties) όπως η κατανομή του μεγέθους πόρων (pore size distribution), το πορώδες (porosity), το ηλεκτρικό φορτίο (net charge) και τυχόν χημικές τροποποιήσεις του βασικού υλικού των μεμβρανών δεν δίνονται από τον κατασκευαστή.

Η έρευνα στον χαρακτηρισμό των μεμβρανών παραδοσιακά περιλαμβάνει δύο βασικές κατηγορίες παραμέτρων, οι οποίες είτε περιγράφουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών είτε αποτελούν δείκτες της αποδοτικότητας τους. Οι παράμετροι αυτοί δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Παράμετροι μορφολογίας και απόδοσης των μεμβρανών.

Παράμετροι μορφολογίας	Παράμετροι απόδοσης
Μέγεθος πόρων και κατανομή	Ροή καθαρού νερού
Σχήμα πόρων	Συγκράτηση διαλυμένης ουσίας
Δαιδαλώδες (tortuosity)	Ειδική συγγένεια (για προσρόφηση)
Επιφανειακό πορώδες	Υδροφοβικότητα
Πάχος άνω στρώματος	Πυκνότητα φορτίου
Τραχύτητα της επιφάνειας	

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται πειραματικά στα εξής:

εκτίμηση του μεγέθους πόρων και κατανομής αυτών

εκτίμηση των χαρακτηριστικών διαχωρισμού χρησιμοποιώντας ουσίες -πρότυπα (model substances).

Από την πειραματικώς εκτιμώμενη κατανομή μεγέθους πόρων δεδομένα συντελεστών συγκράτησης μπορεί να εξαχθούν και αντιστρόφως, αλλά και στις δύο περιπτώσεις είναι απαραίτητο να υιοθετηθούν μαθηματικές εξισώσεις για τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας στη μεμβράνη. Πολλές από αυτές τις εξισώσεις βασίζονται σε υποθέσεις οι οποίες δεν είναι απόλυτα ακριβείς.

Οι τεχνικές για τον προσδιορισμό των παραμέτρων μορφολογίας (M) και απόδοσης (A) των μεμβρανών που αναφέρθηκαν παραπάνω φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 3

Πίνακας 3: Μέθοδοι και παράμετροι χαρακτηρισμού των μεμβρανών.

Μέθοδος	Παράμετρος	Σχόλια	M/A
Προσρόφηση – Εκρόφιση Αερίου (Gas adsorption – desorption)	Μέγεθος /κατανομή πόρων	Ξηρά δείγματα	M
Μικροσκοπία ηλεκτρονίων (Electron microscopy, SEM,TEM)	Πάχος άνω στρώματος Επιφανειακό πορώδες Μέγεθος /κατανομή πόρων	Ανάλυση επιφανείας	M
Μετρήσεις ροής (Flux Measurements)	Ποιοτική ανάλυση δομής Υδραυλική ακτίνα πόρου «Ροή καθαρού νερού»		A
Συντελεστής Συγκράτησης (Rejection coefficient)	Τιμή cut - off	Πειράματα υπερδιήθησης	A
Εκλεκτική διέλευση (Selective permeation)			
Μέθοδος σημείου φυσαλίδας (Bubble point method)	Κατανομή πόρων	Ενεργοί πόροι	A/M
Μέθοδος μετατόπισης υγρού (Liquid – displacement porometry)			
Ποροσιμετρία υδραργύρου (Mercury porosimetry)	Κατανομή πόρων	Ξηρά δείγματα, μέτρηση της εισόδου του πόρου	M
Θερμο –ποροσιμετρία (Thermoporometry)	Κατανομή μεγέθους πόρων Σχήμα πόρου	Διαβρεγμένα δείγματα	M
Permporometry	Κατανομή μεγέθους πόρων	Ενεργοί πόροι	A/M

Η προσρόφηση και το στόμωμα των μεμβρανών είναι δύο από τα πιο επίμονα φαινόμενα τα οποία προκαλούν τη μείωση της ροής. Τα φαινόμενα προσρόφησης μπορεί να γίνουν κατανοητά από τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης (και επιφάνεια πόρου). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι υδρόφοβες ή να προέρχονται από μια συγκεκριμένη συγγένεια ή να αφορούν μια πληθώρα μηχανισμών, π.χ. όταν η διαλυμένη ουσία και το τοίχωμα της μεμβράνης είναι φορτισμένα. Συνεπώς, επειδή η προσρόφηση μπορεί να επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία διαχωρισμού η ειδική συγγένεια μπορεί να θεωρηθεί σαν μια παράμετρος σχετική με την απόδοση μιας μεμβράνης. Από την άλλη μεριά η υδροφοβικότητα και η πυκνότητα φορτίου συνδέονται άμεσα με τις αλληλεπιδράσεις και είναι χαρακτηριστικές παράμετροι του υλικού της μεμβράνης. Βεβαίως η συνολική επίδραση τους εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας της μεμβράνης. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη διερεύνηση της ειδικής συγγένειας περιλαμβάνει μέτρηση της προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας στην μεμβράνη. Πιο θεμελιώδεις προσεγγίσεις παρά τις δυσκολίες στην εφαρμογή και στην ερμηνεία προσφέρουν νεότερες τεχνικές όπως ESR (Electron Spin Resonance), AFM (Atomic Force Microscopy), RS (Raman Spectroscopy), NMR (Nuclear Magnetic Resonance), Neutron Scattering Technique.

Η υδροφοβικότητα θεωρείται να είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για το στόμωμα (fouling) των μεμβρανών και αναμένεται ότι η περισσότερο υδρόφοβη μεμβράνη θα παρουσιάζει ένα μεγαλύτερο βαθμό στομώματος. Οι μετρήσεις της γωνίας επαφής (contact angle measurements) και του δυναμικού ζήτα (ζ) στην επιφάνεια της μεμβράνης, το οποίο συσχετίζεται με το επιφανειακό φορτίο των πόρων μπορούν να εκφράσουν την υδροφοβικότητα με έναν ποσοτικοποιημένο τρόπο. Παρόλ' αυτά, τόσο οι μετρήσεις του δυναμικού ζήτα όσο και της γωνίας επαφής λόγω της ανομοιογένειας (τραχύτητα επιφάνειας και παρουσία πόρων) των μεμβρανών και των εγγενών δυσχερειών των μεθόδων δεν είναι επαρκείς για τον απόλυτο χαρακτηρισμό των μεμβρανών και δεν δύνανται να ερμηνεύσουν πάντοτε τις διαφοροποιήσεις ως προς την υδροφοβικότητα που παρουσιάζουν οι μεμβράνες με την ίδια δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά.

Συμβολή στην εκτίμηση της υδροφοβικότητας προσφέρει η μέθοδος της χρήσης διαφόρων τύπων επιφανειακά ενεργών ουσιών, οι οποίες διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος και την υδροφιλικότητα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση μη ιοντικών τασιενεργών όπου αποκλείονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και είναι δυνατή η προσέγγιση άλλων τύπων αλληλεπιδράσεων όπως υδρόφιλες/υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον αυτή η προσέγγιση συμβάλλει στον χαρακτηρισμό των μεμβρανών όσον αφορά τη συνδυασμένη μελέτη συγκράτησης και στομώματος (fouling) (Πίνακας 4), καθώς αυτά τα μόρια παρουσιάζουν διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης, στομώματος και πόλωσης συγκέντρωσης.

Πίνακας 4: Διαλυμένες ουσίες για συνδυασμένες μελέτες συγκράτησης και στομώματος.

Μοριακό βάρος	Αμφιπολικές	Μονοπολικές
Χαμηλό	Τασιενεργά	Παράγωγα σακχάρου
		Χαμηλού μοριακού βάρους αιθέρες
Υψηλό	Πρωτεΐνες	Υδατάνθρακες
		Πολυαιθέρες

Είναι προφανές ότι η πληρέστερη μελέτη χαρακτηρισμού των μεμβρανών πραγματοποιείται με την συνδυασμένη χρήση των ανεφερθέντων μεθόδων - τεχνικών τόσο στην περιοχή των μορφολογικών παραμέτρων όσο και στο πεδίο παραμέτρων αποδοτικότητας των μεμβρανών.

4 Διεργασίες Μεμβρανών

4.1 Διεργασία Μεμβράνης (Membrane Operation)

Η διεργασία μεμβράνης θεωρείται ως μια φυσική διεργασία (*unit operation*) κατά τη διάρκεια της οποίας λαμβάνει χώρα περισσότερο ή λιγότερο εκλεκτική μεταφορά μάζας δια μέσου της μεμβράνης ως αποτέλεσμα μιας ωθούσας δύναμης (*driving force*). [Henry 1999]

Με σημείο εκκίνησης τα τέλη της δεκαετίας του '60, οι διεργασίες μεμβρανών άρχισαν να διεισδύουν σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές ως εφικτές εναλλακτικές μέθοδοι σε σχέση με παραδοσιακές διεργασίες όπως η απόσταξη (*distillation*), η εξάτμιση (*evaporation*) και η εκχύλιση (*extraction*). Γενικά οι μεμβράνες λειτουργούν σε ισοθερμικές συνθήκες. Μια ταξινόμηση των διεργασιών με μεμβράνες με βάση την ωθούσα δύναμη, η οποία εφαρμόζεται για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός, παρουσιάζεται στον πίνακα 5,

Πίνακας 5: Ταξινόμηση των διεργασιών με μεμβράνες με βάση την ωθούσα δύναμη.

Ωθούσα Δύναμη	Διεργασία
<p>Διαφορά πίεσης (pressure difference)</p> <p>Διαφορά χημικού δυναμικού (chemical potential difference)</p> <p>Διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού (electric potential difference)</p> <p>Διαφορά θερμοκρασίας (temperature difference)</p>	<p>Μικροδιήθηση (microfiltration)</p> <p>Υπερδιήθηση (ultrafiltration)</p> <p>Αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis)</p> <p>Νανοδιήθηση (nanofiltration)</p> <p>Διεξάτμιση (pervaporation)</p> <p>Διαχωρισμός αερίου (Gas separation)</p> <p>Υγρές μεμβράνες (liquid membranes)</p> <p>Ηλεκτροδιάλυση (electrodialysis)</p> <p>Ηλεκτροφόρηση μέσω μεμβράνης (membrane electrophoresis)</p> <p>Ηλεκτρόλυση μέσω μεμβράνης (membrane electrolysis)</p> <p>Απόσταξη μέσω μεμβράνης (membrane distillation)</p>

4.2 Διεργασίες Μεμβρανών με Ωθούσα Δύναμη την Πίεση

4.2.1 Γενικά

Στις διεργασίες μεμβρανών όπου ωθούσα δύναμη είναι η διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης ανήκουν: η αντίστροφη όσμωση, η υπερδιήθηση, η μικροδιήθηση, και η νανοδιήθηση. Συνθήκες για ωθούσα δύναμη την πίεση εμφανίζονται επίσης σε πολλούς αντιδραστήρες μεμβρανών (*membrane reactors*). Η διαφορά πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης είναι συνώνυμη με τον όρο διαμεμβρανιακή πίεση (*transmembrane pressure - TMP*). Ειδικότερα τα κύρια χαρακτηριστικά των διεργασιών αυτών είναι:

- Η μικροδιήθηση (MF) χαρακτηρίζεται από μέγεθος πόρων μεταξύ 0.05 και 2 μm και πίεση λειτουργίας κάτω από 2 bar. Η μικροδιήθηση χρησιμοποιείται πρωταρχικά για τον διαχωρισμό σωματιδίων και βακτηρίων από μικρότερες διαλυμένες ουσίες.
- Η υπερδιήθηση (UF) χαρακτηρίζεται από μέγεθος μεταξύ 2 nm και 0.05 μm και πίεση λειτουργίας μεταξύ 1 και 10 bar. Χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό κολλοειδούς φύσεως ουσιών όπως πρωτεϊνών από μικρότερα μόρια όπως τα σάκχαρα και τα άλατα. Η παρουσία ηλεκτρικών φορτίων και ενεργών ομάδων (υδρόφιλων ή υδρόφοβων) στα μόρια των συστατικών επηρεάζουν τον διαχωρισμό και δεν μπορούν να μη ληφθούν υπ'όψιν.
- Η νανοδιήθηση (NF) χαρακτηρίζεται από μέγεθος πόρων μεταξύ 0.5 nm και 2 nm και πίεση λειτουργίας ανάμεσα στα 5 και 40 bar. Χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό ανάμεσα στα σάκχαρα και άλλα οργανικά μόρια και πολυσθενή άλατα από την μία πλευρά και μονοσθενή άλατα και νερό από την άλλη πλευρά.
- Η αντίστροφη όσμωση (RO) αφορά μεμβράνες οι οποίες θεωρούνται ότι δεν έχουν πόρους. Η μεταφορά του διαλύτη λαμβάνει χώρα μέσω του ελεύθερου όγκου ανάμεσα στα τμήματα του πολυμερούς από το οποίο είναι κατασκευασμένη η μεμβράνη. Η τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως για να απομακρύνει νερό. Η πίεση λειτουργίας για τη συγκεκριμένη διεργασία κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100 bar.

Η σημασία αυτών των τεχνικών μπορεί να πιστοποιηθεί από την επιφάνεια της μεμβράνης που είναι εγκατεστημένη σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς

4.2.2 Ορολογία για τις διεργασίες μεμβρανών με ωθούσα δύναμη την πίεση

Κελλί Μembrάνης και Μονάδα (Membrane Module and Plant)

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

Διαμορφώσεις της Μembrάνης (Membrane Configurations)

Είναι οι χωροταξικές διατάξεις της μεμβράνης, δηλαδή αν η μεμβράνη είναι επίπεδη (plate), σωληνοειδής (tubular), ελικοειδής (spiral wound) ή κοίλων ινών (hollow fibres). [Gekas 1988, Koros et al. 1996, Γκέκας 2000]

Τροφοδοσία (Feed)

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

Πέρασμα ή Δίοδος (Permeate)

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

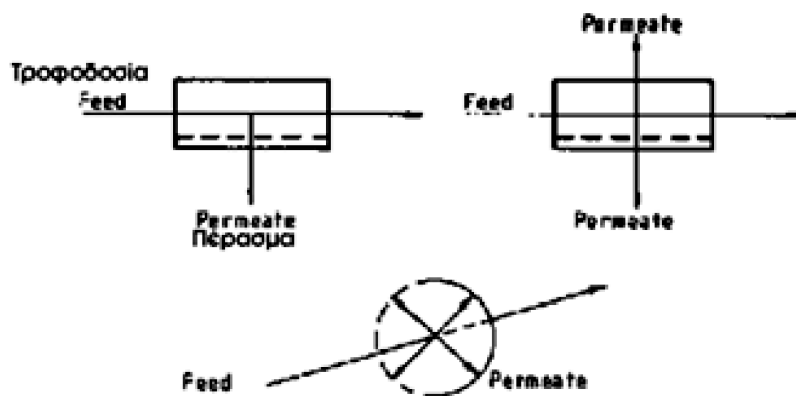
Συγκρατηθείσα Φάση ή Υπόλειμμα (Retentate)

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

4.2.3 Τρόποι λειτουργίας (Modes of module or plant operation)

Διήθηση Εφαπτομενικής Τροφοδοσίας (Cross-flow filtration or parallel flow or tangential flow)

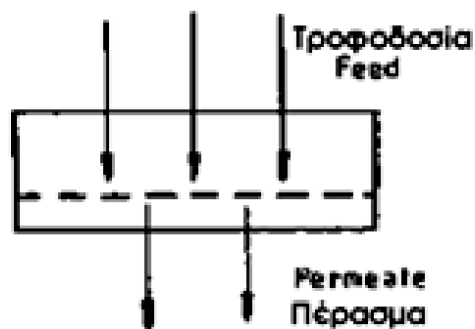
Είναι τρόπος λειτουργία όπου η τροφοδοσία (feed) ρέει παράλληλα προς τη μεμβράνη ενώ το πέρασμα (permeate) έχει εγκάρσια διεύθυνση ροής (Σχ.19).



Σχήμα 19: Τρεις εναλλακτικοί τρόποι διήθησης εφαπτομενικής ροής

Διήθηση Μετωπικής Τροφοδοσίας (Dead-end filtration)

Είναι τρόπος λειτουργίας όπου ολόκληρη η τροφοδοσία εξαναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης (Σχ.20) [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al 1999]



Σχήμα 20: Σχηματική παράσταση διήθησης μετωπικής τροφοδοσίας

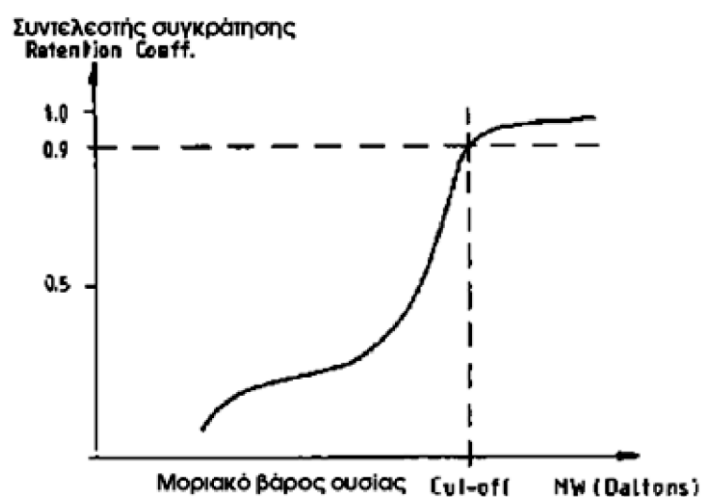
Συνεχής (Continuous)

Είναι ο τρόπος λειτουργίας όπου η τροφοδοσία συνεχώς οδηγείται στη μονάδα, ενώ το συγκρατηθέν ρεύμα (retentate) και το πέρασμα (permeate) συνεχώς απομακρύνονται από τη μονάδα στην επιθυμητή συγκέντρωση συστατικών. [Γκέκας 2000, Koros et al. 1996, Gekas 1988, Moyers et al. 1999]

4.2.4 Παράμετροι απόδοσης μεμβράνης (Membrane performance parameters)

Ελάχιστο Μοριακό Βάρος συγκράτησης ουσίας (cut-off)

Χαρακτηρίζει μια μεμβράνη (συχνά υπερδιήθησης) δηλώνοντας τα μικρότερου μοριακού βάρους συστατικά τα οποία συγκρατούνται σε ένα δοσμένο συντελεστή συγκράτησης, συνήθως 0.90 (Σχ.21). Ως όρος χαρακτηρισμού των μεμβρανών υπερδιήθησης υιοθετήθηκε από την εταιρία κατασκευής μεμβρανών Amicon Corporation στα μέσα της δεκαετίας του '60 . Δυστυχώς είναι ένας σχετικός όρος, ο οποίος διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή, καθώς χρησιμοποιούνται διαφορετικά διαλύματα (PEG, Dextrans) σε διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης. Δεν είναι με κανένα τρόπο μια απόλυτη παράμετρος χαρακτηρισμού για τις μεμβράνες υπερδιήθησης.



Σχήμα 21: Καθορισμός ελάχιστου μοριακού βάρους συγκρατούμενης ουσίας (cut - off) μέσω του διαγράμματος συντελεστή συγκράτησης - μοριακού βάρους.

Ροή (Flux)

Είναι ο όγκος ή η μάζα του περάσματος ή οποιουδήποτε συστατικού στο πέρασμα, που διέρχεται δια μέσου της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα χρόνου. Συμβολίζεται με J . Μονάδες είναι: ογκομετρική ροή $m \cdot s^{-1}$ ή $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, ροή μάζας $kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$, μοριακή ροή $kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$, ροή αερίου $Nm^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Ο ορισμός είναι γενικός και περιλαμβάνει οποιοδήποτε υγρό ή αέριο σε ένα υγρό ρεύμα.

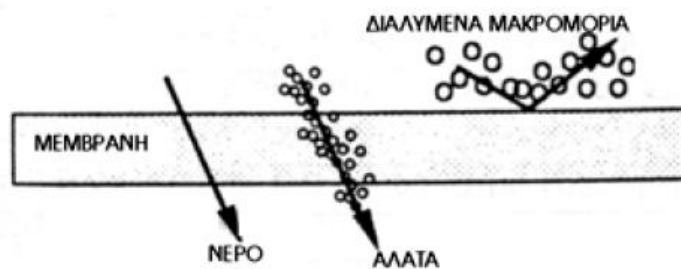
Διαπερατότητα (Permeability)

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

4.3 Υπερδιήθηση

4.3.1 Εισαγωγή

Η υπερδιήθηση είναι μία από τις διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες οι οποίες συγκαταλέγονται στις διεργασίες με ωθούσα δύναμη την πίεση. Καλύπτει την περιοχή ανάμεσα στην μικροδιήθηση και στην αντίστροφη όσμωση και χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό σωματιδίων 0.001 - 0.02μm. Διαλύτες και άλατα χαμηλού μοριακού βάρους διέρχονται μέσα από τη μεμβράνη ενώ μεγαλύτερα μόρια συγκρατούνται (Σχ.22). Συνεπώς η βασική εφαρμογή της υπερδιήθησης είναι ο διαχωρισμός μακρομορίων με μέγεθος συγκράτησης σε εύρος μοριακής μάζας 300 - 300000. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης είναι περατές για μόρια μοριακής μάζας της τάξης του 1000 και συνεπώς παρουσιάζουν χαμηλή συγκράτηση αλάτων. Στην υπερδιήθηση και γενικότερα στην περίπτωση των πορωδών δομών ισχύει ο μηχανισμός της ημιπερατότητας δηλαδή το «φαινόμενο κοσκινίσματος» (sieving effect), όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στη διαφορά μεγεθών. Σύμφωνα με τον απλό αυτό μηχανισμό, σε μια ρευστή φάση που περιέχει μόρια ή/και σωματίδια και η οποία αναγκάζεται να περάσει δια μέσου της μεμβράνης, τα μόρια ή τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, δεν μπορούν να περάσουν δια μέσου της μεμβράνης, αντίθετα με τα μικρότερα που έχουν τη τάση να περνούν [Eykamp 1999, Baker 2000d]



Σχήμα 22: Διαχωρισμός μέσω μεμβράνης υπερδιήθηση

Η απόδοση των μεμβρανών υπερδιήθησης γενικά καθορίζεται από το ελάχιστο μοριακό βάρος συγκράτησης και το θεωρητικό μέγεθος πόρων. Αυτές οι τιμές είναι προσεγγιστικές διότι τα ίδια μόρια μπορεί να έχουν διαφορετικές ακτίνες εξαρτώμενες από τις ιδιότητες του διαλύματος όπως pH, ιοντική ισχύ κλπ. Όσον αφορά το μέγεθος πόρων, υφίσταται πάντοτε μια κατανομή. Επιπρόσθετα θα υπάρχουν αναπόφευκτα φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στον διαλύτη - διαλυμένη ουσία και την επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αθροιστικά μπορεί να είναι απωστικές ή ελκτικές και να οδηγήσουν στη μεγαλύτερη ή μικρότερη δέσμευση της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό, ακολούθως, μπορεί να προκαλέσει τη μείωση της διαπερατότητας. [Scott 1996, Eykamp 1999]

Οι επιδράσεις της οσμωτικής πίεσης στις μεμβράνες υπερδιήθησης είναι μικρές και η εφαρμοζόμενη πίεση, της τάξης των 1-7 bar, ασκείται πρωταρχικά για να ξεπεραστεί η ιξώδης αντίσταση της διαπέρασης του υγρού από το δίκτυο πόρων της μεμβράνης. Οι μεμβράνες υπερδιήθησης με εμπορικές εφαρμογές είναι ασύμμετρες, με ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα πάχους 0.1 - 1 μm , το οποίο έρχεται σε επαφή με το ρεύμα τροφοδοσίας. Αυτό το επιφανειακό στρώμα (skin) υποστηρίζεται από ένα μακροπορώδες στρώμα πάχους 50 -250 μm . [Scott 1996]

4.3.2 Κοινό πεδίο μεμβρανών και επιφανειοδραστικών ουσιών

Τα δεδομένα στην επιστημονική περιοχή των επιφανειοδραστικών ενώσεων - μεμβρανών UF είναι άφθονα καθώς μια μεγάλη ποικιλία τέτοιων ενώσεων και μεμβρανών είναι διαθέσιμη συνδεδεμένη με τις διεργασίες υπερδιήθησης. Η ταξινόμηση της σχετικής βιβλιογραφίας στις ακόλουθες κατηγορίες βασίστηκε κυρίως στο ρόλο της επιφανειοδραστικής ουσίας σε σχέση με την υπερδιήθηση και στους αντικειμενικούς στόχους της κάθε διεργασίας:

- Προκατεργασία για τον έλεγχο του «στομώματος» (fouling).

- Διαλυτοποίηση ελάχιστα διαλυτών στο νερό ουσιών και καθορισμός του συντελεστή κατανομής μέσω υπερδιήθησης.
- Ενισχυμένη υπερδιήθηση (Micellar Enhanced Ultrafiltration - MEUF) μέσω μικκυλίων ή EYMM όπου διαλυτοποιημένα συστατικά (κυρίως τοξικές οργανικές ουσίες, βαρέα μέταλλα) απομακρύνονται μέσω υπερδιήθησης.
- Συμπεριφορά αλληλεπίδρασης
- Διαχείριση ύδατος
- Χαρακτηρισμός των μεμβρανών με διαλύματα τασιενεργών (Doulia et al)

Η πρόσφατη βασική και εφαρμοσμένη έρευνα επικεντρώνεται σε προβλήματα σχετιζόμενα με διεργασίες μεμβρανών υπερδιήθησης - επιφανειοδραστικών ουσιών όπως είναι η μείωση ροής, το στόμωμα μεμβράνης, η χαμηλή απόδοση και η διερεύνηση των μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της μεμβράνης για την απομάκρυνση οργανικών/ανόργανων ειδών κατά την υπερδιήθηση ή ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων. Η έρευνα περιλαμβάνει κυρίως τον καθορισμό των αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης, αποκάλυψη των μηχανισμών οι οποίοι ελέγχουν τον διαχωρισμό, εξέταση των παραγόντων οι οποίοι επηρεάζουν την απόδοση της μεμβράνης, αποτροπή του στομώματος, μοντελοποίηση και αριστοποίηση διαφόρων διεργασιών, επιλογή του κατάλληλου συστήματος τασιενεργού, εξέταση της εκλεκτικής απομάκρυνσης διαφόρων ρυπαντών.

Μια αξιολόγηση της δημοσιευμένης έρευνας σε διαχωρισμούς με διήθηση υδατικών ρευμάτων με τη χρήση τασιενεργών έχει γίνει από τους Akay και Wakeman (1993) καλύπτοντας μια χρονολογική περίοδο μέχρι το 1992. Περιλαμβάνει τις ακόλουθες διεργασίες: υπερδιήθηση, ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων και αντίστροφη όσμωση. Τα θέματα που εξετάστηκαν αφορούσαν την επίδραση των μεταβλητών της διεργασίας (χαρακτηριστικά της μεμβράνης, τύπος τασιενεργού, συγκέντρωση τροφοδοσίας, ταχύτητα εφαπτομενικής ροής, διαμεμβρανιακή πίεση, και θερμοκρασία) στην απόδοση της.

4.3.3 Πόλωση συγκέντρωσης (concentration polarization) - υποβάθμιση ή φαινόμενο «στομώματος» (fouling)

Κατά την υπερδιήθηση εμφανίζονται συχνά το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης (*concentration polarization*) και το φαινόμενο του «στομώματος» (*fouling*) . [Γκέκας 2000]

Πόλωση συγκέντρωσης -ΠΣ (concentration polarization - CP)

Επειδή τα συστατικά του μίγματος τροφοδοσίας διαπερνούν τη μεμβράνη με διαφορετικούς ρυθμούς, βαθμίδες συγκέντρωσης εμφανίζονται στο υγρό και στις δύο άκρες της μεμβράνης. Το φαινόμενο καλείται πόλωση συγκέντρωσης - ΠΣ (concentration polarization). Αν τα διαλύματα δεν αναδεύονται καλά, οι βαθμίδες συγκέντρωσης δημιουργούνται και στις δύο πλευρές της μεμβράνης [Baker 2000c].

Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλες διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν μεταφορά μάζας ή θερμότητας κατά μήκος μιας διεπιφάνειας.

Αυτή η αύξηση της συγκέντρωσης δημιουργεί μια οπισθέλκουσα ροή διάχυσης στον κύριο όγκο του ρεύματος τροφοδοσίας (diffusive flow), αλλά ύστερα από μια δοσμένη χρονική περίοδο επέρχονται συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ροή της διαλυμένης ουσίας προς την επιφάνεια της μεμβράνης λόγω συναγωγής θα εξισορροπηθεί από τη ροή της διαλυμένης ουσίας μέσα από τη μεμβράνη συν την ροή διάχυσης από την επιφάνεια της μεμβράνης (Σχ.23) [Porter 1972, Mulder 1995, Cheryan 1998c]: :

$$Jc + D \frac{dc}{dx} = Jc_p \quad (1)$$

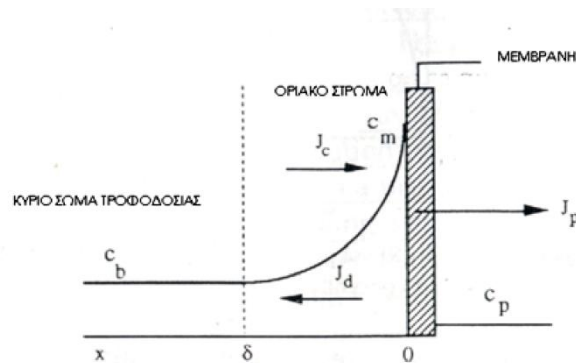
Οι οριακές συνθήκες είναι:

$$\begin{array}{ll} x=0 & \rightarrow C=C_m \\ x=\delta \rightarrow C=C_b \end{array} \quad (2)$$

και η ολοκλήρωση της εξ. (1) οδηγεί στη σχέση του μοντέλου του λεπτού υμένα (stagnant film - model) [Zydney 1996d]

$$\ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = \frac{J\delta}{D} \quad (3)$$

$$\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = e^{\frac{J\delta}{D}} \quad (4)$$



Σχήμα 23: Προφίλ συγκέντρωσης υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης (Πόλωση Συγκέντρωσης)

Όμως ο λόγος του συντελεστή διάχυσης προς το πάχος του οριακού στρώματος καλείται συντελεστής μεταφοράς μάζας k και εάν εισάγουμε τον πραγματικό συντελεστή συγκράτησης R_{int} :

$$R_{int} = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (5)$$

και η εξ. (4) παίρνει τη μορφή:

$$\frac{c_m}{c_b} = \frac{e^{\frac{J}{k}}}{R_{int} + (1 - R_{int})e^{\frac{J}{k}}} \quad (6)$$

Ο λόγος c_m/c_b ονομάζεται ενδεικτική σταθερά της συγκέντρωσης πόλωσης (concentration polarization modulus). Αυτός ο λόγος αυξάνει με αύξηση της ροής του διαλύτη J , με αύξηση του

πραγματικού συντελεστή συγκράτησης R_{int} , και με τη μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας. [Mulder 1995, Baker 2000c]

Όταν η διαλυμένη ουσία συγκρατείται πλήρως από τη μεμβράνη ($R_{int}=1.0$ και $c_p=0$) η εξ.(4) γίνεται:

$$\frac{c_m}{c_b} = e^{\frac{J}{k}} \quad (7)$$

Η εξίσωση (1.11) είναι η βασική εξίσωση για τη συγκέντρωση πόλωσης, η οποία σε απλή μορφή φανερώνει τους δύο παράγοντες (τη ροή και το συντελεστή μεταφοράς μάζας) και την προελευσή τους (μεμβράνη και ρευστοδυναμική) υπεύθυνους για το φαινόμενο. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας συνδέεται με το αριθμό Sherwood (Sh):

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = a Re^b Sc^c \quad (8)$$

όπου Re είναι ο αριθμός Reynolds ($Re=\rho v d_h/\eta$), Sc είναι ο αριθμός Schmidt ($Sc=\nu/D$), ν το κινηματικό ιξώδες, ρ η πυκνότητα, d_h η υδραυλική διάμετρος, η το δυναμικό ιξώδες, v η ταχύτητα ροής, D ο συντελεστής διάχυσης, και a,b και c είναι ρυθμιζόμενες παράμετροι. [Porter 1972, Zydney 1996d]

Από τα ανωτέρω φαίνεται ότι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας k είναι κυρίως συνάρτηση της ταχύτητας ροής της τροφοδοσίας (v), του συντελεστή διάχυσης της διαλυμένης ουσίας (D), της πυκνότητας, του ιξώδους και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελιού της μεμβράνης. Αυτές οι ιδιότητες (συντελεστής διάχυσης, ιξώδες η , και πυκνότητα ρ) ελάχιστα μεταβάλλονται στην οριζόντια διεύθυνση. Αλλά στην κάθετη διεύθυνση δεν μπορούν να θεωρηθούν σταθερές λόγω της συγκέντρωσης πόλωσης. Εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων στο τοίχωμα της μεμβράνης οι φυσικές ιδιότητες μεταβάλλονται τόσο πολύ έτσι ώστε οι εμπειρικές συσχετίσεις του συντελεστή μεταφοράς μάζας δεν μπορούν να περιγράψουν τη μεταφορά μάζας. [Mulder 1995]

Η έκταση του εν λόγω φαινομένου μπορεί να μειωθεί με το χειρισμό της ροής J και του συντελεστή μεταφοράς μάζας k. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας εξαρτάται και από την ταχύτητα ροής. Επειδή ο συντελεστής διάχυσης δεν μπορεί να αλλάξει (μόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας), ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μπορεί να αυξηθεί με την αύξηση της ταχύτητας

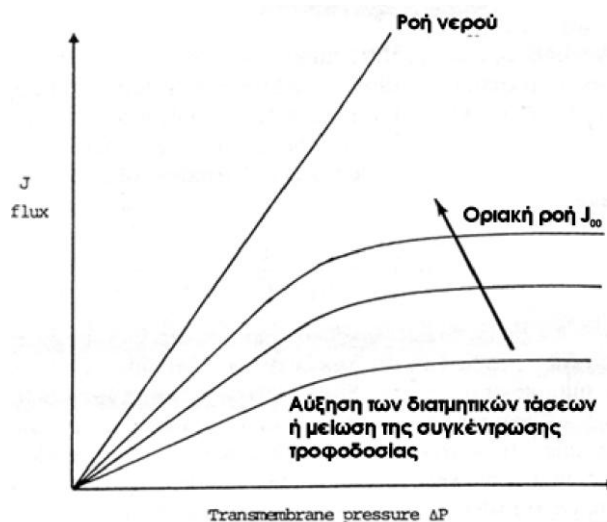
τροφοδοσίας κατά μήκος της μεμβράνης και με την αλλαγή του γεωμετρικών χαρακτηριστικών του κελλιού της μεμβράνης. Για ένα δοσμένο κελλί μεμβράνης, η ταχύτητα μετωπικής τροφοδοσίας είναι πολύ σημαντική μεταβλητή (cross-flow velocity). Η επίδραση της συγκέντρωσης πόλωσης είναι πολύ σοβαρή στη μικροδιήθηση και στην υπερδιήθηση γιατί οι ροές είναι υψηλές και ο συντελεστής μεταφοράς μάζας είναι χαμηλός ως αποτέλεσμα των μικρών συντελεστών διάχυσης των μακρομορίων, μικρών σωματιδίων κολλοειδών και γαλακτωμάτων. [Porter 1972, Field 1996, Cheryan 1998c]

Μοντέλα περιγραφής της συγκέντρωσης πόλωσης

Γενικότερα, η ροή του καθαρού νερού μέσω της μεμβράνης είναι απευθείας ανάλογη της εφαρμοζόμενης πίεσης σύμφωνα με τη σχέση:

$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_m} \quad (9)$$

όπου R_m είναι η υδροδυναμική αντίσταση της μεμβράνης (σημείωση: αρκετές φορές αναφέρεται και η υδραυλική διαπερατότητα $L_p = 1/R_m$). Η υδροδυναμική αντίσταση R_m είναι μια σταθερά της μεμβράνης και δεν εξαρτάται από τη σύσταση τροφοδοσίας ή την εφαρμοζόμενη πίεση. Όταν όμως προστεθεί διαλυμένη ουσία στο νερό η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι εντελώς διαφορετική ιδίως στην μικροδιήθηση και στην υπερδιήθηση. Με την αύξηση της πίεσης η ροή αυξάνεται, αλλά ύστερα από την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης (ελάχιστης) πίεσης, η ροή δεν αυξάνεται άλλο με αύξηση της πίεσης (Σχ.24). Η μέγιστη αυτή ροή ονομάζεται οριακή ροή (limitation flux). [Field 1996]



Σχήμα 24: Η οριακή ροή (limitation flux) κατά την εκδήλωση του φαινομένου της συγκέντρωσης πόλωσης και η γραμμική εξάρτηση της ροής με την εφαρμοζόμενη πίεση απουσία του φαινομένου.

Αυτό το φαινόμενο εξηγείται ως εξής: Τα μόρια του διαλύτη (νερού) διαπερνούν τη μεμβράνη, αλλά τα μεγαλύτερα μόρια της διαλυμένης ουσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Εξαιτίας του μεγέθους τους, ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διαχέονται από την επιφάνεια της μεμβράνης στο κύριο σώμα του διαλύματος είναι σχετικά μικρός. Αυτές οι διαλυμένες ουσίες (κολλοειδής φύσεως και μακρομόρια κυρίως για την υπερδιήθηση) γίνονται τόσο συμπακνωμένες στην επιφάνεια της μεμβράνης οπότε ένα στρώμα gel σχηματίζεται και δρά ως ένα δευτερεύον στρώμα στη ροή δια μέσω της μεμβράνης. Ο σχηματισμός αυτού του στρώματος στην επιφάνεια των μεμβρανών υπερδιήθησης παράγει μια οριακή ροή ή ένα πλατό ροής. Με τη δημιουργία αυτού του στρώματος, η αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης δεν αυξάνει την ροή αλλά απλά αυξάνει το πάχος αυτού του στρώματος . [Mulder 1995, Field 1996, Zydney 1996d, Cheryan 1998c]

Το φαινόμενο του στομώματος

Ένα πολύ περιοριστικό βήμα στην τεχνολογία μεμβρανών είναι το φαινόμενο του «στομώματος» (fouling). Το φαινόμενο του fouling παρουσιάζεται ως μια συνεχής πτώση της ροής περάσματος με το χρόνο. Με τον πιο αυστηρό ορισμό, η πτώση της ροής θα πρέπει να λαμβάνει χώρα όταν όλες οι παράμετροι λειτουργίας, όπως η πίεση, ο ρυθμός ροής, η θερμοκρασία, και συγκέντρωση τροφοδοσίας, παραμένουν σταθερά. Επειδή οι συνεπειές του φαινομένου είναι σημαντικές, την τελευταία δεκαετία έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού εκδήλωσης του φαινομένου και τον μετριασμό των συνεπειών του . [Cheryan 1996c]

Χαρακτηριστικά του στομώματος

Η ροή περάσματος στις πραγματικές διεργασίες είναι συνήθως πολύ μικρότερη από αυτή του καθαρού διαλύτη (π. χ. νερού) για τους κάτωθι λόγους [*Cheryan 1996c, Zydney 1996e*] :

Μεταβολές στις ιδιότητες της μεμβράνης: Αυτές μπορεί να συμβούν ως αποτέλεσμα της φυσικής ή χημικής φθοράς της μεμβράνης. Καθώς οι διεργασίες μεμβρανών είναι εξαρτώμενες από την πίεση, είναι πιθανόν η μεμβράνη σε υψηλές πιέσεις να υποστεί βαθμιαία παραμόρφωση λόγω τάνυσης (creep) ή συμπίεσης (compaction). Βέβαια αυτό δεν είναι η συνήθης περίπτωση στις μεμβράνες υπερδιήθησης, όπου οι πιέσεις κυμαίνονται τυπικά από 1-7 bar. Η χημική φθορά από την άλλη πλευρά, μπορεί να συμβεί εάν το pH, η θερμοκρασία και άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες βρίσκονται σε ασυμβατότητα με τη συγκεκριμένη μεμβράνη. Επίσης, οι κύκλοι καθαρισμού με δραστικά μέσα μειώνουν σημαντικά τον χρόνο ζωής της μεμβράνης.

Μεταβολές στις ιδιότητες του ρεύματος τροφοδοσίας: Η ροή του διαλύτη στις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης συνήθως θεωρείται ότι είναι ένα φαινόμενο ιξώδους ροής, που περιγράφεται από την εξίσωση Hagen - Poiseuille ή από εξισώσεις μεταφοράς μάζας. Συνεπώς, καθώς το ιξώδες και η πυκνότητα του ρεύματος τροφοδοσίας μεταβάλλονται, η διάχυση αλλάζει επειδή μεγαλώνει η συγκέντρωση των στερεών και η ροή θα έπρεπε να είναι χαμηλότερη σε σχέση με το καθαρό νερό μόνο από υδροδυναμικές συσχετίσεις.

Πόλωση Συγκέντρωσης: Τα φαινόμενα ύφεσης της ροής λόγω του στομώματος της μεμβράνης συχνά συνδέονται λανθασμένα με την πόλωση συγκέντρωσης. Σύμφωνα με την θεωρία το φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης θα πρέπει να είναι αντιστρεπτό με τη μείωση της εφαρμοζόμενης πίεσης, την ελάττωση της συγκέντρωσης τροφοδοσίας ή με αύξηση της εφαπτομενικής ταχύτητας ροής (cross - flow velocity) ή της τύρβης (turbulence). Εάν αυτό συμβαίνει η ελάττωση της ροής οφείλεται στη συγκέντρωση πόλωσης και όχι στο στόμωμα (fouling).

Εκτός από τους παραπάνω λόγους, η πτώση της ροής μπορεί να αποδοθεί και στο «στόμωμα» των μεμβρανών (membrane fouling), που χαρακτηρίζεται από την αναντίστροφη πτώση της ροής. Η πτώση της ροής, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο σύστημα, μπορεί να συμβεί σε ένα ή περισσότερα στάδια, συνήθως ταχέως στα πρώτα λεπτά και με μία βαθμιαία πτώση της ροής στη συνέχεια. Το φαινόμενο του fouling οφείλεται στην απόθεση και συσσώρευση των συστατικών τροφοδοσίας, π. χ. αιωρούμενα σωματίδια, μη διερχόμενες διαλυμένες ουσίες ή ακόμη και διερχόμενες διαλυμένες ουσίες στην επιφάνεια της μεμβράνης και/ή μέσα στους πόρους της μεμβράνης. Σχεδόν όλα τα συστατικά τροφοδοσίας έχουν την τάση να προκαλούν στόμωμα σε

κάποιο βαθμό στη μεμβράνη. Η φύση και η έκταση του στομώματος της μεμβράνης επηρεάζεται ισχυρά από τη φυσικοχημική φύση της μεμβράνης και της/των διαλυμένης/ων ουσίας/ων. Η χημεία της επιφάνειας της μεμβράνης, οι αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας - διαλυμένης ουσίας και διαλυμένης ουσίας - μεμβράνης αποτελούν βασικά στοιχεία για την κατανόηση του φαινομένου του fouling.

Το είδος του διαχωρισμού διήθησης και ο τύπος της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης καθορίζουν την έκταση του στομώματος. Οι ουσίες που προκαλούν στόμωμα (foulants) μπορεί να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [*Fane et al. 1987, Cheryan 1996c, Zydney 1996e, Field 1996*] :

- Οργανικές (μακρομόρια, βιολογικές ουσίες κ. α.)
- Ανόργανες (υδροξείδια μετάλλων, άλατα ασβεστίου κ. α.)
- Σωματίδια

Το φαινόμενο του στομώματος είναι πολύ συγκεκριμένο για μια δεδομένη εφαρμογή. Το φαινόμενο του στομώματος (fouling) για ένα διάλυμα εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές παραμέτρους όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς ή το υλικό της μεμβράνης. Καθώς η πόλωση συγκέντρωσης και το στόμωμα της μεμβράνης είναι εγγενή φαινόμενα των διεργασιών υπερδιήθησης, δεν είναι δυνατόν να παραχθούν μεμβράνες οι οποίες δεν υφίστανται στόμωμα. Ωστόσο, ο στόχος είναι η κατά το δυνατόν μείωση του στομώματος όσο είναι δυνατόν. Το στόμωμα χαρακτηρίζεται από ιδιαιτερότητα για μια συγκεκριμένη εφαρμογή και λόγω της πολυπλοκότητας της φύσης του είναι πολύ δύσκολο να περιγραφεί από μια γενική θεωρία [*Field 1996*]. Μια πολύ απλή σχέση που τυγχάνει ευρείας χρήση είναι :

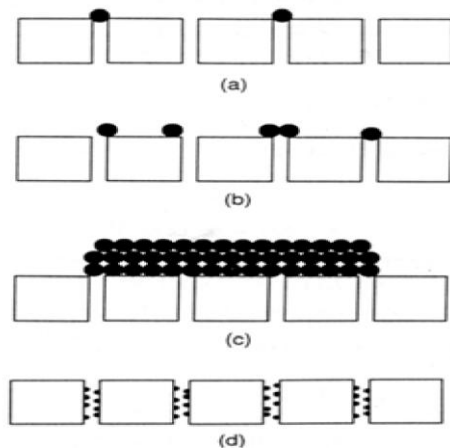
$$J=J_0t^n$$

όπου J είναι η πραγματική ροή, J₀ είναι η αρχική ροή και n εκθέτης, ο οποίος είναι συνάρτηση της ταχύτητας επαπτομενικής ροής. Αξιόπιστες τιμές της πώσης ροής είναι απαραίτητες για μια διεργασία. Αυτές οι τιμές μπορεί να αποκτηθούν από πιλοτικά πειράματα. [*Field 1996, Cheryan 1998d*]

Το φαινόμενο του στομώματος (fouling) μπορεί να διακριθεί σε επιφανειακό (surface fouling) και μπλοκάρισμα των πόρων. Διακρίνονται διάφοροι τρόποι μπλοκαρίσματος των πόρων (Σχ.25), οι οποίοι είναι συνάρτηση του μεγέθους και του σχήματος στερεού/διαλυμένης ουσίας σε σχέση με την κατανομή πόρων της μεμβράνης [*Field 1996*] :

- πλήρες μπλοκάρισμα των πόρων - η είσοδος του πόρου είναι σφραγισμένη
- γεφύρωμα πόρων - μερική παρεμπόδιση της εισόδου των πόρων.

- εσωτερικό μπλοκάρισμα των πόρων - υλικό που δεν κατακρατείται από τη μεμβράνη προσροφάται ή παγιδεύεται στο τοίχωμα των πόρων ή στο υπόστρωμα της μεμβράνης.



Σχήμα 25: Μηχανισμοί στομώματος (fouling) των μεμβρανών (α) πλήρες μπλοκάρισμα πόρων, (β) μερικό μπλοκάρισμα πόρων, (γ) σχηματισμός στρώματος «cake», (δ) εσωτερικό μπλοκάρισμα πόρων

Σύγκριση φαινομένου πόλωσης συγκέντρωσης και στομώματος

Η πόλωση της συγκέντρωσης θεωρείται επίσης ως το πρώτο βήμα προς το "στόμωμα" (fouling), δηλαδή την απόθεση των συστατικών στην επιφάνεια ή ακόμα και ανάμεσα στους πόρους μιας συνθετικής μεμβράνης. Ένα συστατικό που συσσωρεύεται πλησίον του τοιχώματος της μεμβράνης αλλά βρίσκεται ακόμα στο διάλυμα, συμβάλει στο φαινόμενο της πόλωσης συγκέντρωσης. Όταν το συστατικό αφήνει τη ρευστή φάση και προσροφάται ή συσσωρεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης τότε συμβάλει στο "στόμωμα". Παρ'όλα αυτά η ΠΣ δεν αποτελεί προϋπόθεση για την εμφάνιση "στομώματος", για το οποίο ένα πρώτο βήμα προσρόφησης θα ήταν αρκετό. [Field 1996, Γκέκας 2000]

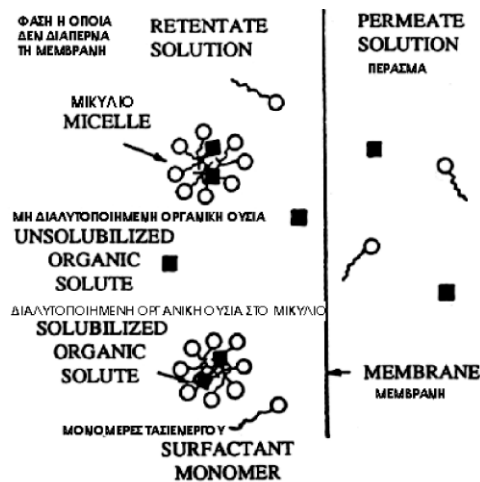
Και τα δύο περιοριστικά φαινόμενα διαφοροποιούν τη συμπεριφορά της μεμβράνης σχετικά με την ροή διηθήματος (Flux) και τους συντελεστές συγκράτησης, απόρριψης (Retention) των συστατικών. Και τα δύο επίσης επαυξάνονται από την αύξηση της δρώσας δύναμης (Transmembrane Pressure). Η διαφορά είναι ότι οι επιδράσεις της Πόλωσης της Συγκέντρωσης είναι αντιστρεπτές, ενώ το «στόμωμα» ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας και τη χημική φύση των συστατικών και του υλικού της μεμβράνης, μπορεί να είναι μη αντιστρεπτό. [Γκέκας 2000].

Μια άλλη διαφορά είναι στην συμπεριφορά συγκράτησης. Στην περίπτωση του φαινομένου CP, μόνο η συγκράτηση του συστατικού σε μια μεμβράνη με διαρροή μειώνεται λόγω της εμφάνισης δευτερογενών δρυσών δυνάμεων διαφόρων συγκεντρώσεων, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στην περίπτωση του "στομώματος" λόγω του φραξίματος των πόρων η συγκράτηση έχει την τάση να αυξάνεται. [Γκέκας 2000].

5 Ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων (EYMM)

Η χρήση συστημάτων μικκυλίων ή ευρύτερα όλων των ειδών των συστημάτων, τα οποία βασίζονται σε τασιενεργά περιλαμβανομένων και μικρογαλακτωμάτων, vesicles, κ.α., σε διαχωρισμούς παρουσιάζει συνεχή αύξηση. Αυτά τα συστήματα έχουν αποδειχθεί ενδιαφέροντα με εφαρμογές, από τις οποίες οι πιο χαρακτηριστικές είναι: η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά περιβάλλοντα, η απομάκρυνση χαμηλού μοριακού βάρους, οργανικών συστατικών, ο διαχωρισμός εναντιομερών. [Hebrant et al. 2001]

Η ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων (ή EYMM, micellar - enhanced ultrafiltration ή MEUF) ορίζεται ως μια τεχνική η οποία μπορεί να διαχωρίσει τη φάση των μικκυλίων χρησιμοποιώντας μεμβράνες με μέγεθος πόρων μικρότερο από τη διάμετρο των μικκυλίων. Σε αυτήν την διεργασία, η επιφανειοδραστική ουσία προστίθεται στο υδατικό ρεύμα, που περιέχει τις διαλυμένες ουσίες, οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους ή να ανακτηθούν και οι οποίες είναι πολύ μικρού μεγέθους ώστε να συγκρατούνται από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Η επιφανειοδραστική ένωση σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίου (Critical Micelle Concentration - CMC) δημιουργεί συσσωματώματα (μικύλια) στα οποία οι αναφερθείσες διαλυμένες ουσίες διαλυτοποιούνται ή διαλύονται. Το προκύπτον ρεύμα διέρχεται από τη μεμβράνη με πόρους μικρότερους από το μέγεθος των μικκυλίων (Σχ.26). Η μεμβράνη συγκρατεί τα μικύλια που περιέχουν τις διαλυμένες ουσίες ή ρυπαντές. Η EYMM προτάθηκε αρχικά από τον Scamehorn [Scamehorn and Harwell 1988] ως μια εναλλακτική μέθοδος διαχωρισμού προς την εκχύλιση, η οποία θεωρείται γενικώς ανώτερη σε αποτελεσματικότητα και απόδοση σε σύγκριση με τεχνικές όπως η απόσταξη και η προσρόφηση. Διαλυμένα τοξικά οργανικά συστατικά ή βαρέα μέταλλα μπορεί να απομακρυνθούν από υδατικά απόβλητα χωρίς σε γενικές γραμμές να εισάγουν δευτερεύουσα τοξικότητα από τα υπολείμματα της επιφανειοδραστικής ουσίας.



Σχήμα 26: Σχηματική παράσταση της διεργασίας Ενισχυμένης Υπερδιήθησης Μέσω Μικκυλίων (Micellar Enhanced Ultrafiltration - MEUF)

Τροποποιήσεις της EYMM είναι οι κολλοειδείς μέθοδοι ενισχυμένης υπερδιήθησης (colloid enhanced ultrafiltration methods - CEUF) όπου περιλαμβάνονται η τροποποιημένη μέσω συμπλόκου EYMM (Ligand - Modified Micellar -enhanced ultrafiltration ή LM - MEUF) και η μέσω πολυηλεκτρολύτη ενισχυμένη υπερδιήθηση (polyelectrolyte enhanced Ultrafiltration - PEUF). Στην CEUF, ένα υδατοδιαλυτό κολλοειδές προστίθεται στο υδατικό διάλυμα το περιέχον οργανικές ή/και ανόργανες διαλυμένες ουσίες και έτσι επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του κολλοειδούς και των διαλυτοποιημένων ή δεσμευμένων ουσιών.

Στην EYMM είναι δυνατόν να εμφανιστούν τα ακόλουθα φαινόμενα : 1) ένα δευτερεύον στρώμα της επιφανειοδραστικής ουσίας αποτίθεται στην επιφάνεια της μεμβράνης οφειλόμενο σε φαινόμενα πόλωσης της μεμβράνης ή προσρόφησης, 2) αυτό το στρώμα προκαλεί στόμωμα της μεμβράνης μειώνοντας την διαπερατοτήτά της, 3) το στρώμα αυτό ενισχύει την ικανότητα της μεμβράνης να απομακρύνει τη διαλυμένη ουσία-στόχο, 4) το «πέρασμα» (permeate) περιέχει μη δεσμευμένη διαλυμένη ουσία και συνήθως επιφανειοδραστική ουσία σε μορφή μονομερούς, εάν και αυτό δεν είναι απόλυτα αληθές σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικής ουσίας στο πάνω ρεύμα στην επιφάνεια της μεμβράνης και όταν οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην επιφανειοδραστική ουσία και στην μεμβράνη είναι ισχυρές, 5) μια μέγιστη ροή «περάσματος» επιτυγχάνεται μετά από κάποιο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια η ροή «περάσματος» φθίνει [Talens-Alesson et al. 2001] . Αυτή η μέθοδος περιορίζεται σε διαφανή διαλύματα επιφανειοδραστικής ουσίας πάνω από το σημείο Kraft (Το σημείο Krafft μπορεί να θεωρηθεί ως η κρίσιμη θερμοκρασία μικκυλίου. Είναι η θερμοκρασία κατά την οποία η διαλυτότητα του τασιενεργού ξεπερνά το CMC και η φάση των μικκυλίων αρχίζει να συνυπάρχει σε ισορροπία με την κρυσταλλική ή ελαιώδη φάση), ειδικότερα για ιοντικά τασιενεργά αλλά επίσης και για μη ιοντικά με μακριά ανθρακική αλυσίδα. Στην τελευταία περίπτωση, η υπερδιήθηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα

στενό εύρος θερμοκρασίας (ανάμεσα στο σημείο Kraft και στο σημείο νέφωσης - cloud point) . [Szymanowski 2000].

Η δύναμη συνένωσης (binding force) ανάμεσα στις επιφανειοδραστικές ουσίες και τη διαλυμένη ουσία που πρέπει να ανακτηθεί είναι απολύτως αναγκαία για να επιτευχθεί αποτελεσματική συγκράτηση μέσω της MEUF. Δυο διαφορετικές τεχνικές έχουν εφαρμοσθεί για την εκχύλιση των μεταλλικών ιόντων μέσω μικκυλίων για την οποία πολλά παραδείγματα αναφέρονται στην βιβλιογραφία. Στην πρώτη περίπτωση, μια απλή ηλεκτροστατική έλξη του μεταλλικού ιόντος στην επιφάνεια του αρνητικά φορτισμένου μικκυλίου λαμβάνει χώρα. Πολυσθενή μεταλλικά ιόντα έχουν επιτυχώς ανακτηθεί μέσω MEUF χρησιμοποιώντας ανιοντικά τασιενεργά (π.χ. SDS) που έχουν αντίθετο φορτίο . Ωστόσο, η εφαρμογή αυτής της μεθόδου περιορίζεται, καθώς είναι πολύ ευαίσθητη στα αποτελέσματα της ιοντικής ισχύος και η έκταση της δέσμευσης πολυσθενών ιόντων ελέγχεται από την ισορροπία ιοντοεναλλαγής. Στην δεύτερη περίπτωση, λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός ενός πραγματικού συμπλόκου ανάμεσα στο μεταλλικό ιόν και σε ένα λιπόφιλο παράγοντα εκχύλισης (ή χηλικό παραγόνα ή συμπλοκοποιητή) που διαλυτοποιείται στον υδρόφοβο πυρήνα. Με αυτή την τεχνική που ονομάζεται (LM - MEUF), μπορεί να επιτευχθεί ο εκλεκτικός διαχωρισμός μεταλλικών ιόντων του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου [Hebrant et al. 1994, Ismael and Tondre 1992, Klepac et al. 1991] .

Οι οργανικές ουσίες (π. χ. φαινόλες) γενικά διαλυτοποιούνται στα μικύλια ώστε να είναι δυνατή η απομάκρυνση του [Choi et al. 1998, Hong et al. 1994]. Η δύναμη συνένωσης (binding force) ανάμεσα στην οργανική διαλυμένη ουσία και στο μικύλιο καθορίζεται από ισχυρές ιοντικές ή πολικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζονται από έναν αριθμό παραγόντων (δομή επιφανειοδραστικής και οργανικής ουσίας, μέγεθος και σχήμα του μικκυλίου, παρουσία ηλεκτρολυτών και προσθέτων, pH, κ.α.). [Rosen 1989b].

Η ενισχυμένη μέσω πολυηλεκτρολύτη υπερδιήθηση (PEUF) είναι μια διεργασία στην οποία ένα υδατοδιαλυτό πολυμερές ή πολυηλεκτρολύτης, με αντίθετο φορτίο από αυτό του προς απομάκρυνση ιόντος, προστίθεται στο ρυπασμένο υδατικό ρεύμα. Το ιόν - στόχος δεσμεύεται ή προσροφάται στον πολυηλεκτρολύτη (π.χ. κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης - χρωμικό ιόν) και το υδατικό ρεύμα στη συνέχεια υπόκειται σε επεξεργασία μέσω μεμβράνης υπερδιήθησης για τη συγκράτηση του πολυμερούς [Sriratana et al. 1996].. Υδατοδιαλυτά σύμπλοκα πολυηλεκτρολύτη - επιφανειοδραστικής ουσίας, που περιλαμβάνουν αντίθετα φορτισμένα είδη, έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση μέσω MEUF τοξικών οργανικών συστατικών ή ανόργανων ιόντων, που είναι παρόντα σε μολυσμένα υδατικά ρεύματα (π.χ. τριτοταγής βουτυλική φαινόλη). [Guo et al. 1997].

Επίσης, αναφέρεται η εφαρμογή της MEUF για την απομάκρυνση κυρίως ανιόντων (χρωμικών, νιτρικών, υπερχλωρικών). Προσθέτοντας επιφανειοδραστικές ουσίες στην τροφοδοσία της

υπερδιήθησης σε συγκέντρωση γύρω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλλίου, λαμβάνει χώρα τροποποίηση του φορτίου της επιφάνειας της μεμβράνης μέσω της προσρόφησης των τασιενεργών. Η χρήση του εκτεταμένου μοντέλου Nerst-Planck σε συνδυασμό με την ισορροπία Donnan οδηγεί στην πρόβλεψη του διαχωρισμού μιγμάτων ηλεκτρολυτών στην διεπιφάνεια μεμβράνης - διαλύματος. [Gzara and Dhabbi 2001, Morel et al. 1997, Yoon et al. 2003]

Η προηγούμενη έρευνα στην απομάκρυνση οργανικών συστατικών από υδατικά διαλύματα μέσω της MEUF περιλαμβάνει τις ακόλουθες χημικές ενώσεις: n- αλκοόλες όπως η εξανόλη, η επτανόλη, η οκτανόλη, 4 - τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη, αρωματικά συστατικά, χλωροαρωματικά συστατικά, αρωματικές αμίνες. Όσον αφορά την εφαρμογή της MEUF για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αναφέρονται ο διαχωρισμός του ψευδαργύρου και χαλκού από μίγματα με ασβέστιο. [Klepac et al. 1991].

Γενικά, η πρόσφατη έρευνα στην MEUF επικεντρώνεται στην εκτίμηση της απόδοσης της μεμβράνης μέσω του καθορισμού των άριστων συνθηκών λειτουργίας και περιλαμβάνει όχι μόνο πειράματα διαλείποντος έργου σε αναδευόμενα κελιά αλλά και συνεχούς έργου διαχωρισμούς με τη χρήση μεμβρανοθηκών πορωδών ινών ή εφαπτομενικής ροής. Οι εξεταζόμενοι παράγοντες είναι η διαφορά πίεσης, το MWCO της μεμβράνης, η μοριακή αναλογία επιφανειοδραστικών ενώσεων και διαλυμένης ουσίας, το είδος της επιφανειοδραστικής ένωσης και των προσθέτων, το pH, η ιοντικής ισχύς κ.α. Η διαρροή του μονομερικού τασιενεργού στο πέρασμα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για την τρέχουσα έρευνα. Προτείνεται η χρήση μη τοξικών, βιοαποικοδομήσιμων τασιενεργών όπως λιπαροί όξυ μεθυλεστέρες (oxymethyldodecanoates), βιοτασιενεργά, φυσικές επιφανειοδραστικές ουσίες, μίγματα ανιοντικών - μη ιοντικών επιφανειοδραστικών ενώσεων (για τη μείωση του CMC), και πολυηλεκτρολυτών (polyelectrolyte-surfactant complex).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6 Υλικά και Μέθοδοι

6.1 Υλικά

6.1.1 Μεμβράνες

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία μεμβράνες οξικής κυτταρίνης και μεμβράνες πολυσουλφόνης με ονομαστική τιμή cut-off 5000,10000,30000 για κάθε τύπο μεμβράνης.Οι παραπάνω μεμβράνες προμηθεύθηκαν από την εταιρία Sartorius.

6.1.2 Τασιενεργά

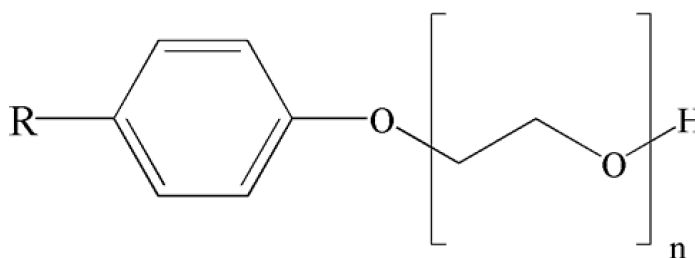
Δύο ομόλογες σειρές αιθοξυλιωμένων μη ιοντικών (συμβατικών) τασιενεργών χρησιμοποιήθηκαν: (i) η σειρά Triton (αιθοξυλιωμένες οκτυλφαινόλες) αποκτηθείσα από την DOW Chemicals και (ii) η σειρά Neodol (αιθοξυλιωμένες αλκοόλες) αποκτηθείσα από τη Shell. Και στις δυο ομόλογες σειρές, το υδρόφιλο τμήμα του μορίου αποτελείται από έναν αριθμό αιθοξυλιωμένων ομάδων $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$. Όσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός n, τόσο πιο υδρόφιλο είναι το μόριο. Το υδρόφοβο τμήμα είναι η υδρογονοανθρακική αλυσίδα. Τα τρία μέλη της σειράς Neodol, καθώς επίσης και τα τρία μέλη της σειράς Triton κατέχουν την ίδια υδροφοβικότητα δηλαδή τον αριθμό των ομάδων αιθυλενοξειδίου και διαφέρουν μόνο στην υδροφιλικότητα. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο σειρές έγκειται στη δομή της υδρόφοβης υδρογονοανθρακικής αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα, το υδρόφοβο τμήμα της σειράς Triton περιέχει μια διακλαδωμένη ανθρακική αλυσίδα με οκτώ άτομα άνθρακα και έναν αρωματικό δακτύλιο (Σχ.27), ενώ της σειράς Neodol αποτελείται από μια υδρογονοανθρακική αλυσίδα (Σχ.28) κατά 80 % γραμμική και κατά 20% διακλαδωμένη με μέσο αριθμό ατόμων άνθρακα 10.14. Σύμφωνα με τα τεχνικά φυλλάδια του κατασκευαστή, η σειρά Neodol έχει καθαρότητα της τάξης του 100 % και η σειρά Triton καθαρότητα της τάξης του 97%. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και οι ζαχαροεστέρες L1695 (Σχ.29) και S1670 (Σχ.30) οι οποίοι αποκτήθηκαν από την εταιρία Mitsubishi-Kagaku foods corporation.

Οι ιδιότητες (μέσο M.B, HLB, κλπ) των Triton, Neodol και ζαχαροεστέρων δίνονται στους πίνακες 6,7 και 8 αντίστοιχα.

Πίνακας 6: Ιδιότητες της ομόλογης σειράς τασιενεργών Triton

Τασιενεργό	Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	HLB	CMC(g/L)	Διαλυτότητα	n (CH ₂ -CH ₂ -O-)
X-100	646	13.5	0.18	s	10
X-102	756	14.3	0.28	s	12
X-114	558	12.4	0.15	s	8

οπου n ο αριθμός των αιθυλενοξειδίων

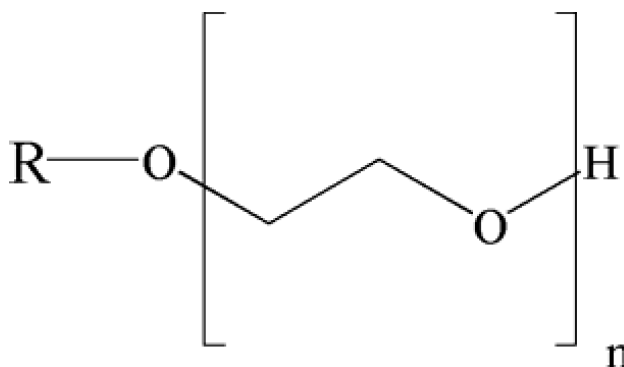


Σχήμα 27: Δομή της σειράς Triton

Πίνακας 7: Ιδιότητες της ομόλογης σειράς τασιενεργών Neodol.

Τασιενεργό	Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	HLB	CMC(g/L)	Διαλυτότητα	n (CH ₂ -CH ₂ -O-)
91-5E	380	11.6	0.3	S	5
91-6E	424	12.5	0.38	S	6
91-8E	512	13.7	0.512	S	8

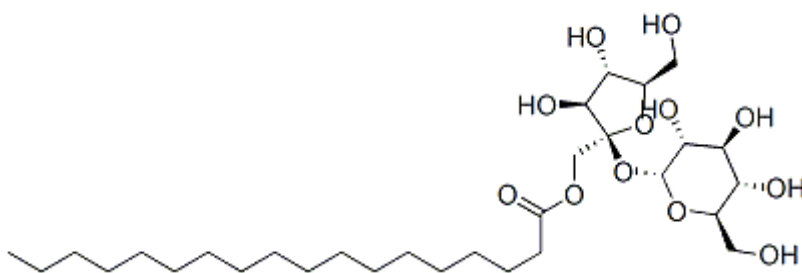
οπου n ο αριθμός των αιθυλενοξειδίων



Σχήμα 28: Δομή της σειράς Neodol

Πίνακας 8: Ιδιότητες των τασιενεργών S1670 και L1695

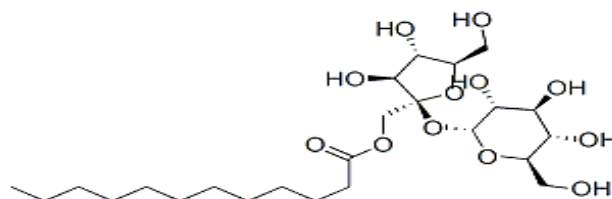
Τασιενεργό	Μέσο μοριακό βάρος (g/mol)	HLB	CMC(g/L)	Διαλυτότητα
S1670	646	16	0.8	s
L1695	600	16	0.95	s



Σχήμα 30: Δομή του S1670

Η κατανομή του ζαχαροεστέρα S1670 είναι η εξής

- 75% μονοεστέρες
- 15% δι-τρι-πολυεστέρες



Σχήμα 29: Δομή του L1695

Η κατανομή του ζαχαροεστέρα L1695 είναι η εξής

- 80% μονοεστέρες
- 20% δι-τρι-πολυεστέρες

Τα κριτήρια για την επιλογή των μη ιοντικών τασιενεργών ήταν:

- Η διάθεσιμότητα των επιλεγθέντων τασιενεργών σε ομόλογες σειρές (με την ίδια υδρόφοβη αλλά διαφορετική υδρόφιλη ομάδα) και σε ικανοποιητική καθαρότητα ώστε να είναι δυνατή η μελέτη της διαφοροποίησης των αλληλεπιδράσεων, που προκαλείται στα εξετασθέντα διεπιφανειακά φαινόμενα. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί ασφαλώς να αποδοθεί στη βαθμιαία μεταβολή των υδρόφιλων ομάδων στο μόριο μεταξύ των μελών κάθε ομόλογης σειράς.
- Η επιλογή δύο ομόλογων σειρών με διαφορετική υδρόφοβη ομάδα αλλά παρόμοια συνολική υδροφοβικότητα (η μία υδρόφοβη ομάδα περιέχει και αρωματικό δακτύλιο και η άλλη μόνο αλκυλική αλυσίδα). Η επιλογή αυτή επιτρέπει την πιθανολόγηση μηχανισμών με βάση την υδρόφοβη ομάδα και την ερμηνεία της διαφοροποιημένης συμπεριφοράς στην εξέταση των διεπιφανειακών φαινομένων.
- Τα τασιενεργά ανήκουν σε κατηγορίες με ευρύτατη χρήση εφαρμογών και κυρίαρχη θέση τόσο στο ερευνητικό όσο και εμπορικό επίπεδο.
- Ο μη ιοντικός χαρακτήρας των τασιενεργών αποκλείει την ανάπτυξη ισχυρών ή λιγότερο ισχυρών δυνάμεων στη διεπιφάνεια.
- Οι μικρές τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίου και τα μεγάλα μικύλια των μη ιοντικών τασιενεργών, τα οποία επιτρέπουν τη χρήση μεμβρανών υψηλού cut-off (και κατά συνέπεια υψηλούς ρυθμούς ροής).
- Νεωτερό στοιχείο η διερεύνηση της επίδρασης της υδρόφιλης - λιπόφιλης ισορροπίας (HLB) στα εξετασθέντα διεπιφανειακά φαινόμενα και κυρίως στη διαλυτοποίηση και την MEUF.

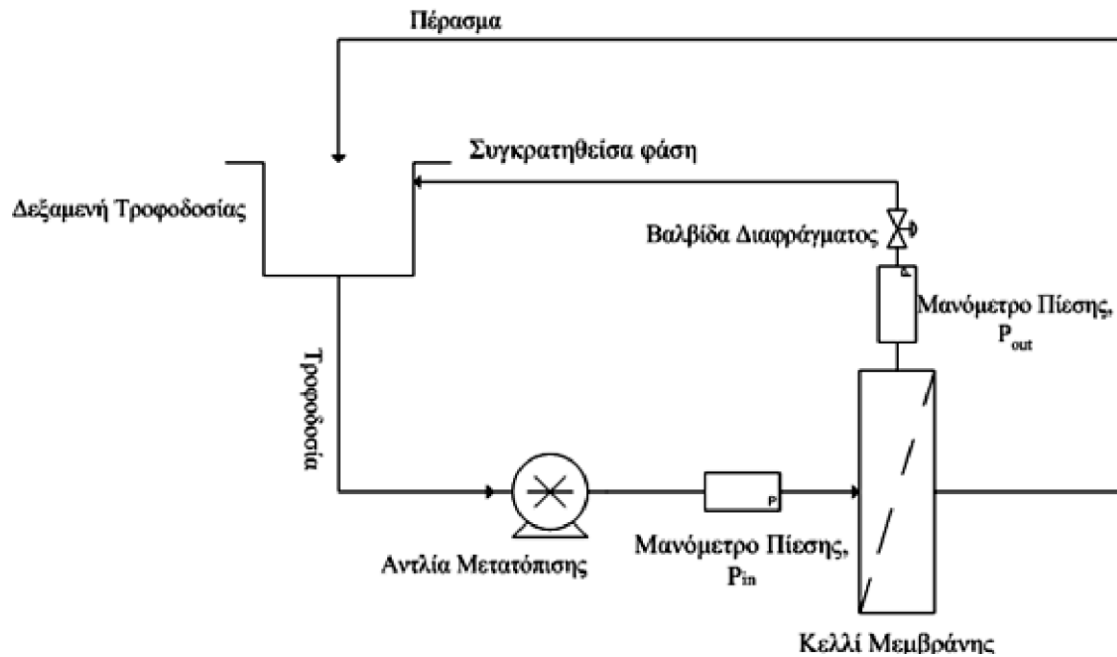
6.1.3 Ψευδάργυρος

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή ως ρύπος χρησιμοποιήσαμε τον ψευδάργυρο (Zn). Συγκεκριμένα για την παρασκευή του ρύπου παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ σε κατάλληλη συγκέντρωση ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 5ppm Zn^{2+} .

6.2 Πειραματική διαδικασία κατά την υπερδιήθηση

6.2.1 Συσκευή

Τα πειράματα υπερδιήθησης διεξήχθησαν σε μια εργαστηριακή μονάδα υπερδιήθησης εφαπτομενικής ροής (crossflow ultrafiltration unit), (Sartocon® Slice), εξοπλισμένη με μια αντλία διαφράγματος PUREFLO® 21 (θετικού εκτοπίσματος - positive displacement). Το σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής συσκευής δίνεται στο Σχ. 31



Σχήμα 31: Πειραματική διάταξη υπερδιήθησης

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα υπερδιήθησης ήταν κατασκευασμένες από πολυαιθεροσουλφονη (KPESU) και από κυτταρίνη (Hydrosart) με ονομαστικό cut-off και οι δύο τα 5.000, 10.000 και 30.000. Οι μεμβράνες είναι υπο μορφή κασετίνας (Σχ 32). Επίσης στο Σχ.33 δίνεται το κελλί της μεμβράνης κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα.



Σχήμα 32: Μορφή κασετίνας μεμβράνης υπερδιήθησης



Σχήμα 33: Το κελί της μεμβράνης υπερδιήθησης κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα.

6.2.2 Διαδικασία ενισχυμένης υπερδιήθησης με διαλύματα μικκυλίων τασιενεργών-ρύπου

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενισχυμένης υπερδιήθησης με διαλύματα μικκυλίων τασιενεργού-ρύπου καθώς και με διαλύματα καθαρού νερού-ρύπου. Ειδικότερα, στη δεξαμενή τροφοδοσίας αναμίχθηκε 1l υδατικού διαλύματος τασιενεργού με 1l υδατικού διαλύματος ψευδαργύρου ώστε η συγκέντρωση του τασιενεργού να είναι 3CMC και του Zn 5ppm. Μετά από 10 λεπτά μηχανικής ανάδευσης στα 100 rpm, ξεκίνησε η διήθηση σε διαμεμβρανιακή πίεση 1 bar ($P_{in} = 2$ bar and $P_{out} = 0$ bar)

Αυτά τα πειράματα αποτελούνταν από τρεις φάσεις:

- *Υπερδιήθηση καθαρού νερού (αρχικά)*

Η ροή του καθαρού νερού μετρήθηκε αρχικά για 60 min και η τιμή της ροής στο τέλος αυτής της περιόδου (σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης) ονομάστηκε J_{wo} .

- *Υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος τασιενεργού-ρύπου*

Στο καθαρό νερό προστέθηκε το διάλυμα του τασιενεργού με τον ρύπο και η ροή περάσματος καταγράφηκε για 240 min, η τιμή της ροής στο τέλος αυτής της περιόδου ονομάστηκε J_s .

- *Υπερδιήθηση καθαρού νερού (τελικά)*

Τέλος, η ροή του καθαρού νερού καταγράφηκε ξανά για 60 min, αφού το κελί της μεμβράνης εκπλύθηκε για πολλές φορές με φρέσκο νερό μέχρι την εμφάνιση μιας σταθερής ροής περάσματος και μη εμφάνιση αφρού στο πέρασμα. Η τιμή της δηλώθηκε ως J_{wf} .

Τα μεγέθη που ενδιαφέρουν για την εξέταση της συμπεριφοράς μιας διεργασίας υπερδιήθησης είναι τα εξής:

- Η σχετική ροή (relative flux) RF που ορίζεται ως:

$$RF = \left(\frac{J_s}{J_{wo}} \right) \cdot 100 (\%)$$

Το μέγεθος $100 - RF$ είναι ένα μέτρο της μείωσης ροής που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της υπερδιήθησης.

- Η ανάκτηση ροής (flux recovery) FR ορίζεται ως

$$FR = \left(\frac{J_{wf}}{J_{wo}} \right) \cdot 100 (\%)$$

Το μέγεθος $100 - FR$ προφανώς αντιστοιχεί στην μη αντιστρέψιμη πτώση της ροής.

Το μέγεθος $FR - RF$ αντιστοιχεί στην αντιστρέψιμη πτώση ροής η οποία προκαλείται είτε λόγω του φαινομένου πόλωσης συγκέντρωσης (concentration polarization) είτε λόγω αντιστρέψιμου φαινομένου προσρόφησης.

6.2.3 Ανάλυση

Η ανάλυση των δειγμάτων διαλύματος τασιενεργού-ρύπου για τον προσδιορισμό του Zn^{2+} και του διαλύματος περάσματος της μεμβράνης πραγματοποιήθηκε με ατομική απορρόφηση (AAS).

7 Αποτελέσματα ροής κατά την υπερδιήθηση διαλυμάτων τασιενεργού ρύπου

7.1 Μεμβράνες κυτταρίνης

Καταγράφηκαν οι ροές περάσματος ,καθαρού νερού- Zn^{2+} και διαλύματος Zn^{2+} (5ppm)-τασιενεργού 3CMC , συναρτήσει του χρόνου για τις τρεις μεμβράνες κυτταρίνης ονομαστικού cut off 5.000,10.000,30.000 σε συνθήκες $P_{in}=2$ bar, $P_{out}=0$ bar, $T=20\pm 2$ °C. Τα αποτελέσματα της ροής συναρτήσει του χρόνου για το υδατικό διάλυμα Zn^{2+} δίνονται στον Πιν. 9 και το Σχ.34.

Τα αποτελέσματα ροής για την MEUF με διάλυμα Zn^{2+} -Triton δίνονται στους Πιν.10-12 και στα Σχ.35-37, με διαλύματα Zn^{2+} -Neodol στους Πιν.13-15 και στα Σχ.38-40 και με διαλύματα Zn^{2+} -ζαχαροεστέρων στους Πιν.16-17 και στα Σχ.41-42,

Επεξήγηση συμβόλων στους πίνακες ροής;

P_{per} : ροή περάσματος (m^3/m^2s)

P_{circ} : ροή ανακύκλωσης (m^3/m^2s)

P_{in} : Πίεση εισόδου στην μεμβράνη (bar)

P_{out} : Πίεση εξόδου από την μεμβράνη (bar)

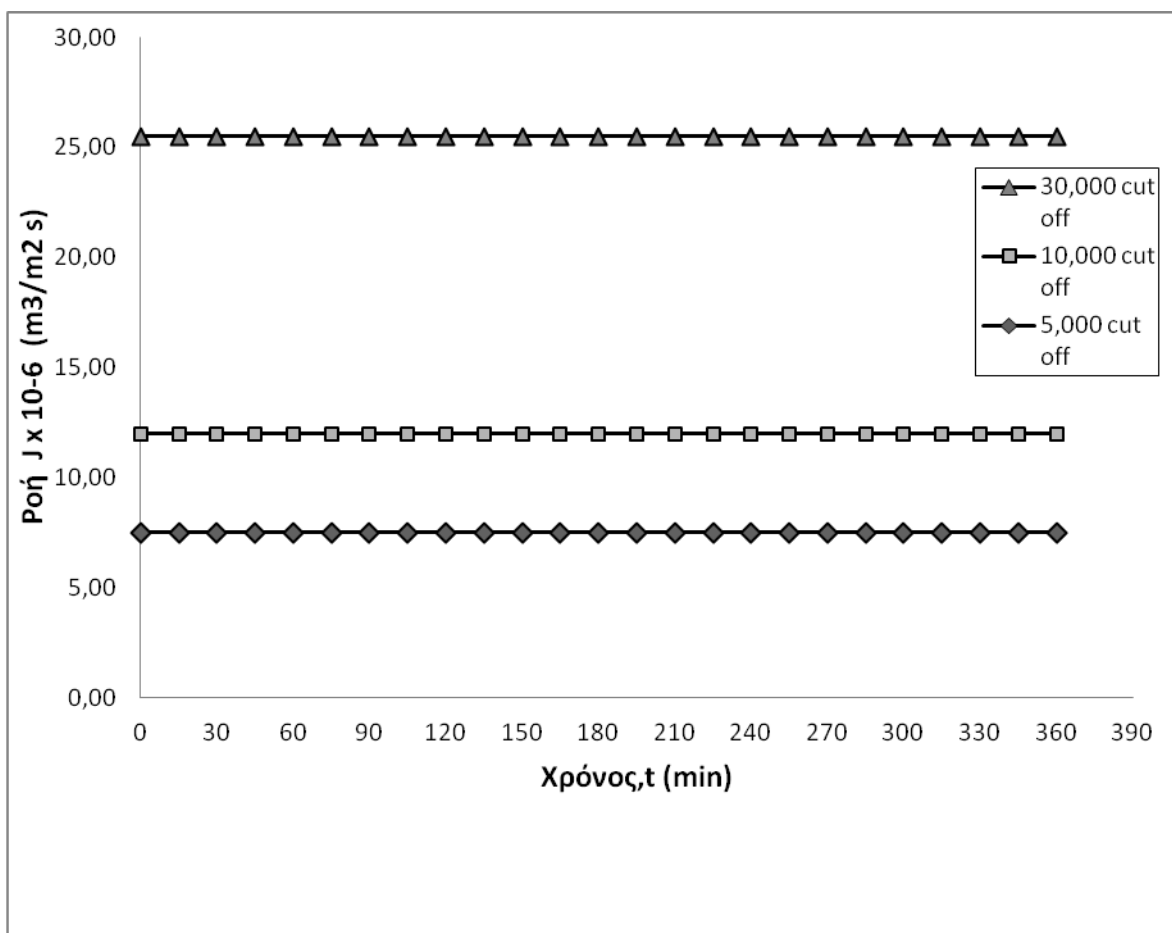
Μεμβράνη 5KH: μεμβράνη κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 5000

Μεμβράνη 10KH: μεμβράνη κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 10000

Μεμβράνη 30KH: μεμβράνη κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 30000

Πίνακας 9: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

t (min)	5KH		10KH		30KH	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
15	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
30	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
45	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
60	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
75	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
90	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
105	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
120	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
135	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
150	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
165	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
180	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
195	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
210	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
225	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
240	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
255	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
270	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
285	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
300	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
315	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
330	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
345	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67
360	7,50	800,00	12,00	500,00	25,50	396,67

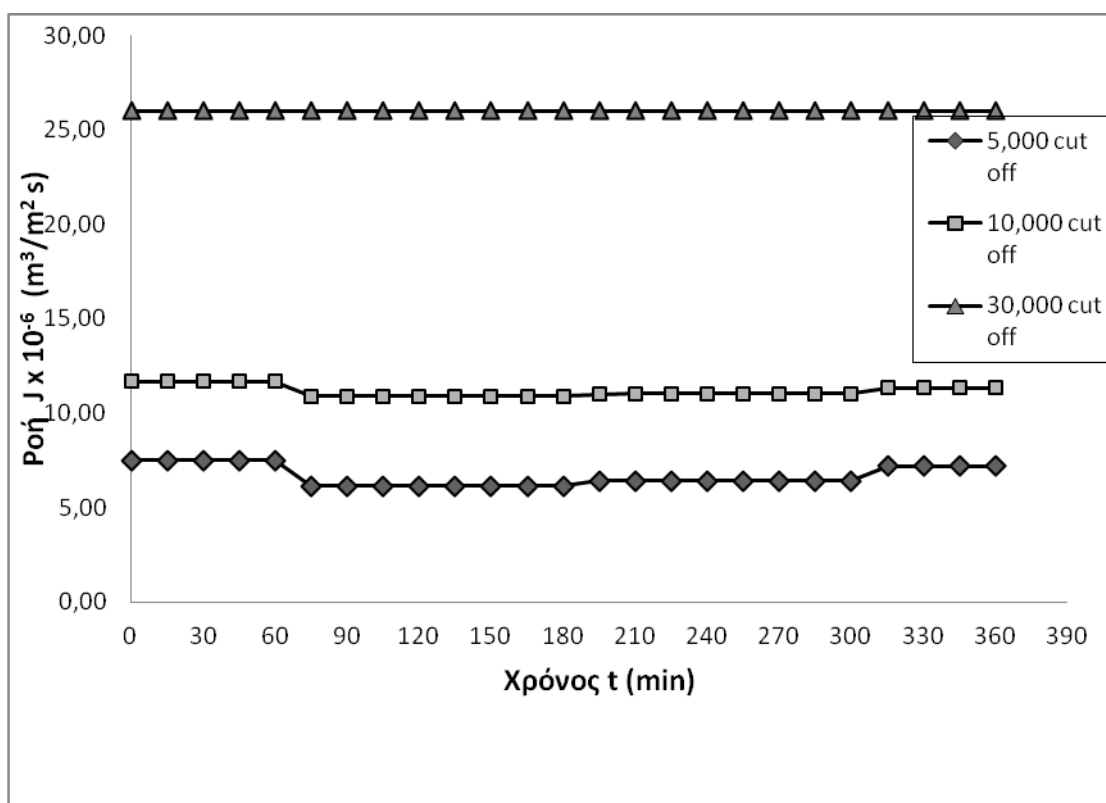


Σχήμα 34: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για Zn στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης

(P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 10: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-X114 (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

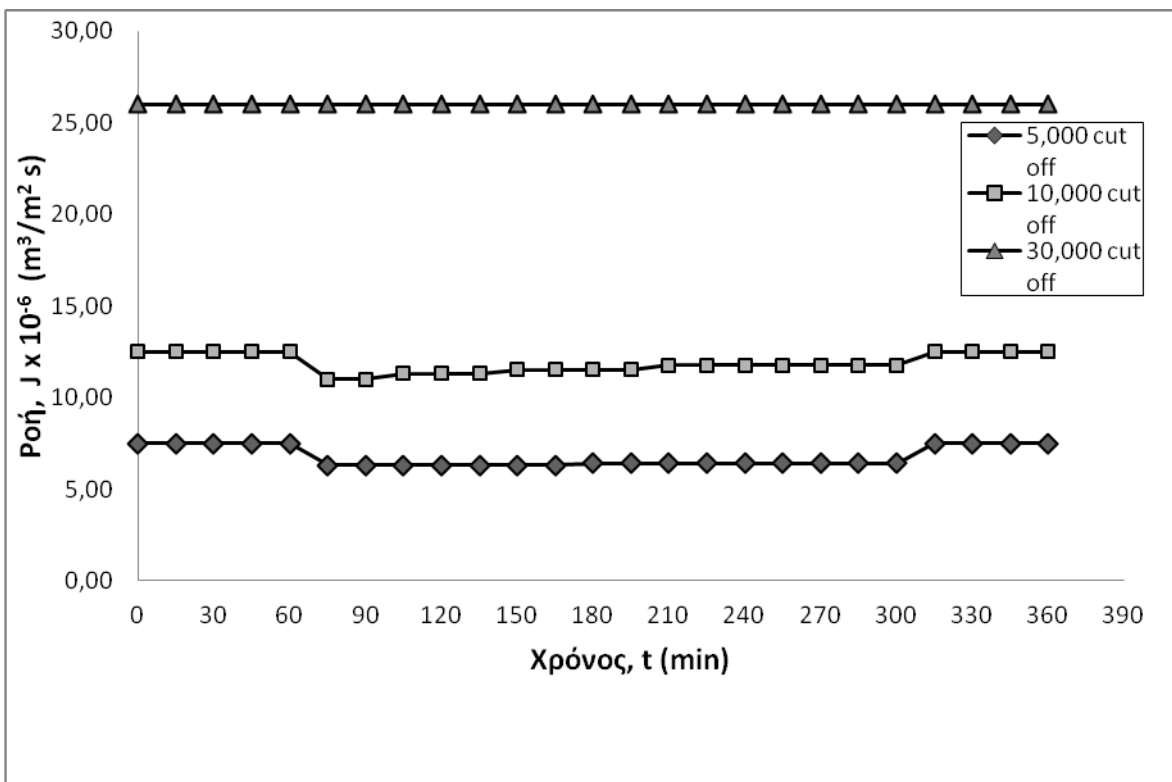
t (min)	5KH		10KH		30KH	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	7,50	666,67	11,67	500,00	26,00	396,67
15	7,50	666,67	11,67	500,00	26,00	396,67
30	7,50	666,67	11,67	500,00	26,00	396,67
45	7,50	666,67	11,67	500,00	26,00	396,67
60	7,50	666,67	11,67	500,00	26,00	396,67
75	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
90	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
105	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
120	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
135	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
150	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
165	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
180	6,13	666,67	10,90	500,00	26,00	396,67
195	6,41	666,67	11,00	500,00	26,00	396,67
210	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
225	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
240	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
255	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
270	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
285	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
300	6,41	666,67	11,02	500,00	26,00	396,67
315	7,20	666,67	11,33	500,00	26,00	396,67
330	7,20	666,67	11,33	500,00	26,00	396,67
345	7,20	666,67	11,33	500,00	26,00	396,67
360	7,20	666,67	11,33	500,00	26,00	396,67



Σχήμα 35: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-X114 στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 11: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-X100 ($P_{in}=2$ bar, $P_{out}=0$ bar, $T=20\pm 2$ °C)

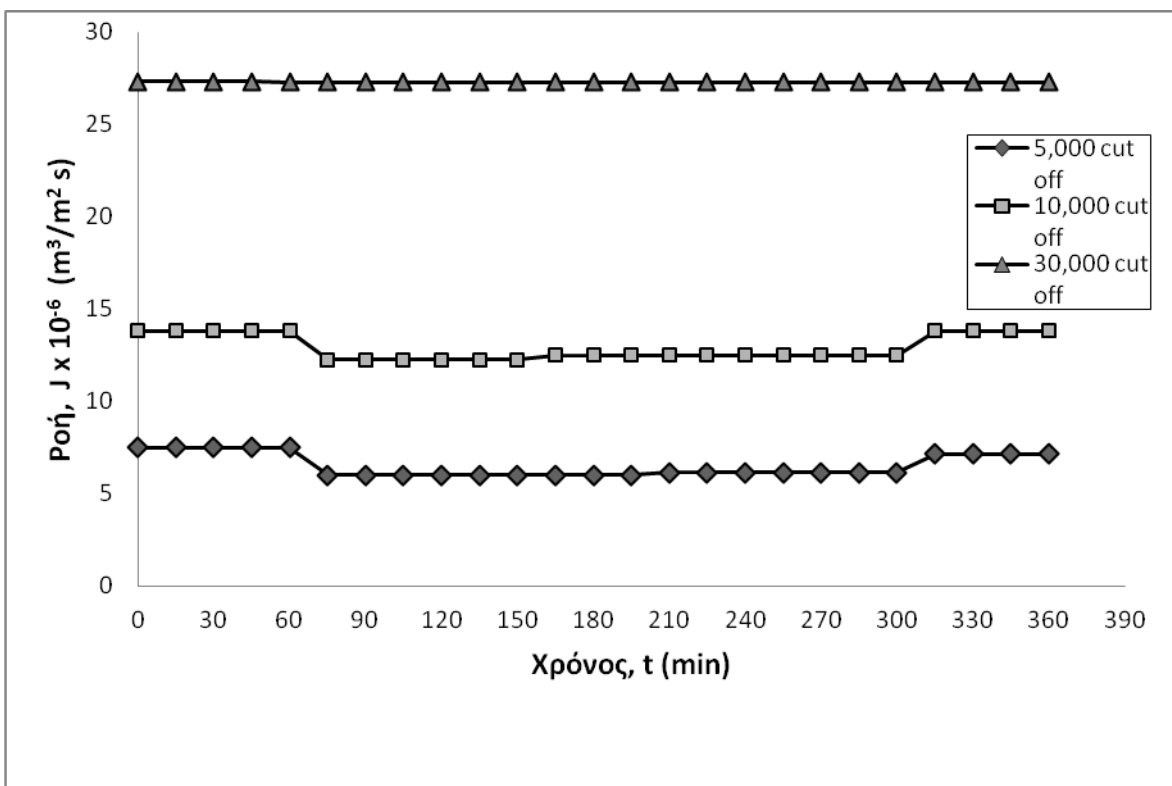
t (min)	5KH		10KH		30KH	
	$P_{per}(m^3/m^2s)$	$P_{circ}(m^3/m^2s)$	$P_{per}(m^3/m^2s)$	$P_{circ}(m^3/m^2s)$	$P_{per}(m^3/m^2s)$	P_{circ}
0	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
15	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
30	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
45	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
60	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
75	6,32	666,67	11,00	500,00	26,00	396,67
90	6,32	666,67	11,00	500,00	26,00	396,67
105	6,32	666,67	11,30	500,00	26,00	396,67
120	6,32	666,67	11,30	500,00	26,00	396,67
135	6,32	666,67	11,30	500,00	26,00	396,67
150	6,32	666,67	11,52	500,00	26,00	396,67
165	6,32	666,67	11,52	500,00	26,00	396,67
180	6,41	666,67	11,52	500,00	26,00	396,67
195	6,41	666,67	11,52	500,00	26,00	396,67
210	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
225	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
240	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
255	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
270	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
285	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
300	6,41	666,67	11,78	500,00	26,00	396,67
315	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
330	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
345	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67
360	7,50	666,67	12,50	500,00	26,00	396,67



Σχήμα 36: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-X100 στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 12: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-Χ102 (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

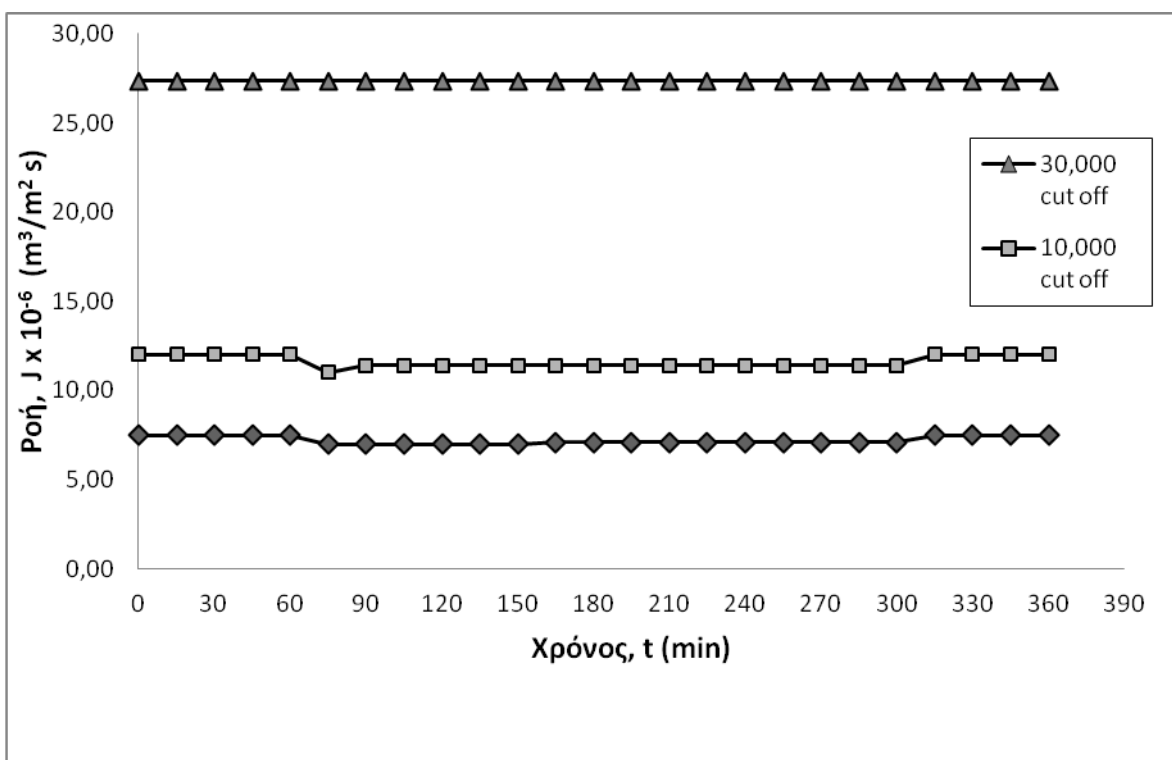
t (min)	5KH		10KH		30KH	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
15	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
30	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
45	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
60	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
75	6,00	666,6667	12,2	500,0	27,3	396,7
90	6,00	666,6667	12,2	500,0	27,3	396,7
105	6,00	666,6667	12,2	500,0	27,3	396,7
120	6,00	666,6667	12,2	500,0	27,3	396,7
135	6,00	666,6667	12,2	500,0	27,3	396,7
150	6,00	666,6667	12,2	500,0	27,3	396,7
165	6,00	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
180	6,00	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
195	6,00	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
210	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
225	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
240	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
255	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
270	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
285	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
300	6,14	666,6667	12,5	500,0	27,3	396,7
315	7,13	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
330	7,13	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
345	7,13	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
360	7,13	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7



Σχήμα 37: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-X102 στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 13: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-91-5E σε συνθήκες $P_{in}=2$ bar, $P_{out}=0$ bar, $T=20\pm 2$ °C

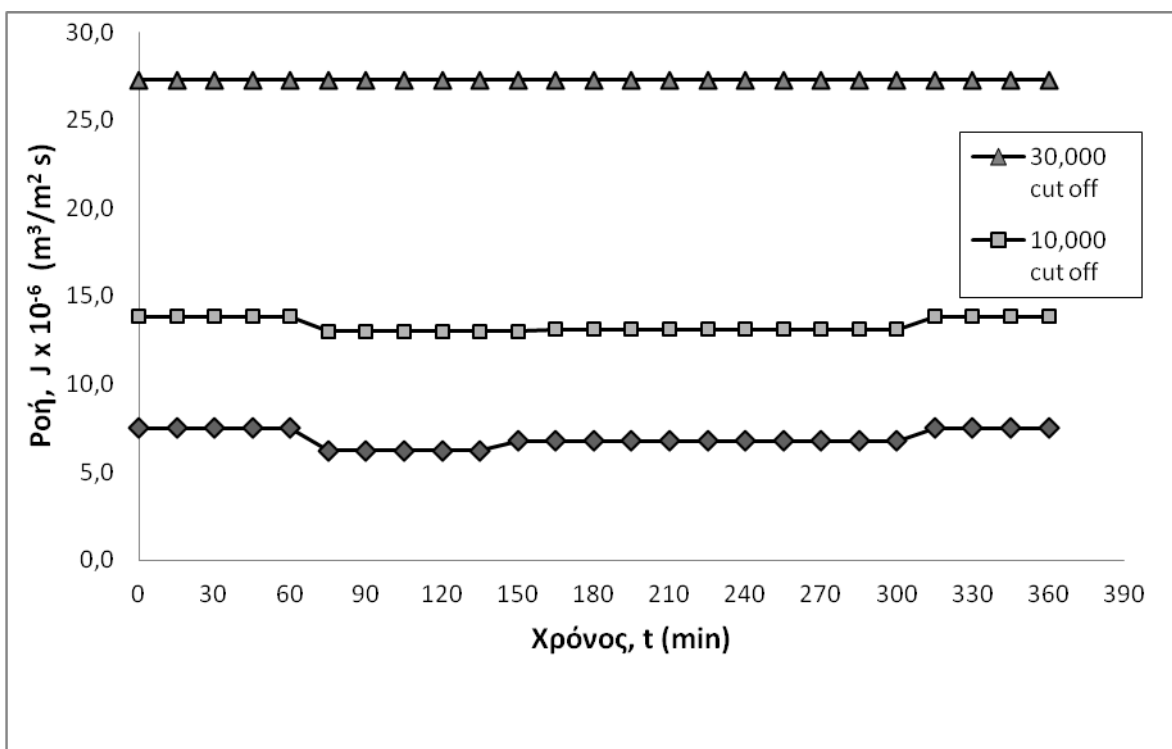
t (min)	5KH		10KH		30KH	
	$P_{per}(m^3/m^2s)$	$P_{circ}(m^3/m^2s)$	$P_{per}(m^3/m^2s)$	$P_{circ}(m^3/m^2s)$	$P_{per}(m^3/m^2s)$	$P_{circ}(m^3/m^2s)$
0	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
15	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
30	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
45	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
60	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
75	7,00	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
90	7,01	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
105	7,01	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
120	7,01	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
135	7,01	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
150	7,01	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
165	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
180	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
195	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
210	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
225	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
240	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
255	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
270	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
285	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
300	7,08	666,67	11,41	500,00	27,33	396,67
315	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
330	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
345	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67
360	7,50	666,67	12,00	500,00	27,33	396,67



Σχήμα 38: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-91-5E στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 14: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-91-6E (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

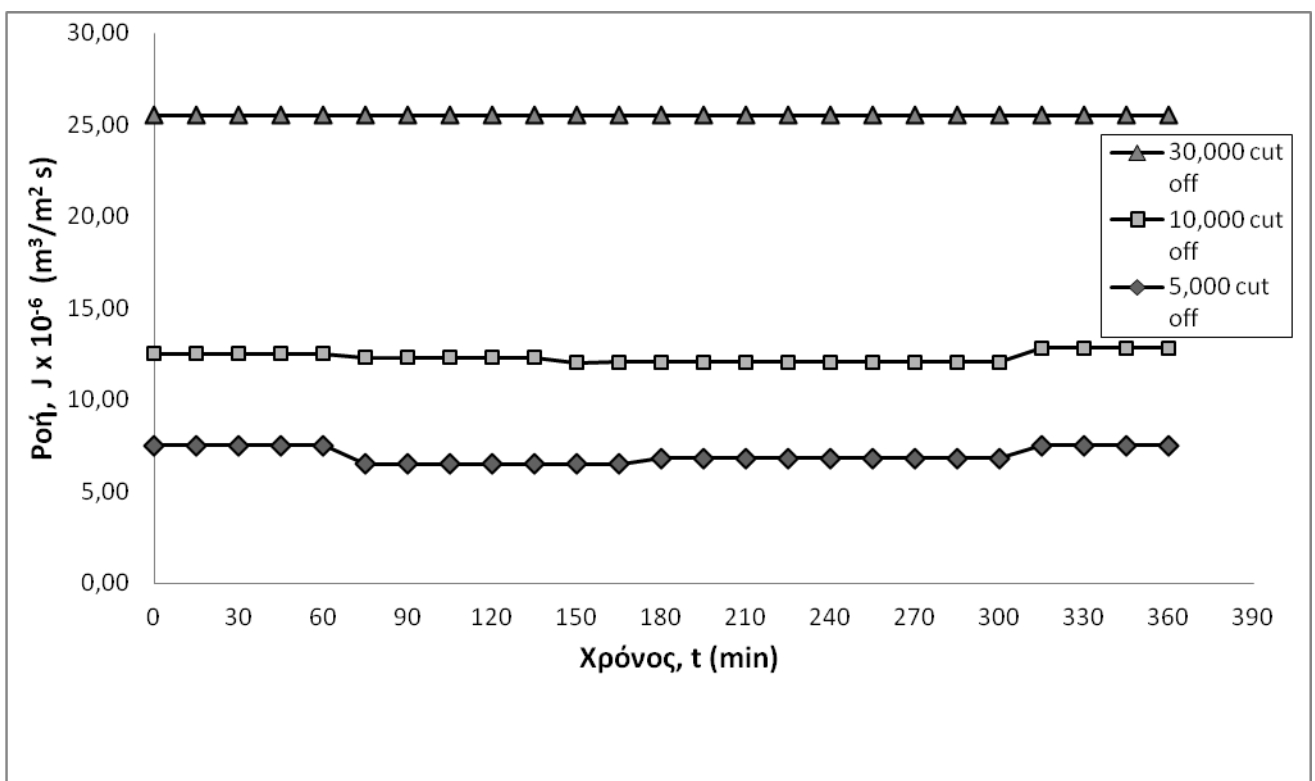
t (min)	5KH		10KH		30KH	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
15	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
30	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
45	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
60	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
75	6,23	666,6667	13,0	500,0	27,3	396,7
90	6,23	666,6667	13,0	500,0	27,3	396,7
105	6,23	666,6667	13,0	500,0	27,3	396,7
120	6,23	666,6667	13,0	500,0	27,3	396,7
135	6,23	666,6667	13,0	500,0	27,3	396,7
150	6,77	666,6667	13,0	500,0	27,3	396,7
165	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
180	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
195	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
210	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
225	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
240	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
255	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
270	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
285	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
300	6,77	666,6667	13,1	500,0	27,3	396,7
315	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
330	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
345	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7
360	7,5	666,6667	13,8	500,0	27,3	396,7



Σχήμα 39: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-91-6E στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 15: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-91-8E (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

t (min)	5KH		10KH		30KH	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	7,50	666,67	12,50	500,00	25,50	396,67
15	7,50	666,67	12,50	500,00	25,50	396,67
30	7,50	666,67	12,50	500,00	25,50	396,67
45	7,50	666,67	12,50	500,00	25,50	396,67
60	7,50	666,67	12,50	500,00	25,50	396,67
75	6,50	666,67	12,30	500,00	25,50	396,67
90	6,50	666,67	12,30	500,00	25,50	396,67
105	6,50	666,67	12,30	500,00	25,50	396,67
120	6,50	666,67	12,30	500,00	25,50	396,67
135	6,50	666,67	12,30	500,00	25,50	396,67
150	6,50	666,67	12,30	500,00	25,50	396,67
165	6,50	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
180	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
195	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
210	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
225	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
240	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
255	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
270	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
285	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
300	6,81	666,67	12,04	500,00	25,50	396,67
315	7,50	666,67	12,83	500,00	25,50	396,67
330	7,50	666,67	12,83	500,00	25,50	396,67
345	7,50	666,67	12,83	500,00	25,50	396,67
360	7,50	666,67	12,83	500,00	25,50	396,67

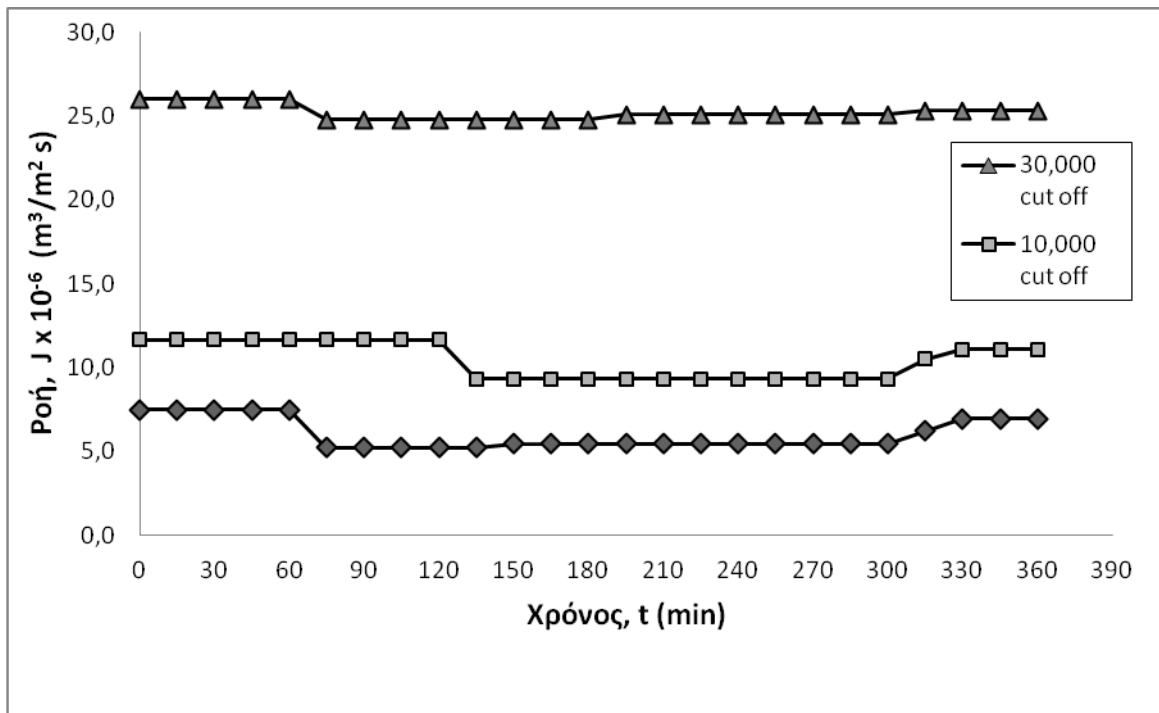


Σχήμα 40: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-91-8E στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης

($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πίνακας 16: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-S1670 (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

t (min)	5KH		10KH		30KH	
	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)
0	7,5	800	11,7	500,0	26,0	396,7
15	7,5	800	11,7	500,0	26,0	396,7
30	7,5	800	11,7	500,0	26,0	396,7
45	7,5	800	11,7	500,0	26,0	396,7
60	7,5	800	11,7	500,0	26,0	396,7
75	5,25	800	11,7	500,0	24,8	396,7
90	5,25	800	11,7	500,0	24,8	396,7
105	5,25	800	11,7	500,0	24,8	396,7
120	5,25	800	11,7	500,0	24,8	396,7
135	5,25	800	9,3	500,0	24,8	396,7
150	5,48	800	9,3	500,0	24,8	396,7
165	5,48	800	9,3	500,0	24,8	396,7
180	5,48	800	9,3	500,0	24,8	396,7
195	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
210	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
225	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
240	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
255	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
270	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
285	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
300	5,48	800	9,3	500,0	25,1	396,7
315	6,22	800	10,5	500,0	25,3	396,7
330	6,95	800	11,1	500,0	25,3	396,7
345	6,95	800	11,1	500,0	25,3	396,7
360	6,95	800	11,1	500,0	25,3	396,7

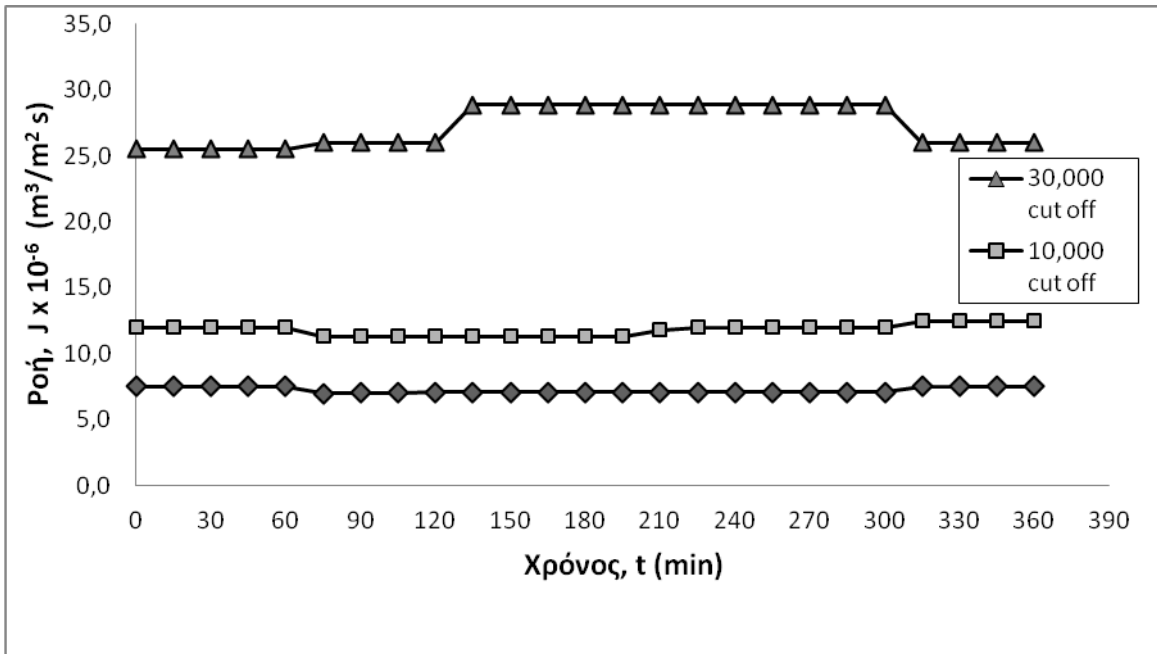


Σχήμα 41: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-L1695 στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης

($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πίνακας 17: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες κυτταρίνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-L1695 (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

t (min)	5KH		10KH		30KH	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	7,5	800	12,0	500,0	25,5	396,7
15	7,5	800	12,0	500,0	25,5	396,7
30	7,5	800	12,0	500,0	25,5	396,7
45	7,5	800	12,0	500,0	25,5	396,7
60	7,5	800	12,0	500,0	25,5	396,7
75	7,0	800	11,3	500,0	26,0	396,7
90	7,0	800	11,3	500,0	26,0	396,7
105	7,1	800	11,3	500,0	26,0	396,7
120	7,1	800	11,3	500,0	26,0	396,7
135	7,1	800	11,3	500,0	28,8	396,7
150	7,1	800	11,3	500,0	28,8	396,7
165	7,1	800	11,3	500,0	28,8	396,7
180	7,1	800	11,3	500,0	28,8	396,7
195	7,1	800	11,3	500,0	28,8	396,7
210	7,1	800	11,8	500,0	28,8	396,7
225	7,1	800	12,0	500,0	28,8	396,7
240	7,1	800	12,0	500,0	28,8	396,7
255	7,1	800	12,0	500,0	28,8	396,7
270	7,1	800	12,0	500,0	28,8	396,7
285	7,1	800	12,0	500,0	28,8	396,7
300	7,1	800	12,0	500,0	28,8	396,7
315	7,5	800	12,5	500,0	26,0	396,7
330	7,5	800	12,5	500,0	26,0	396,7
345	7,5	800	12,5	500,0	26,0	396,7
360	7,5	800	12,5	500,0	26,0	396,7



Σχήμα 42: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-L1695 στην MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης
($P_{in}=2$ bar, $P_{out}=0$ bar, $T=20\pm 2$ °C)

7.2 Μεμβράνες Πολυσουλφόνης

Καταγράφηκαν οι ροές περάσματος και ανακύκλωσης ,υδατικού διαλύματος Zn^{2+} (5ppm) και υδατικού διαλύματος Zn^{2+} (5ppm)-τασιενεργού 3CMC , συναρτήσει του χρόνου για τις τρεις μεμβράνες πολυσουλφόνης ονομαστικού cut off 5.000,10.000,30.000 σε συνθήκες $P_{in}=2$ bar, $P_{out}=0$ bar, $T=20\pm 2$ °C. Τα αποτελέσματα της ροής συναρτήσει του χρόνου για το υδατικό διάλυμα Zn^{2+} δίνονται στον Πίνακα 18 και στο Σχ.43

Τα αποτελέσματα ροής για την MEUF με υδατικά διαλύματα Zn^{2+} -Triton δίνονται στους Πίνακες19-21 και στα Σχ.44-46, με τα υδατικά διαλύματα Zn^{2+} -Neodol στους Πίνακες 22-24 και στα Σχ.47-49 και με τα υδατικά διαλύματα ζαχαροεστέρων- Zn^{2+} στους Πίνακες 25-26 και στα Σχ.50-51.

Επεξήγηση συμβόλων στους πίνακες ροής;

P_{per} : ροή περάσματος (m^3/m^2s)

P_{circ} : ροή ανακύκλωσης (m^3/m^2s)

P_{in} : Πίεση εισόδου στην μεμβράνη (bar)

P_{out} : Πίεση εξόδου από την μεμβράνη (bar)

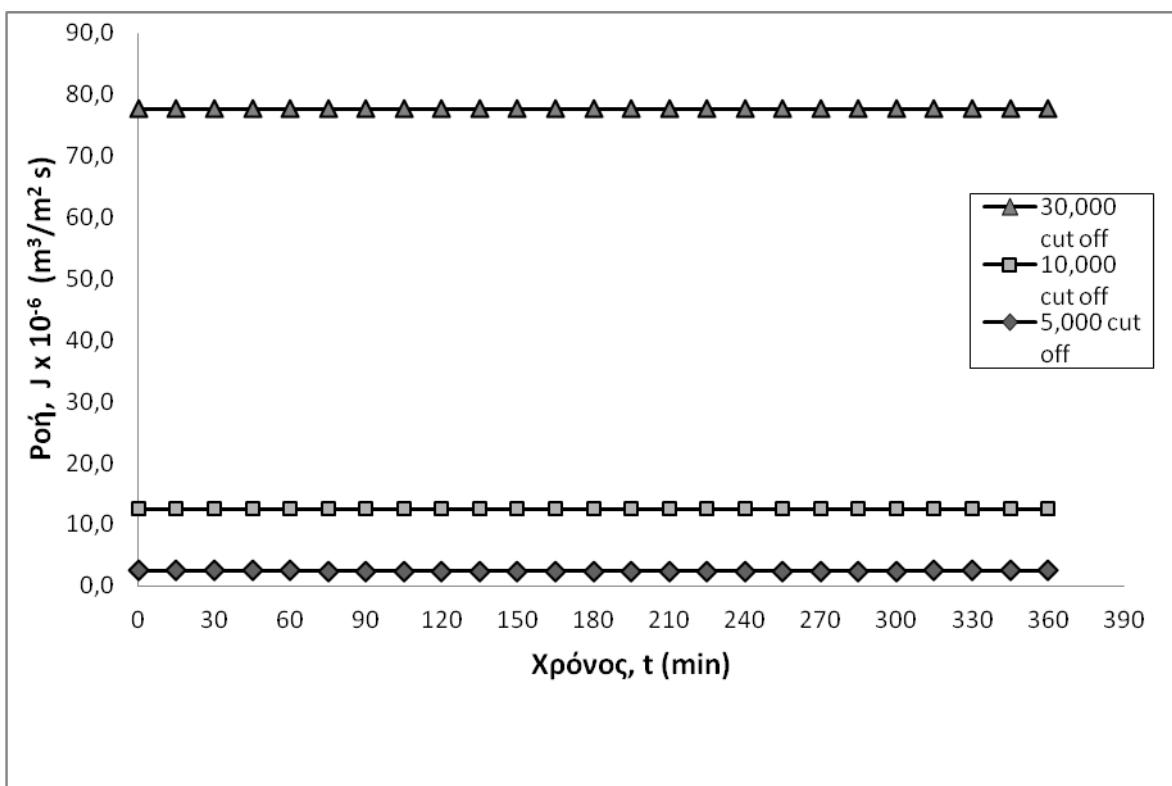
Μεμβράνη 5KPSU: μεμβράνη κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 5000

Μεμβράνη 10KPSU: μεμβράνη κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 10000

Μεμβράνη 30KPSU: μεμβράνη κυτταρίνης με ονομαστικό cut-off 30000

Πίνακας 18: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση καθαρού νερού- Zn
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

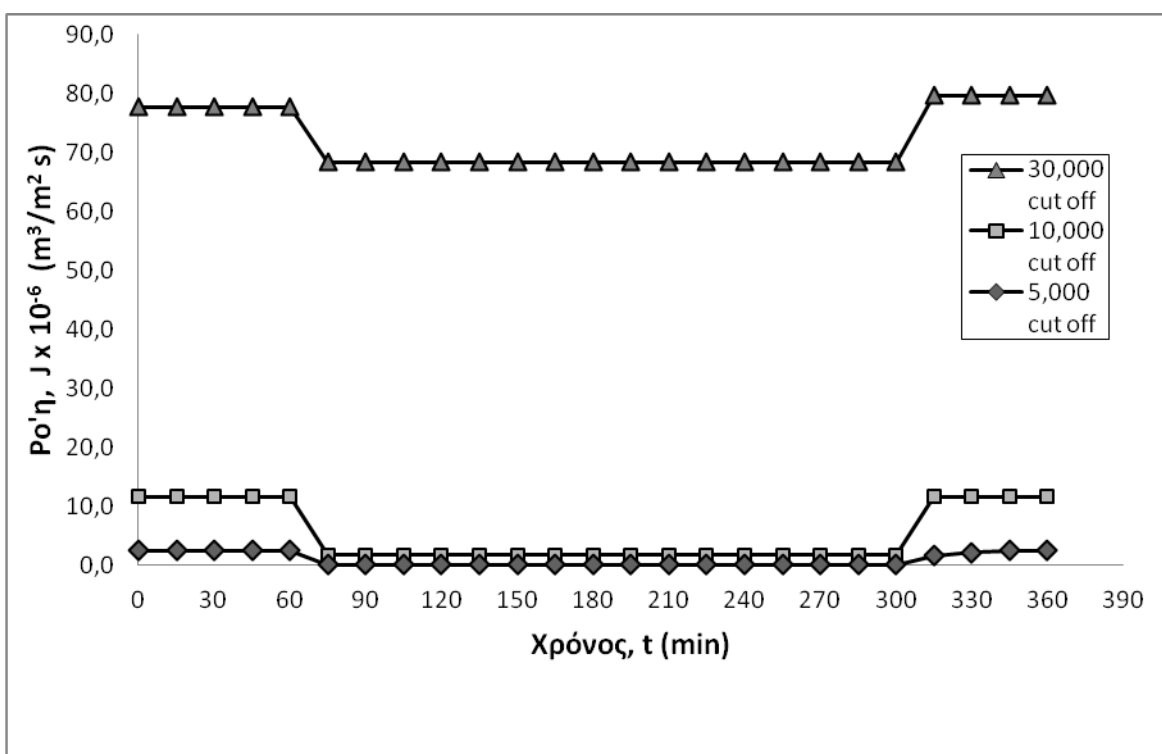
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0,00	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
15,00	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
30,00	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
45,00	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
60,00	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
75,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
90,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
105,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
120,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
135,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
150,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
165,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
180,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
195,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
210,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
225,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
240,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
255,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
270,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
285,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
300,00	2,4	600,0	12,5	550,0	77,7	658,3
315,00	2,50	600,00	12,50	550,00	77,70	658,30
330,00	2,50	600,00	12,50	550,00	77,70	658,30
345,00	2,50	600,00	12,50	550,00	77,70	658,30
360,00	2,50	600,00	12,50	550,00	77,70	658,30



Σχήμα 43: Ποή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα καθαρού νερού-Zn στην υπερδιήθηση στις μεμβράνες πολυσουλφόνης ($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πίνακας 19: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-X114 (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

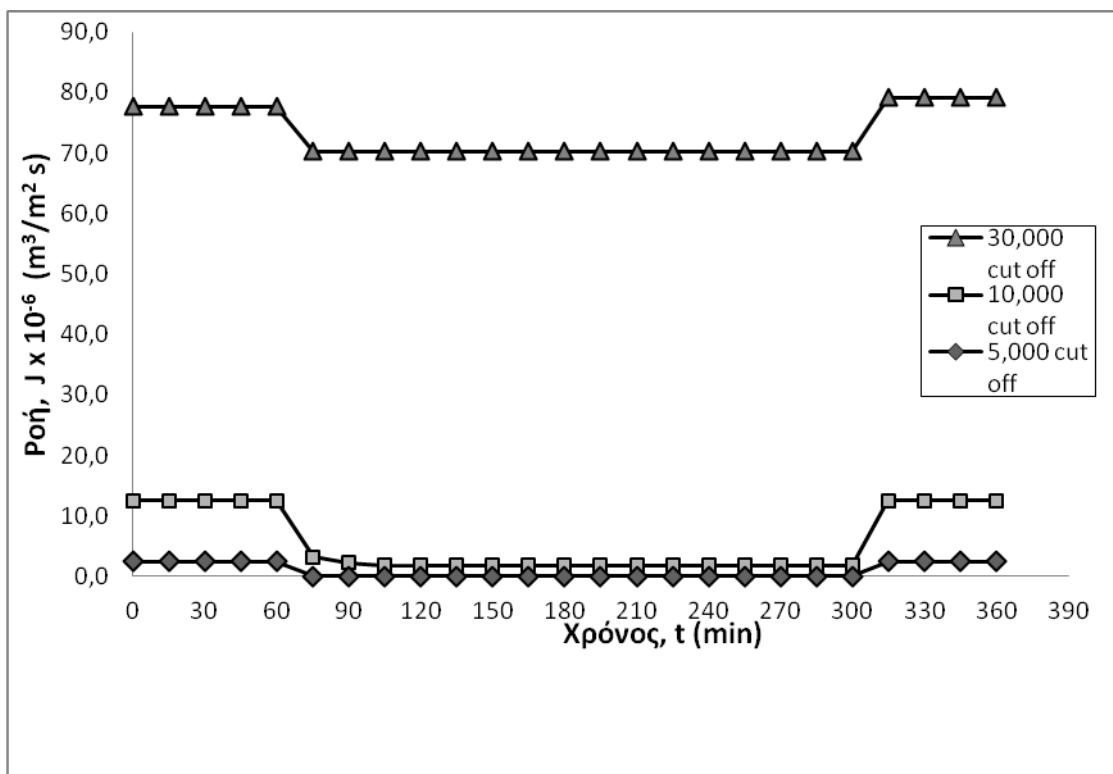
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	2,50	600	11,7	500,0	77,7	658,3
15	2,50	600	11,7	500,0	77,7	658,3
30	2,50	600	11,7	500,0	77,7	658,3
45	2,50	600	11,7	500,0	77,7	658,3
60	2,50	600	11,7	500,0	77,7	658,3
75	0,17	600	1,8	500,0	68,4	658,3
90	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
105	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
120	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
135	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
150	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
165	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
180	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
195	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
210	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
225	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
240	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
255	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
270	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
285	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
300	0,08	600	1,8	500,0	68,4	658,3
315	1,67	600	11,7	500,0	79,7	658,3
330	2,17	600	11,7	500,0	79,7	658,3
345	2,50	600	11,7	500,0	79,7	658,3
360	2,50	600	11,7	500,0	79,7	658,3



Σχήμα 44: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-X114 στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης ($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πίνακας 20: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-X100 (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

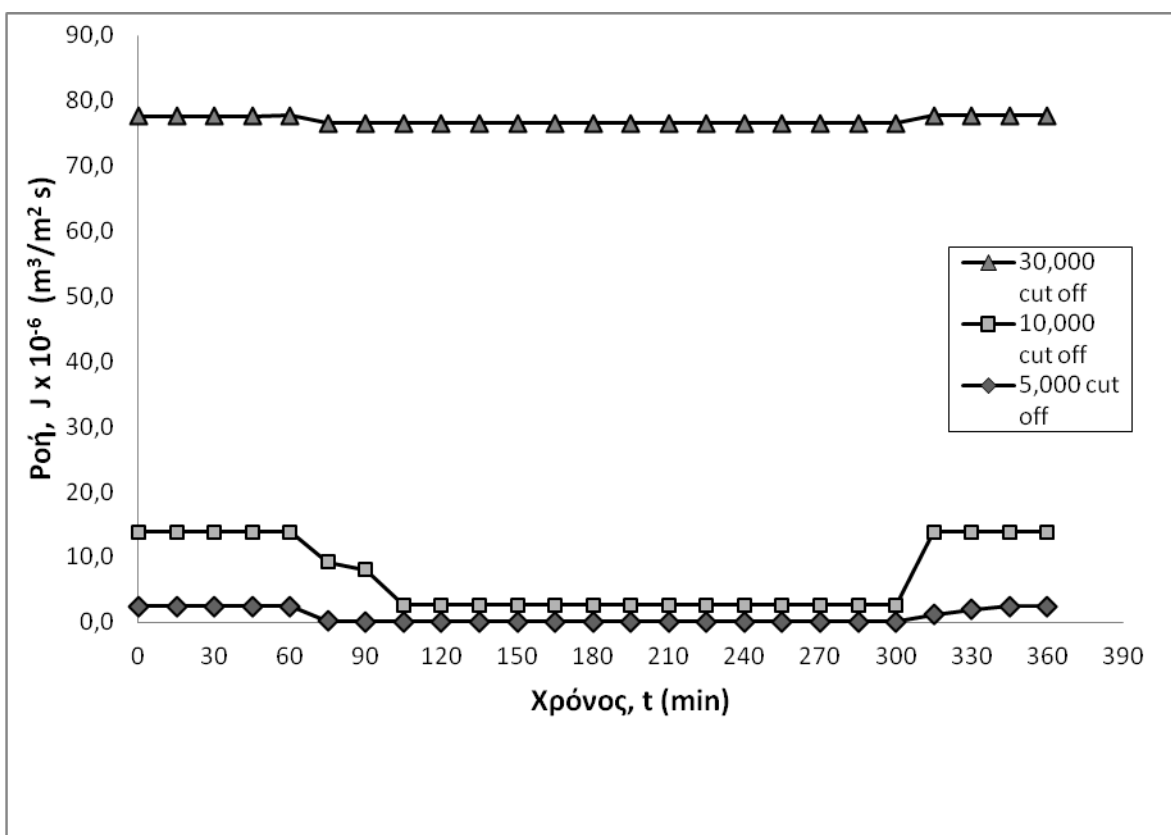
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
15	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
30	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
45	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
60	2,50	600,00	12,5	550,0	77,7	658,3
75	0,04	600,00	3,3	550,0	70,2	658,3
90	0,04	600,00	2,2	550,0	70,2	658,3
105	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
120	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
135	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
150	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
165	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
180	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
195	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
210	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
225	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
240	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
255	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
270	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
285	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
300	0,04	600,00	1,9	550,0	70,2	658,3
315	2,50	600,00	12,5	550,0	79,2	658,3
330	2,50	600,00	12,5	550,0	79,2	658,3
345	2,50	600,00	12,5	550,0	79,2	658,3
360	2,50	600,00	12,5	550,0	79,2	658,3



Σχήμα 45: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-X100 στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 21: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-X102 (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

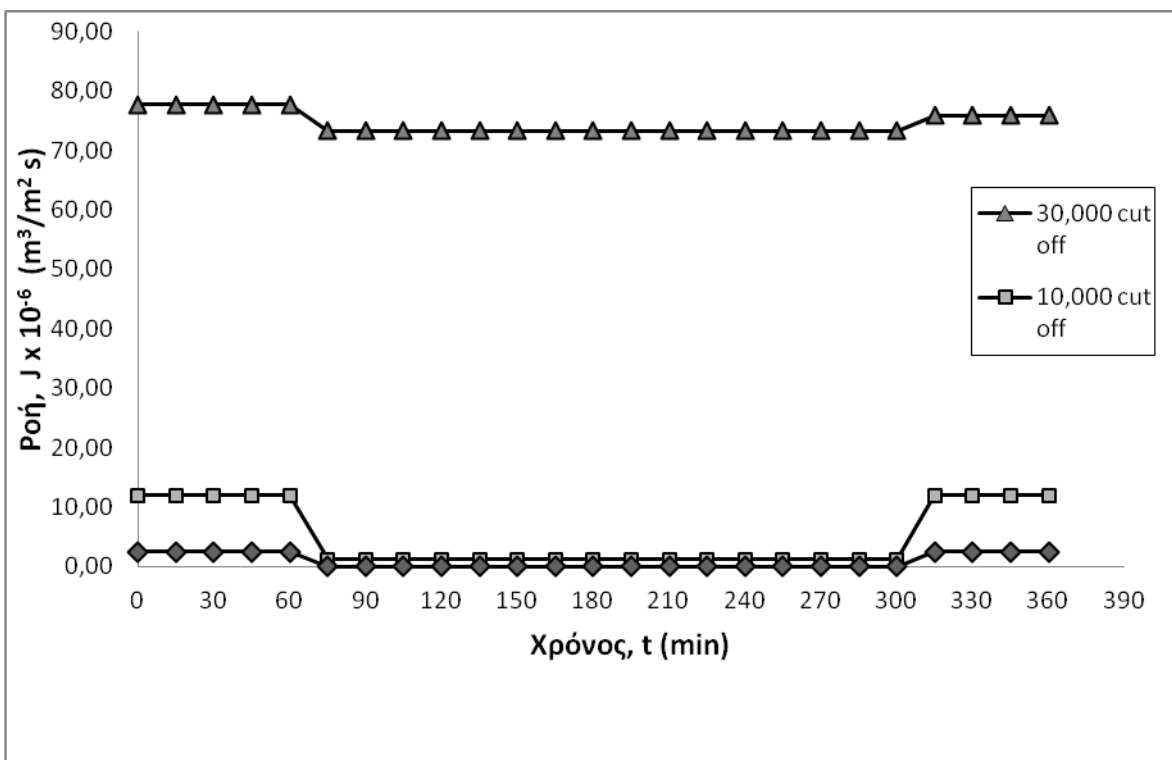
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
15	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
30	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
45	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
60	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
75	0,17	600,00	9,3	550,0	76,5	658,3
90	0,13	600,00	8,1	550,0	76,5	658,3
105	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
120	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
135	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
150	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
165	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
180	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
195	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
210	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
225	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
240	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
255	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
270	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
285	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
300	0,13	600,00	2,7	550,0	76,5	658,3
315	1,17	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
330	2,00	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
345	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3
360	2,50	600,00	13,8	550,0	77,7	658,3



Σχήμα 46: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-X102 στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 22: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-91-5E (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

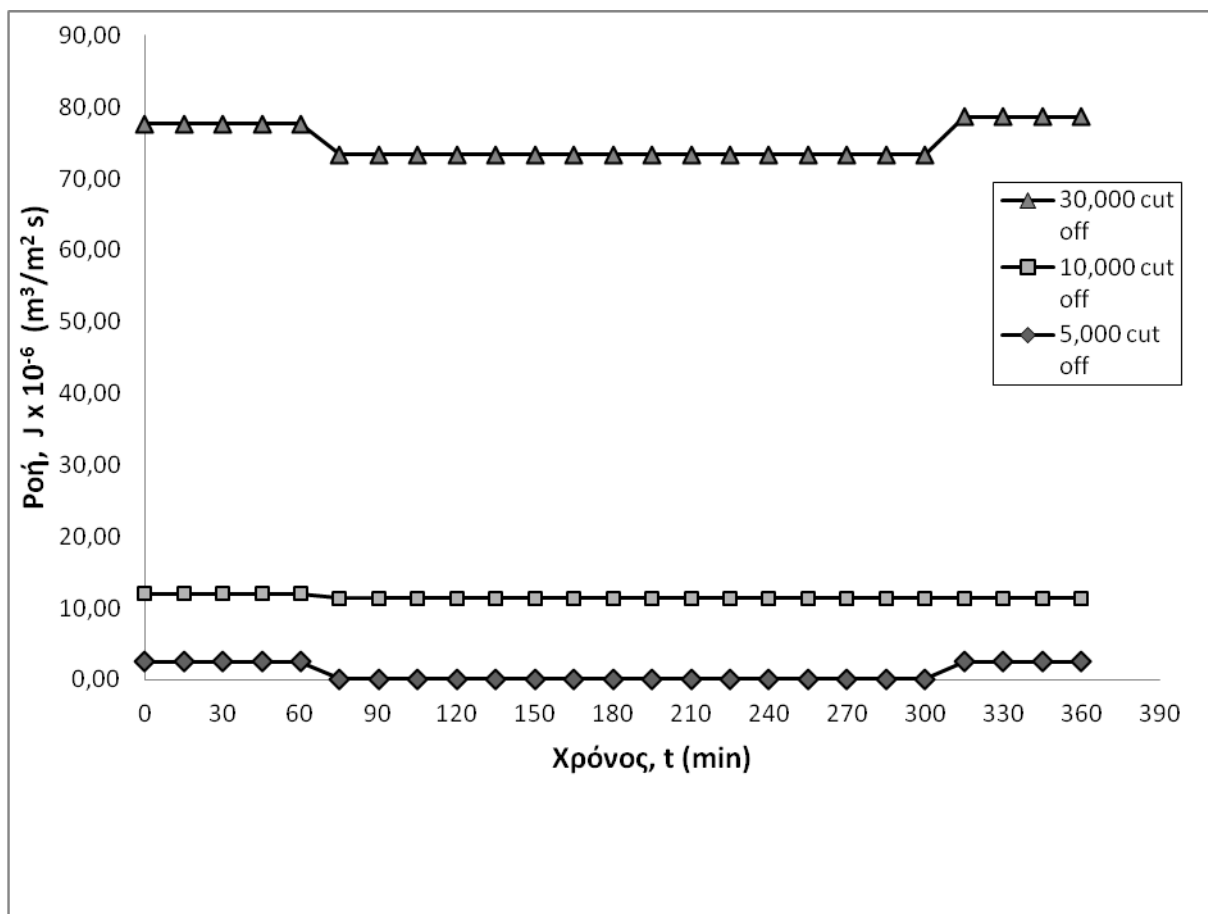
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	2,50	600,00	12,00	500,00	77,67	658,33
15	2,50	600,00	12,00	500,00	77,67	658,33
30	2,50	600,00	12,00	500,00	77,67	658,33
45	2,50	600,00	12,00	500,00	77,67	658,33
60	2,50	600,00	12,00	500,00	77,67	658,33
75	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
90	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
105	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
120	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
135	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
150	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
165	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
180	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
195	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
210	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
225	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
240	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
255	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
270	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
285	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
300	0,04	600,00	1,13	500,00	73,33	658,33
315	2,44	600,00	12,00	500,00	75,83	658,33
330	2,44	600,00	12,00	500,00	75,83	658,33
345	2,44	600,00	12,00	500,00	75,83	658,33
360	2,44	600,00	12,00	500,00	75,83	658,33



Σχήμα 47: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-91-5E στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

Πίνακας 23: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-91-6E (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

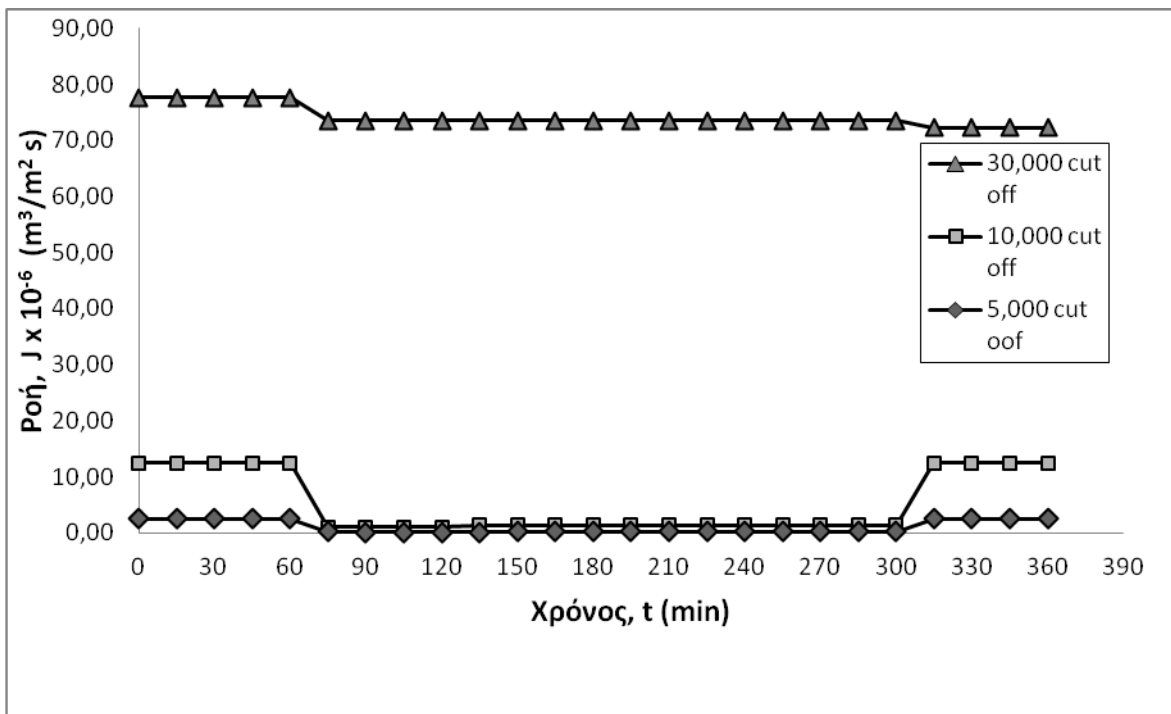
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)	Pper(m ³ /m ² s)	Pcirc(m ³ /m ² s)
0	2,50	600,00	12,00	416,67	77,67	658,33
15	2,50	600,00	12,00	416,67	77,67	658,33
30	2,50	600,00	12,00	416,67	77,67	658,33
45	2,50	600,00	12,00	416,67	77,67	658,33
60	2,50	600,00	12,00	416,67	77,67	658,33
75	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
90	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
105	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
120	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
135	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
150	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
165	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
180	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
195	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
210	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
225	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
240	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
255	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
270	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
285	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
300	0,13	600,00	11,33	416,67	73,33	658,33
315	2,50	600,00	11,33	416,67	78,67	658,33
330	2,50	600,00	11,33	416,67	78,67	658,33
345	2,50	600,00	11,33	416,67	78,67	658,33
360	2,50	600,00	11,33	416,67	78,67	658,33



Σχήμα 48: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-91-6E στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης ($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πίνακας 24: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-91-8E (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

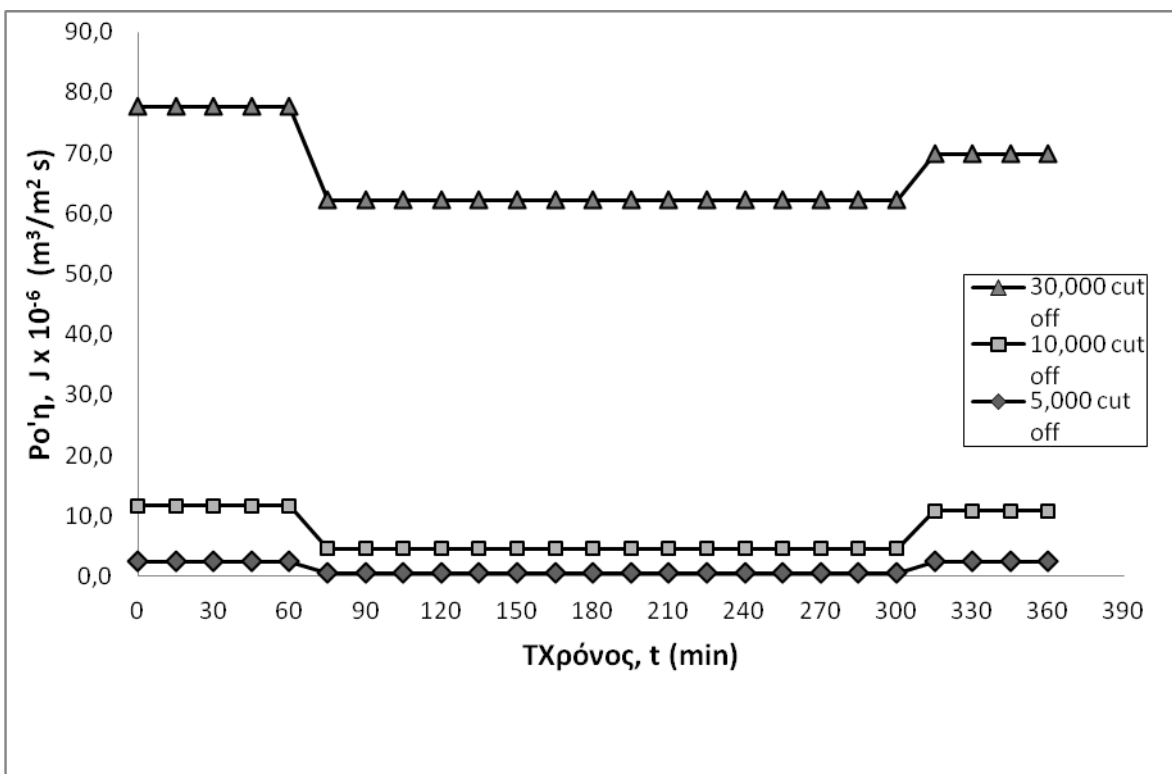
t (min)	5KPESU		10KPESU		30KPESU	
	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)
0	2,50	600,00	12,50	573,33	77,67	658,33
15	2,50	600,00	12,50	573,33	77,67	658,33
30	2,50	600,00	12,50	573,33	77,67	658,33
45	2,50	600,00	12,50	573,33	77,67	658,33
60	2,50	600,00	12,50	573,33	77,67	658,33
75	0,17	600,00	1,05	573,33	73,53	658,33
90	0,07	600,00	1,05	573,33	73,53	658,33
105	0,12	600,00	1,00	573,33	73,53	658,33
120	0,12	600,00	1,05	573,33	73,53	658,33
135	0,12	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
150	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
165	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
180	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
195	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
210	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
225	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
240	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
255	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
270	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
285	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
300	0,17	600,00	1,40	573,33	73,53	658,33
315	2,50	600,00	12,50	573,33	72,33	658,33
330	2,50	600,00	12,50	573,33	72,33	658,33
345	2,50	600,00	12,50	573,33	72,33	658,33
360	2,50	600,00	12,50	573,33	72,33	658,33



Σχήμα 49: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-91-8E στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης ($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Πίνακας 25: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-S1670 (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

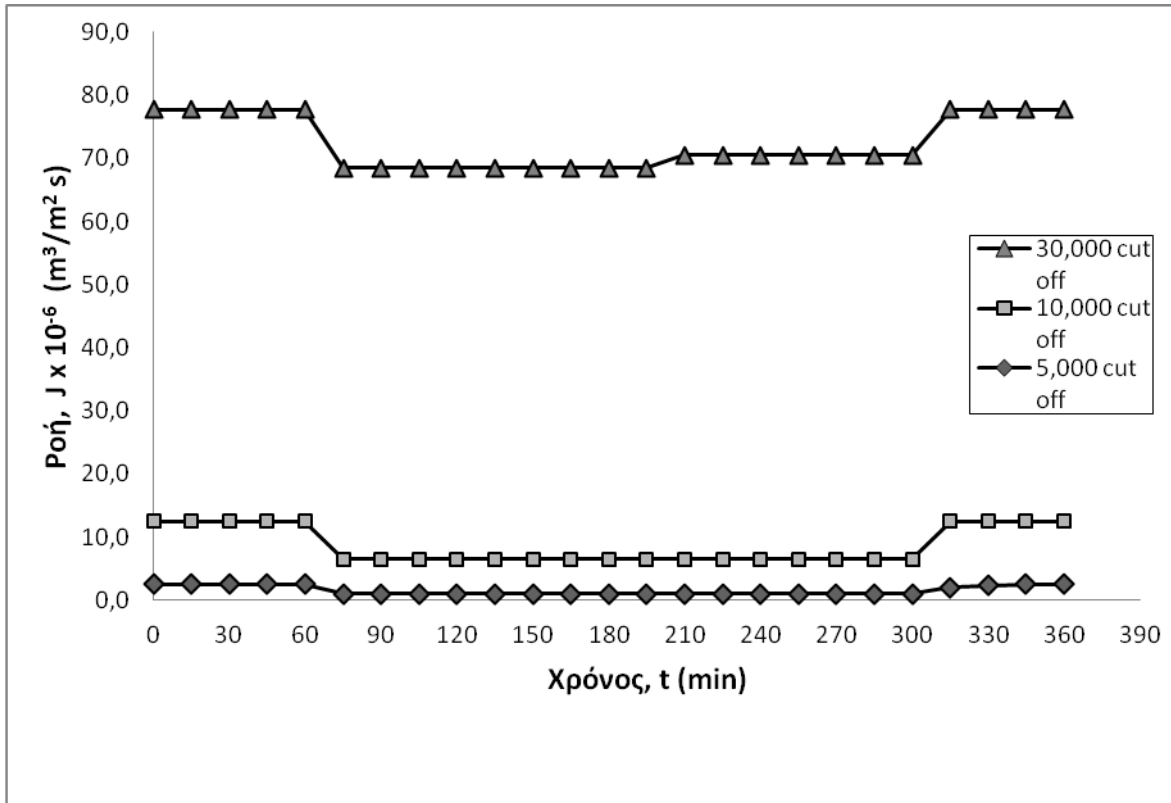
t (min)	5PESU		10PESU		30PESU	
	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)
0	2,5	600	11,7	500,0	77,7	658,3
15	2,5	600	11,7	500,0	77,7	658,3
30	2,5	600	11,7	500,0	77,7	658,3
45	2,5	600	11,7	500,0	77,7	658,3
60	2,5	600	11,7	500,0	77,7	658,3
75	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
90	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
105	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
120	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
135	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
150	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
165	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
180	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
195	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
210	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
225	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
240	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
255	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
270	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
285	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
300	0,58	600	4,6	500,0	62,2	658,3
315	2,5	600	10,8	500,0	69,8	658,3
330	2,5	600	10,8	500,0	69,8	658,3
345	2,5	600	10,8	500,0	69,8	658,3
360	2,5	600	10,8	500,0	69,9	658,3



Σχήμα 50: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-S1670 στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 οC)

Πίνακας 26: Μέτρηση ροής για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης κατά την υπερδιήθηση υδατικού διαλύματος Zn-L1695 (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

t (min)	5PESU		10PESU		30PESU	
	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)	P _{per} (m ³ /m ² s)	P _{circ} (m ³ /m ² s)
0	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3
15	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3
30	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3
45	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3
60	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3
75	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
90	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
105	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
120	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
135	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
150	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
165	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
180	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
195	0,975	600	6,5	433,3	68,5	658,3
210	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
225	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
240	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
255	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
270	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
285	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
300	0,975	600	6,5	433,3	70,5	658,3
315	2	600	12,5	433,3	77,7	658,3
330	2,3	600	12,5	433,3	77,7	658,3
345	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3
360	2,5	600	12,5	433,3	77,7	658,3



Σχήμα 51: Ροή σε συνάρτηση με τον χρόνο για διάλυμα Zn-L1695 στην MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

7.3 Αποτελέσματα απομάκρυνσης ψευδαργύρου κατά την υπερδιήθηση

Σε κάθε διάλυμα μικκυλίου Zn^{2+} -τασιενεργού όπου εφαρμόστηκε MEUF, ελήφθησαν δείγματα της ροής περάσματος στα οποία έγινε ανάλυση με φασματομετρία απορρόφησης (AAS) για τον προσδιορισμό της συγκεντρώσεως των ιόντων Zn^{2+} . Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πιν.27 και εκφράζονται ως επί τοις εκατό απομάκρυνση Zn^{2+} .

Πίνακας 27: Απομάκρυνση Zn^{2+} (5ppm) μετά την MEUF για κάθε διάλυμα τασιενεργού στις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Απομάκρυνση Zn^{2+} (rejection)						
	5KH	10KH	30KH	5KPSU	10KPSU	30KPSU
Zn	30,42	18,12	3,33	34,56	22,52	2,49
X114+Zn	41,32	26,34	24,14	59,09	25,31	8,70
X100+Zn	47,92	46,18	35,18	46,18	12,13	7,47
X102+Zn	33,77	29,84	6,46	28,21	8,51	3,30
915E+Zn	36,55	22,99	22,37	68,24	29,12	18,06
916E+Zn	29,25	19,74	10,13	70,30	31,11	11,65
918E+Zn	31,49	20,72	12,94	36,31	16,37	5,37
S1670+Zn	40,95	22,21	8,47	71,06	37,30	27,10
L1695+Zn	72,47	62,80	22,25	74,67	57,73	28,21

8 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

8.1. Εκτίμηση παραμέτρων ροής

Για την αξιολόγηση της ροής κατά την MEUF υπολογίστηκαν οι παράμετροι RF(%), FR(%) και 100-RF(%)

Τα αποτελέσματα για τα υδατικά διαλύματα Zn^{2+} (5Ppm) και τα υδατικά διαλύματα Zn^{2+} (5ppm)-τασιενεργού (3CMC) δίνονται για τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης στους Πίνακες. 27 και 28 αντίστοιχα.

Μάλιστα για την καλύτερη ερμηνεία των αποτελεσμάτων δημιουργήθηκε πίνακας με την μείωση ροής για όλα τα διαλύματα και τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης (Πιν.29) και συγκριτικά διαγράμματα τα οποία παρατίθενται για τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης στα Σχ.52 και Σχ.53 αντίστοιχως.

RF(%): σχετική ροή

FR(%):ανάκτηση ροής

100-RF(%): μείωση ροής

Πίνακας 27: Παράμετροι ροής RF,FR,100-RF κατά την ΜΕUF σε υδατικό σύστημα Zn (5ppm)- μη ιοντικού τασιενεργού (3CMC) στις μεμβράνες κυτταρίνης (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

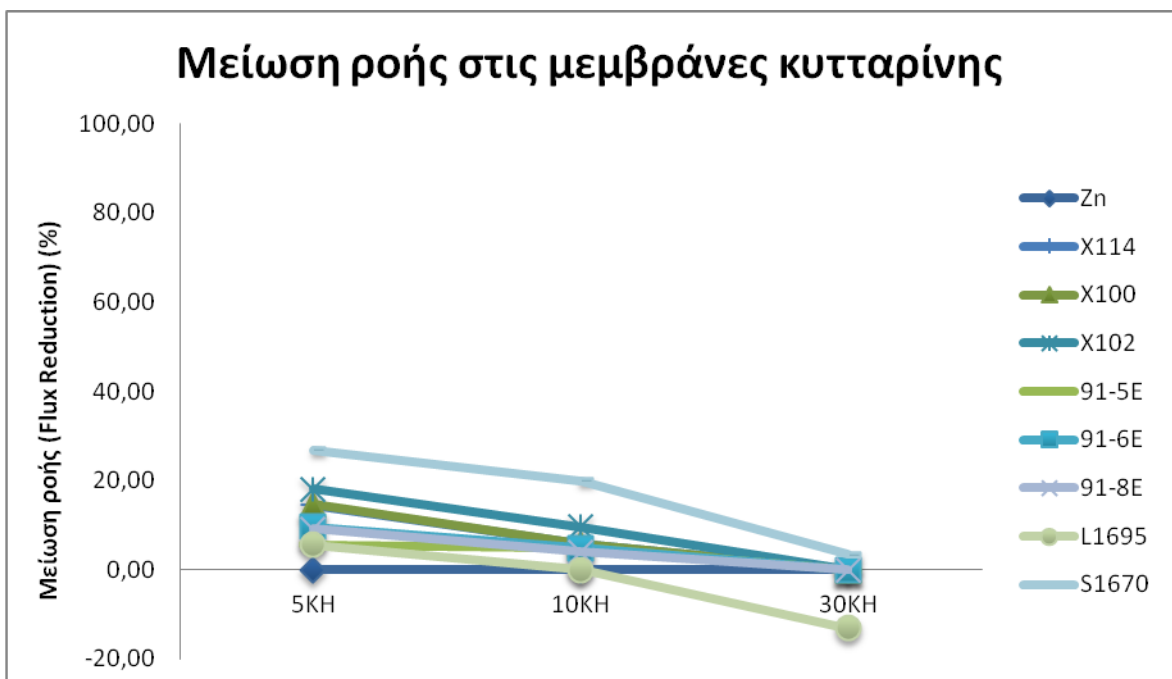
HYDROSART	Τασιενεργά	Cut off μεμβράνης	RF (%)	100-RF (%)	FR (%)
	<i>Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0
		10,000	100,0	0,0	100,0
		5,000	100,0	0,0	100,0
	<i>X114 + Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0
		10,000	94,2	5,8	97,1
		5,000	85,5	14,5	100,0
	<i>X100 + Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0
		10,000	94,2	5,8	100,0
		5,000	85,5	14,6	105,1
<i>X102 + Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0	
	10,000	90,4	9,6	100,0	
	5,000	81,9	18,1	95,1	
<i>91-5E + Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0	
	10,000	95,1	4,9	100,0	
	5,000	94,4	5,6	100,0	
<i>91-6E+ Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0	
	10,000	95,1	4,9	98,1	
	5,000	90,4	9,6	100,0	
<i>91-8E + Zn</i>	30,000	100,0	0,0	100,0	
	10,000	96,0	4,0	102,7	
	5,000	90,9	9,2	100,0	
<i>S1670 + Zn</i>	30,000	96,6	3,5	94,2	
	10,000	80,0	20,0	90,0	
	5,000	73,1	26,9	100,0	
<i>L1695 + Zn</i>	30,000	113,1	-13,1	102,0	
	10,000	100,0	0,0	104,2	
	5,000	94,4	5,6	100,0	

Πίνακας 28: Παράμετροι ροής RF,FR,100-RF κατά την ΜΕΥΦ σε υδατικό σύστημα Zn (5ppm)- μη ιοντικού τασιενεργού (3CMC) στις μεμβράνες πολυσουλφόνης (Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

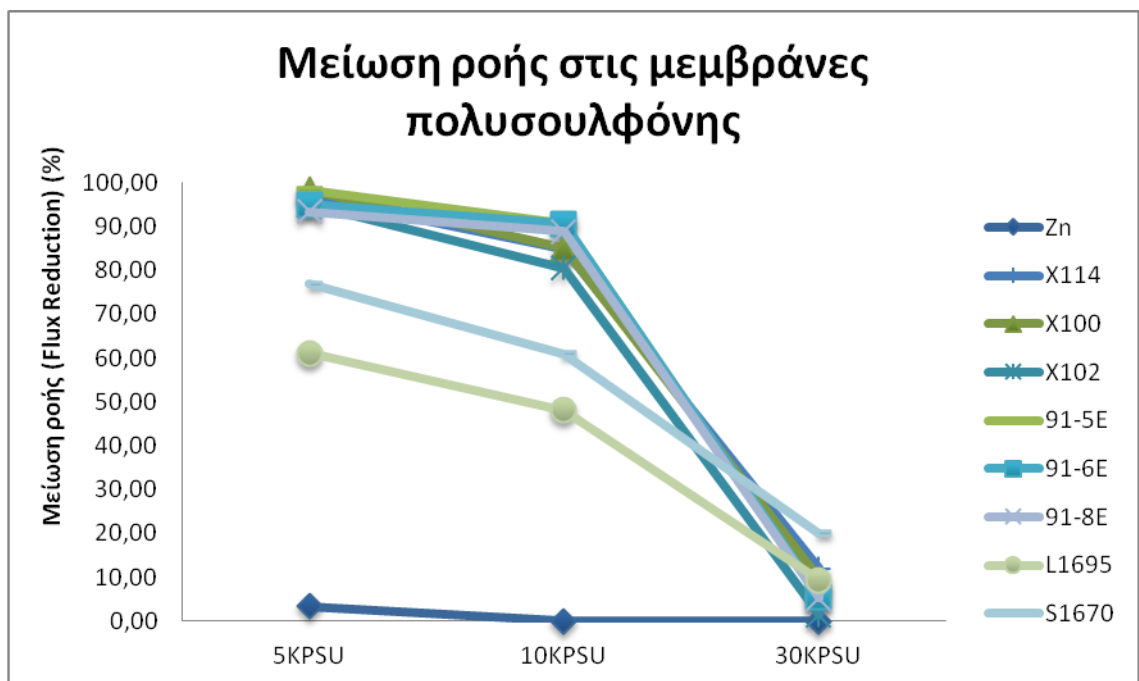
PESU	Τασιενεργά	Cut off μεμβράνης	RF (%)	100-RF (%)	FR (%)
	<i>Zn</i>	30,000		100,0	0,0
10,000			100,0	0,0	100,0
5,000			96,6	3,4	100,0
<i>X114 + Zn</i>	30,000		88,0	12,0	102,6
	10,000		15,2	84,8	100,0
	5,000		3,3	96,7	100,0
<i>X100 + Zn</i>	30,000		90,4	9,7	100,0
	10,000		15,0	85,0	100,0
	5,000		1,7	98,3	100,0
<i>X102 + Zn</i>	30,000		98,5	1,5	100,0
	10,000		19,5	80,5	100,0
	5,000		5,0	95,0	93,1
<i>91-5E + Zn</i>	30,000		94,4	5,6	100,0
	10,000		9,4	90,6	100,0
	5,000		1,7	98,3	97,6
<i>91-6E+ Zn</i>	30,000		94,4	5,6	101,3
	10,000		9,4	90,6	94,4
	5,000		5,0	95,0	100,0
<i>91-8E + Zn</i>	30,000		94,7	5,3	100,0
	10,000		11,2	88,8	100,0
	5,000		6,7	93,3	93,1
<i>S1670 + Zn</i>	30,000		80,0	20,0	85,8
	10,000		39,1	60,9	90,0
	5,000		23,2	76,8	100,0
<i>L1695 + Zn</i>	30,000		90,7	9,3	100,0
	10,000		51,9	48,1	100,0
	5,000		39,0	61,0	100,0

Πίνακας 29: Μείωση ροής κατα την ΜΕUF για κάθε διάλυμα στις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης
(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

Μείωση ροής(Flux reduction)						
	5KH	10KH	30KH	5KPSU	10KPSU	30KPSU
Zn	0,00	0,00	0,00	3,40	0,00	0,00
X114+Zn	14,50	5,80	0,00	96,70	84,80	12,00
X100+Zn	14,60	5,80	0,00	98,30	85,00	9,70
X102+Zn	18,10	9,60	0,00	95,00	80,50	1,50
91-5E+Zn	5,60	4,90	0,00	98,30	90,60	5,60
91-6E+Zn	9,60	4,90	0,00	95,00	90,60	5,60
91-8E+Zn	9,20	4,00	0,00	93,30	88,80	5,30
S1670+Zn	2690	20,00	3,50	76,80	60,90	20,00
L1695+Zn	5,60	0,00	-13,10	61,00	48,10	9,30



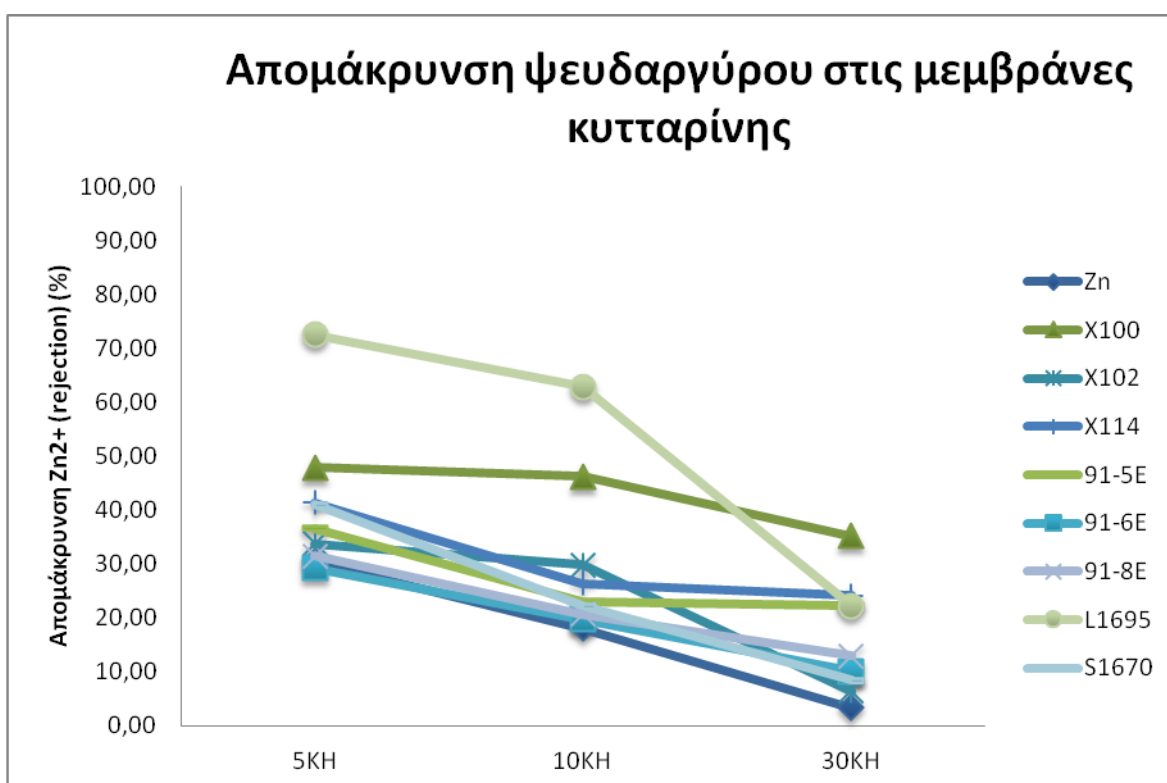
Σχήμα 52: Μείωση της ροής κατά την MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης



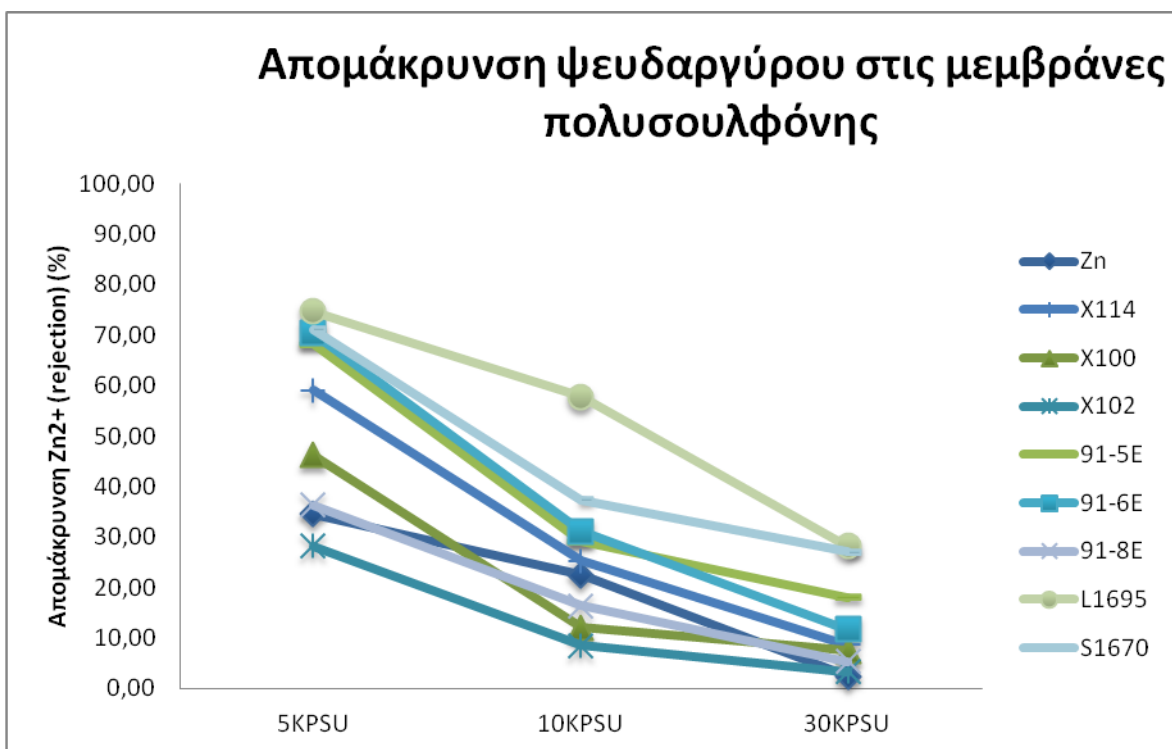
Σχήμα 53:Μείωση της ροής κατά την MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης.

8.2 Συγκριτικά διαγράμματα απομάκρυνσης Zn²⁺

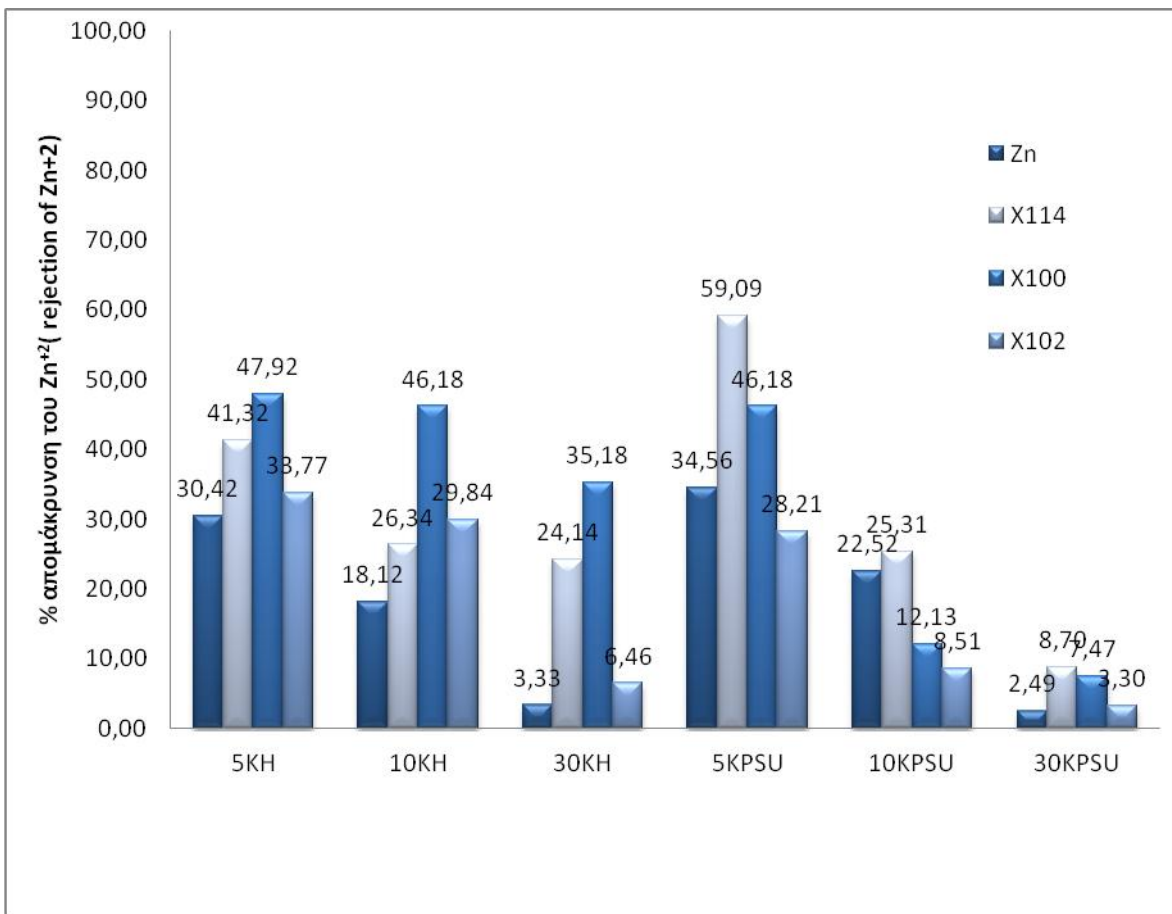
Για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας κάθε μεμβράνης στην απομάκρυνση Zn²⁺ από μικκύλια ρύπου-τασιενεργού κατασκευάστηκαν τα συγκριτικά διαγράμματα Σχ.54 και Σχ.55 για τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης αντιστοίχως. Επίσης η ικανότητα της κάθε ομάδας ιοντικών τασιενεργών στην απομάκρυνση των ιόντων Zn²⁺ κατά την υπερδιήθηση για όλες τις μεμβράνες φαίνεται στα Σχ.56-58



Σχήμα 54: Απομάκρυνση Zn²⁺ μετά την MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης για όλα τα διαλύματα ρύπου-τασιενεργού (P_{in}=2 bar, P_{out}=0 bar, T=20±2 °C)

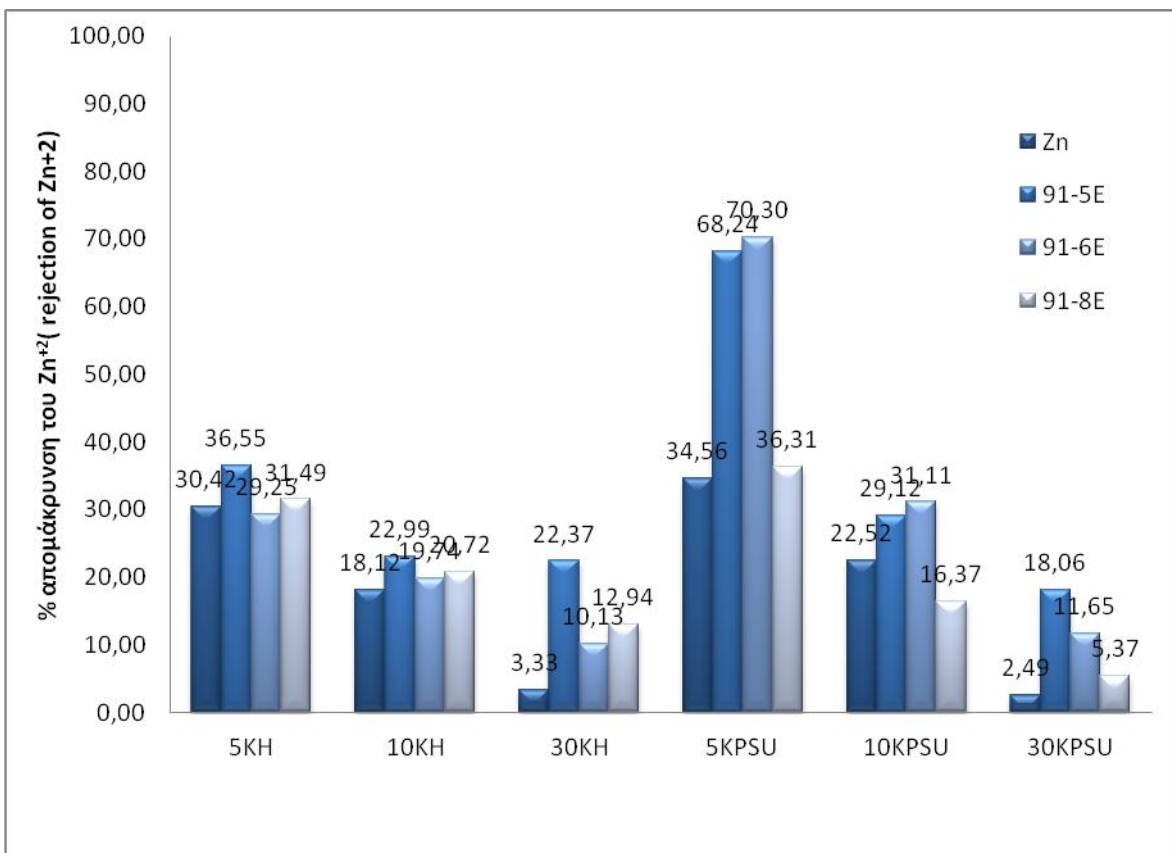


Σχήμα 55: Απομάκρυνση Zn^{2+} μετά την MEUF στις μεμβράνες πολυσουλφόνης για όλα τα διαλύματα ρύπου-τασιενεργού ($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)



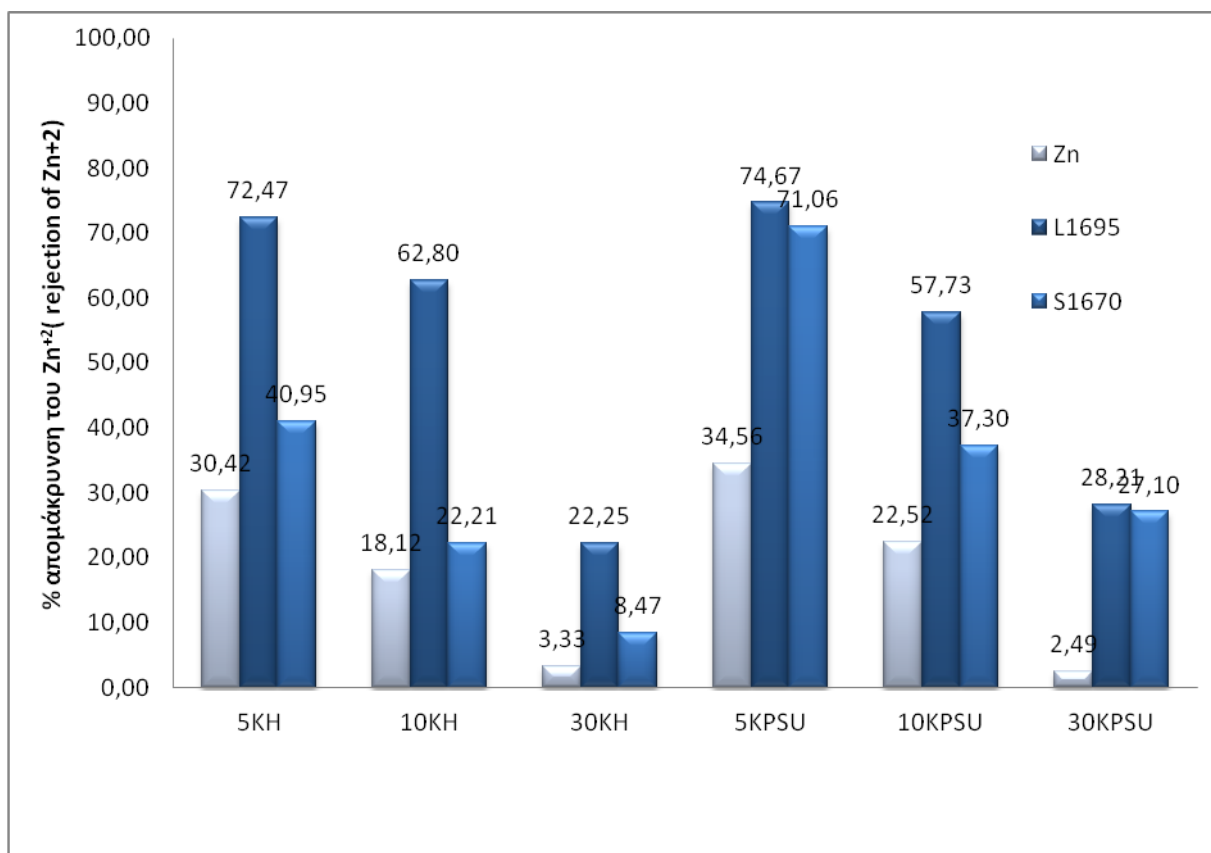
Σχήμα 56: Απομάκρυνση Zn^{2+} μετά την MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης για το διάλυμα καθαρού νερού-Zn και τα διαλύματα τις σειρές τασιενεργών Triton-Zn.

(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)



Σχήμα 57: Απομάκρυνση Zn^{2+} μετά την MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης για το διάλυμα καθαρού νερού-Zn και τα διαλύματα τις σειρές τασιενεργών Neodol-Zn

($P_{in}=2$ bar, $P_{out}=0$ bar, $T=20\pm 2$ °C).



Σχήμα 58: Απομάκρυνση Zn^{2+} μετά την MEUF στις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης για το διάλυμα καθαρού νερού-Zn και τα διαλύματα των τασιενεργών ζαχαροεστέρων-Zn.

(Pin=2 bar, Pout=0 bar, T=20±2 °C)

9 Συμπεράσματα

Παρατηρήσεις όσον αφορά τις παραμέτρους ροής

1. Η ανάκτηση ροής είναι πολύ υψηλή πλησίον του 100% στην πλειοψηφία των περιπτώσεων και πάντα άνω του 85% γεγονός που καθιστά το φαινόμενο στομώματος(fouling) αμελητέο.
2. Η μείωση της ροής είναι μεγαλύτερη στις μεμβράνες με cut off 5.000 το οποίο είναι λογικό, αφού το πορώδες των συγκεκριμένων μεμβρανών είναι μικρό. Η μείωση της ροής αυξάνεται όσο το cut off μειώνεται.
3. Η μείωση ροής είναι πολύ μικρή στις μεμβράνες κυτταρίνης και μεγάλη στις μεμβράνες πολυσουλφόνης για το ίδιο διάλυμα ρύπου- ταπιενεργού. Η μεγαλύτερη μείωση της ροής στις μεμβράνες πολυσουλφόνης από αυτές τις κυτταρίνης για το ίδιο σύστημα μπορεί να εξηγηθεί με την συγκράτηση- προσρόφηση τη τασιενεργού στις μεμβράνες πολυσουλφόνης λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των και της μεμβράνης.
4. Η αύξηση της ροής μετά την διέλευση του τασιενεργού L1695 στην μεμβράνη Hydrosart οφείλεται στην διόγκωση των πόρων της μεμβράνης(swelling).

Παρατηρήσεις όσον αφορά την απομάκρυνση Zn^{2+}

1. Διαπιστώθηκε σε όλες τις περιπτώσεις και για όλες τις μεμβράνες συγκράτηση Zn^{2+}
2. Η συγκράτηση Zn^{2+} είναι μεγαλύτερη στις μεμβράνες με cut off 5.000 και βαίνει μειούμενη όσο αυξάνεται το cut off.
3. Το εύρος συγκράτησης Zn^{2+} είναι παρόμοιο για τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης με cut off 5.000, ενώ είναι χαμηλότερου επιπέδου για τις μεμβράνες πολυσουλφόνης με cut off 10.000 και 30.000.
4. Δεν είναι δυνατή η άμεση συσχέτιση μείωσης ροής και απομάκρυνσης του ρύπου Zn . Παρόλα αυτά όσο μειώνεται η ροή τόσο αυξάνεται η συγκράτηση Zn και για τους δυο τύπους μεμβρανών. Συγκρίνοντας όμως τους δυο τύπους μεμβρανών παρατηρήθηκε πολύ μεγαλύτερη μείωση ροής για παρόμοια επίπεδα απομάκρυνσης Zn στις μεμβράνες πολυσουλφόνης.
5. Στις μεμβράνες πολυσουλφόνης έχουμε μεγαλύτερη συγκράτηση Zn με τα τασιενεργά Triton και NeodoI παρόλο που οι μειώσεις ροής είναι γενικώς μικρότερες. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την υπόθεση ότι αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις πιο έντονες μεταξύ των μικκυλίων Zn - τασιενεργών στις μεμβράνες πολυσουλφόνης από αυτές τις κυτταρίνης, οι οποίες εμποδίζουν τη ροή αλλά δεν είναι τόσο έντονες, ώστε να επιτυγχάνουν μεγαλύτερη συγκράτηση.

Πίνακας 30:Ελάχιστες και μέγιστες τιμές συγκράτησης ψευδαργύρου και μείωσης ροής κατά την ΜΕUF για τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυσουλφόνης ($P_{in}=2 \text{ bar}$, $P_{out}=0 \text{ bar}$, $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Μεμβράνες	Συγκράτηση Zn^{2+} (%)		Μείωση ροής (%)	
	min	max	min	max
KH				
5,000	29	72,5	6	27
10,000	20	63	0	20
30,000	6	35	-13	4
PESU				
5,000	28,0	75	61	98
10,000	8,5	58	48	91
30,000	2,5	25	1,5	20

Βιβλιογραφία

- Adamson A.W., *The Solid - Liquid Interface. Adsorption from Solution in Physical Chemistry of Surfaces*, New York, Wiley, 1990, Adamczak H., Szymanowski J., *Ultrafiltration of micellar solutions containing phenols and oxyethylated methyl dodecanoates of various hydrophilicity*, Riv. Ital. Sostanze Grasse, 1999.
- Akay G., Wakeman R. J., *Ultrafiltration and Microfiltration of surface dispersions - an evaluation of published research*, Trans. IChemE Part A, 1993.
- Akita S., Yang L., Takeuchi H., *Micellar-enhanced ultrafiltration of gold (III) with nonionic surfactant*, J. Membr. Sci.,1997.
- Andree H., Middelhaue B., *Developing Trends in the Area of Light-Duty Liquids*, in: A. Cahn (Ed.), *Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives*, Champaign, USA, 1993.
- Ang C.C., Abdul A.S., *Evaluation of an ultrafiltration method for surfactant recovery and reuse during in situ washing of contaminated site: laboratory and field studies*, Ground Water Monit. Remediat.,
- Atkins R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S., *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface*, Adv. Colloid Interface Sci.,2003.
- Baek K., Kim B.-K., Cho H. - J., Yang J. - W., *Removal characteristics of anionic metals by micellar-enhanced ultrafiltration.*, J. Hazard. Mater., 2003.
- Baek K., Kim B. - K., Yang J. - W., *Application of micellar enhanced ultrafiltration for nutrients removal*, Desalination, 2003.
- Baker W. R., *Overview of Membrane Science. in Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000a.

Baker W. R., *Membranes and Modules*, in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000b.

Baker W. R., *Concentration Polarization*, in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000c.

Baker W. R., *Ultrafiltration*, in *Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, 2000d.

Baltus R., *Characterization of the pore size distribution using transport measurements*, *J. Membrane Sci.*, 1997.

Banat I. M., Makar R .S., Cameotra S. S., *Potential commercial applications of microbial surfactants*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2000.

Banerji B.K., *Physical Significance of contact angles*, *Colloid and Polymer Sci.*, 1981.

Bhattacharyya, D., Bewley, L. J., Grieves, B. R., *Ultrafiltration of laundry waste constituents*, *J. WPCF*, 1974.

Bielska M., Szymanowski, *Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration*, *Water Res.*, 2006.

Brink S. E. L., Romijn J. D., *Reducing the protein fouling of polysulfone surfaces and polysulfone ultrafiltration membranes: optimization of the type of presorbed layer*, *Desalination*, 1990..

Broze G., *Solubilization and Detergency*, in S.D. Christian, J.F. Scamehorn (Eds), *Solubilization in surfactant aggregates*, *Surfactant Science Series vol. 55*, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995.

Byhlin H., Jonsson, *Influence of adsorption and concentration polarization on membrane performance during ultrafiltration of non-ionic surfactant*, *Desalination*, 2002.

Chapman Wilbert M., Pellegrino J., Zydney A., *Bench-scale testing of surfactant- modified reverse osmosis/nanofiltration membranes*, *Desalination*, 1998.

Chen V., Fane A. G., Fell C. D. J., *The use of anionic surfactants for reducing fouling of ultrafiltration membranes: their effects and optimization*, *J. Membr. Sci.*, 1992.

Cheryan M., *Introduction*, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998a,

Cheryan M., *Membrane chemistry, structure and function*, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998b.

Cheryan M., *Performance and Engineering Models*, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998c.

Cheryan M., *Fouling and Cleaning*, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998d

. Cheryan M., *Membrane Properties*, in *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., 1998e.

Chiou C.T., *Contaminant Sorption to Soils and Natural Solids*, in Cary T. Chiou (Ed.), *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2002.

Choi Y. C., Soo L. B. , Dong - Jin L., Yutuka I., Toshio K., *Micellar enhanced ultrafiltration using PEO -PPO - PEO block copolymers*, *J. Membr. Sci.*, 1998.

Chun C. L., Lee J. J., Park J. W., *Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants*, *Environ. Pollut.*, 2002.

Coratger R., Sivel V., Ajustron F., Beauvillain J., *Scanning tunneling microscopy and related techniques for surface analysis*, *Micron*, 1994.

Crisp P.T., *Trace Analysis of Nonionic Surfactants*, in J. Cross (Ed.), *Nonionic Surfactants - Chemical Analysis*, *Surfactant Science Series Vol. 19*, Marcel Dekker Inc., New York, 1987.

De la Guardia M., Cardells Peris E., Rubio Morales A., *Preconcentration of aluminium by micellar enhanced ultrafiltration*, *Anal. Chim. Acta*, 1993.

Diallo M.S., Christie S., Swaminathan P., Johnson JR J.H., Coddard III W.A., *Dendrimer Enhanced Ultrafiltration. 1. Recovery of Cu(II) from Aqueous Solutions Using PAMAM Dendrimers with Ethylene Diamine Core and Terminal NH₂ Groups*, *Environ. Sci. Technol.* 2005.

Doulia D., Gekas V., Tragardh G., *Interaction behaviour in ultrafiltration of nonionic surfactants. Part I. Flux behaviour*, *J. Membr. Sci.*, 1992.

Doulia D., Gekas V., Tragardh G., *Interaction behaviour in ultra-filtration of non-ionic surfactants, Part II: static adsorption below CMC*, *J. Membr. Sci.*, 1997.

Ducker W. A., Grant L. M., *Effect of Substrate Hydrophobicity on Surfactant Surface-Aggregate Geometry*, *J. Phys. Chem.*, 1996.

Ducker W. A., Grant L. M., *Effect of Substrate Hydrophobicity on Surface-Aggregate Geometry: Zwitterionic and Nonionic Surfactants*, *J. Phys. Chem. B*, 1997.

Dunaway C.S., Christian S.D., Scamehorn J.F., *Overview and History of the Study of Solubilization, in S.D. Christian, J.F. Scamehorn (Eds), Solubilization in surfactant aggregates, Surfactant Science Series vol. 55, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995.*

Dunn R. O. Jr., Scamehorn, J. F., *Use of micellar-enhanced ultra-filtration to remove dissolved organics from aqueous streams*, *Sep. Sci. Technol.*, 1985.

Dunn R. O. Jr., Scamehorn J. F., *Concentration polarization effects in the use of micellar-enhanced ultrafiltration to remove dissolved organic pollutants from wastewater*, *Sep. Sci. Technol.*, 1987.

Ergican E., Gecol H., Fuchs A., *The effect of co-occurring inorganic solutes on the removal of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and an ultrafiltration membrane*, *Desalination*, 2005.

Eykamp W., *Microfiltration and Ultrafiltration*, in R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), *Membrane separation technology - principles and applications*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1999.

Fane G. A., Fell D. J. C., *A review of fouling and fouling control in ultrafiltration*. *Desalination*, 1987.

Fane A. G., Fell C. D. J., Kim K. J., *The effect of surfactant pretreatment on the ultrafiltration of proteins*, *Desalination*, 1985.

Fane G. A., Fell D. J. C., *A review of fouling and fouling control in ultrafiltration*. *Desalination*, 1987.

Field R.W., *Mass transport and the design of membrane systems*, in K. Scott, R.Hughes (Eds.), *Industrial membrane separation technology*, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, 1996.

Fillipi B. R., Scamehorn J. F., Christian S. D., Taylor R. W., *A comparative economic analysis of copper removal from water by ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration and by conventional solvent extraction*, *J. Membr. Sci.*, 1998.

Fillipi B. R., Brant L. W., Scamehorn J. F., Christian S. D., *Use of micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations and with anionic-nonionic surfactant mixtures*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999.

Flemming H. C., Schaule G. (). *Biofouling on membrane—a microbiological approach*, *Desalination*, 1988.

Forstmeier M, Goers B., Wozny G., *UF/NF treatment of rinsing water in a liquid detergent production plant*. *Desalination*, 2002.

Gekas V., *Transport of a Solvent - Solute System through an UF- Membrane.I. The three - parameter model, Resistance - in-series model* in G. Tragardh (Ed.), *Characterization of UF membrane*, Lund University, Lund Sweden, 1987.

Gekas V., *Terminology for Pressure - Driven Membrane Operations*, *Desalination*, 1988.

Ghosh G., Bhattacharya P.K., *Hexavalent chromium ion removal through micellar enhanced ultrafiltration*, *Chemical Engineering Journal*, 2006, ARTICLE IN PRESS. Gibbs L. L., Scamehorn J. F., Christian, S. D., *Removal of n-alcohols from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration*, *J. Membr. Sci.*, 1987.

Goers B., Hintzsche E., Schneider J., Giinter W., *Reduction of water consumption and wastewater treatment in detergent production*, Henkel-Ref., Int. Ed., 1998.

Guo W., Uchiyama H., Tucker E. E., Christian S. D., Scamehorn J. F., *Use of polyelectrolyte-surfactants complexes in colloid-enhanced ultrafiltration*, *Colloids Surf. A.*, 1997.

Gzara L., Dhabbi M., *Removal of chromate anions by micellar - enhanced ultrafiltration using cationic surfactants*, *Desalination*, 2001.

Hankins N., Hilal O., Ogunbiyi O. O., Azzopadi B., *Inverted polarity micellar enhanced ultrafiltration for the treatment of heavy metal polluted wastewater*, *Desalination*, 2005.

Hebrant M., Boursine A., Tondre C., *Comparison of micellar ultrafiltration and solvent extraction for the removal of copper ions from aqueous solutions*, *Colloids Surf. A.*, 1998.

Hebrant M., Provin C., Brunette J.-P., Tondre C., *Micellar extraction of europium(III) by a balafoam extractant and parent compounds derived from 5-pyrazolone*, *Colloids Surf. A.*, 2001.

Henry J.D., Prudich M.E., Hatton T.A., Johnston K.P., Lement R.M., Lemlich R., Moyers C.G., Newman J., Pohl H.A., Pollock K., *Alternative Separation Processes*, in R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Mc Graw Hill, 1999

Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., *Introduction to Surfactants*, in K Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman(Eds.), *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, Wase Sussex PO19 8SO,England, 2003.

Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., *Surfactant Micelles*, in K Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman(Eds.), *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, Wase Sussex PO19 8SO,England, 2003b.

Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., *Physicochemical properties of surfactants and polymers containing oxyethylene groups*, in K Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman(Eds.), *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, Wase Sussex PO19 8SO,England, 2003c.

Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B., *Adsorption of surfactants at solid surfaces*, in K Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman(Eds.), *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, Wase Sussex PO19 8SO,England, 2003d.

Hong J. -J., Yang M. - S., Lee C. H., *Continuous separation of phenol from an aqueous stream using micellar - enhanced ultrafiltration (MEUF)*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1994.

Hong J. -J., Yang M. - S., Lee C. H., Choi - Kook Y., Kajiuchi T., *Ultrafiltration of divalent metal cations from aqueous solutions using polycarboxylic acid type biosurfactant*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998.

Huang C.-Y., Batchelor B., Koseoglu S. S., *Crossflow surfactant - based ultrafiltration of heavy metals from waste streams*, *Sep. Sci. Technol.*, 1994a.

Huang C.-Y., Batchelor B., Koseoglu S. S., *Surfactant -enhanced ultrafiltration of heavy metals from waste streams with pilot - scale system*, *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 1994b.

Huang L., Sornasundaran P., *Changes in micelles composition and monomer concentration in mixed surfactant solutions*, *Langmuir*, 1996.

Huang S.T., Kammermeyer K., *Introduction*, in R. Krieger (Ed.), *Membranes in separation, Techniques of Chemistry Vol. 7, Malaba*, 1984a.

Huang S.T., Kammermeyer K., *Fundamentals*, in R. Krieger (Ed.), *Membranes in separation, Techniques of Chemistry Vol. 7, Malaba*, 1984b.

Huang S.T., Kammermeyer K., *Membranes and their Preparation*, in R. Krieger (Ed.), *Membranes in separation, Techniques of Chemistry Vol. 7, Malaba*, 1984c.

Ismael M., Tondre C., *Kinetically controlled separation of nickel (II) and cobalt (II) using micellar - solubilized extractant in membrane processes*, *Langmuir*, 1992.

Ismael M., Tondre C., *Extraction and back - extraction of metal ions in micellar systems using ultrafiltration: thermodynamic and kinetic aspects*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993.

Jadhav R. S., Verma N., Sharma A., Bhattacharya K. P., *Flux and retention analysis during micellar enhanced ultrafiltration for the removal of phenol and aniline*, *Sep. Purif. Technol.*, 2001

Jonsson S.-A., Jonsson B., *The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes*, *J. Membr. Sci.*, 1991.

Jonsson A.S., Lindau J., Wimmerstedt R., Brinck J., Jonsson B., *Influence of the concentration of a low molecular organic solute on the flux reduction of a polyethersulphone ultrafiltration membrane*, *J. Membr. Sci.*, 1997.

Juang R. S., Xu Y. Y., Chen C. L., *Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar enhanced ultrafiltration*, *J. Membr. Sci.*, 2003.

Kandori K., Schechter R. S., *Selection of Surfactants for Micellar - Enhanced Ultrafiltration*, *Sep. Sci. Technol.*, 1990.

Kaplan M. C., Jegou A., Chaufer B., Baudry - Rabiller M., Michalsky M., C., *Adsorption of lysozyme on membrane material and cleaning with non ionic surfactant characterized through contact - angle measurements*, *Desalination*, 2002.

Khulbe K.C., Matsura T., *Characterization of synthetic membranes by Raman spectroscopy, electron spin resonance, and atomic force microscopy, a review*, *Polymer*, 2000.

Kile D. E., Chiou C. T., *Water Solubility Enhancement of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants Below and Above the Critical Micelle Concentration*, *Environ. Sci. Technol.*, 1989.

Kim J. K., Sun P., Chen V., Wiley D. E., Fane A. G., *The cleaning of ultrafiltration membranes fouled by proteins*, *J. Membr. Sci.*, 1993.

Kim C. K., Kim S. S., Kim M. D. W., Lim J. C., Kim J. J., *Removal of aromatic compounds in the aqueous solution via micelle enhanced ultrafiltration : Part 1. Behaviour of nonionic surfactants*, *J. Membr. Sci.*, 1998, .

Kim J.Y., Lee H.K, Kim S.C., *Surface structure and phase separation mechanism of polysulfone membranes by atomic force microscopy*, *J. Membr. Sci.*

Kimura K., Amy G., Drewes J., Watanabe Y., *Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection*, *J. Membr. Sci.*, 2003.

Korzystka B., Adamczak H., Sobczynska A., Szymanowski J., *Ultrafiltration characteristics of colloid solutions containing oxyethylated methyl dodecanoate, hexadecyltrimethylammonium bromide and selected phenols and pollutants*, *Colloids Surf. A*, 2003.

Koutake M., Uchida Y., Kimura T., Sugara Y., Watanabe A., Nakao S., *Observation of UF membranes through a scanning electron microscope and their pure water fluxes*, *Maku*, 1985 .

Kozlov V. S., *Ultrafiltration of aqueous catamine AB solutions, (short communications)*, *Colloid J.*, 2002.

Lange K.R., *Industrial applications of Surfactants*, in R. Lange (Ed.), *Surfactants - a practical handbook*, Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati, 1999.

Lee - Osborne I. W., Schechter R. S., Wade W. H.,(). *Monomer-micellar equilibrium of aqueous surfactant solutions by the use of ultrafiltration*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1983.

Lee J., Yang J.S., Kim H.J., Baek K., Yang J.W., *Simultaneous removal of organic and inorganic contaminants by micellar enhanced ultrafiltration with mixed surfactant*, *Desalination*, 2005.

Levitz P.E., *Adsorption of non ionic surfactants at the solid/water interface*, *Colloids Surf. A*, 2002.

Levitz P.E., *Non - ionic surfactants adsorption: structure and thermodynamics*, *Geoscience*, 2002.

Li C.W., Liu C.K., Yen W.S., *Micellar - enhanced ultrafiltration (MEUF) with mixed surfactants for removing Cu(II) ions*, *Chemosphere*, 2006.

Li J. L., Chen B. H., *Solubilization of model poly cyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants*, *Chem. Eng. Sci.*, 2002.

Lindman B., *Structral aspects of surfactant micellar systems*, in Th. F. Tadros (Ed.) *Surfactants*, Academic Press Inc., 1984.

Liu J.-F. Min G., Ducker W. A., *AFM Study of Adsorption of Cationic Surfactants and Cationic Polyelectrolytes at the Silica-Water Interface*, *Langmuir*, 2001.

Lopes A., Seixas De Melo J., Mancanita A. L, Pina F.S., Wamhoff H., *Partition of Pesticides of the Coumarin Family between Water and Amphiphilic Aggregates*, *Environ. Sci. Technol.*, 1995.

Maartens A., Jacobs P. E., *UF of pulp and paper effluent: membrane fouling - prevention and cleaning*, *J. Membr. Sci.*, 2002.

Maartens A., Swat P., Jacobel E. P, *Membrane pretreatment: a method for reducing fouling by natural organic matter*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000.

Mackay R.A., *Solubilization, in Aqueous Media*, in M. J. Schic (Ed.), *Nonionic Surfactants - Physical Chemistry, Surfactant Science Series*, vol. 23, 1988.

Madamba P.S., Driscoll R. H., Buckle K. A., *The thin layer drying characteristic of garlic slices*, *J. Food Eng.*, 1996.

Makayssi A., Lemordant D., Treiner C., *Structural change and micelles composition in aqueous solutions of binary cationic surfactant mixture as deduced from cross-flow ultrafiltration experiments*, *Langmuir*, 1993.

Manne S., Cleveland J. P, Gaub H. E., Stucky G. D, Hansma P. K., *Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer*, *Langmuir*, 1994.

Manne S., Schaffer T. E., Huo Q., Hansma P. K., Morse D. E., Stucky G. D., Aksay I. A., *Gemini Surfactants at Solid-Liquid Interfaces: Control of Interfacial Aggregate Geometry*, *Langmuir*, 1997.

Markels J. H., Lynn S., Radke C. J., *Micellar ultrafiltration in an unstirred batch cell at constant flux*, *J. Membr. Sci.*, 1994.

Markels J. H., Lynn S., Radke C. J., *Cross-flow ultrafiltration of micellar surfactant solutions*, *AIChE J.*, 1995a, 41(9), 2058 - 2066.

Markels J. H., Lynn S., Radke C. J., *Design of micellar-enhanced ultrafiltration*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995b, 34, 2436 - 2449.

Mata - Sandoval J .C., Karns J., Torrente A., *Effect of Rhamnolipids Products by Pseudomonas Aeruginosa UG2 on the Solubilization of Pesticides*, *Environ. Sci. Technol.*, 2000.

Mata - Sandoval J .C, Karns J., Torrente A., *Influence of Rhamnolipids and Triton X 100 on the Biodegradation of Three Pesticides in Aqueous Phase and Soil Slurries*, *J. Agric. Food Chem.*, 2001.

McBain J. W., Kawakami Y., Lucas H. P, *The ultrafiltration of soap solutions*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933..

Meguro K., Minoru U., Esumi K., *Micelle Formation in Aqueous Media*, in M. J. Schic, *Nonionic Surfactants - Physical Chemistry, Surfactant Science Series*, vol. 23, 1988.

Mizoguchi K., Fukui K., Yanagishita H., Nakane T, Nakata T., *Ultrafiltration behavior of a new type of non-ionic surfactant around the cmc*, *J. Membr. Sci.*, 2002.

Morel G., Ouazzani G. A., Lachaise J, *Surfactant modified ultra-filtration for nitrate ion removal*, *J. Membr. Sci.*, 1997.

Mulder M.H.V., *Polarization phenomena and membrane fouling*, in R.D.Noble, S.A.Stern (Eds.), *Membrane Separations Technology/Principles and Applications, Membrane Science and Technology Series vol.2, Elsevier Science B.V.*, 1995.

Muller D. J., Kurt A., *Biomolecular imaging using atomic force microscopy*, *Trends in Biotechnology*, 2002.

Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F., *Heavy metal removal from sediments by biosurfactants*, *J. Hazard. Mater.*, 2001.

Munari S., Bottino A., Moretti P., *Perporometric Study on Ultrafiltration Membranes*, *J. Membrane Sci.*, 1989.

Myers D., *Surfactant Science and Technology: An Overview*, in D. Myers(Ed.) *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers Inc., New York, 1988a.

Myers D., *The Organic Chemistry of Surfactants*, in D. Myers(Ed.) *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers Inc., New York, 1988b.

Myers D., *Surfactants in solution: Micellization and Related Association Phenomena*, in D. Myers(Ed.) *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers Inc., New York, 1988c.

Myers D., *Solubilization, Microemulsions, and Micellar Catalysis*, in D. Myers(Ed.) *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers Inc., New York, 1988d.

Myers D., *Surfactants at the Solid/Liquid Interface*, in D. Myers(Ed.) *Surfactant Science and Technology*, VCH Publishers Inc., New York, 1988e.

Nakagawa T., *Solubilization*, in M. J. Schic, *Nonionic Surfactants - Physical Chemistry, Surfactant Science Series*, vol. 23,

Nwuha V. O., Noworyta A., *Enhancement of flux by surfactant treatment of UF membrane*, *Environ. Prot. Eng* 1993.

Ottewill R.H., *Introduction*, in Th. F. Tadros (Ed.) *Surfactants*, Academic Press Inc., 1984.

Pontie M., Chasseray X., Lemordant D., Laine J. M., *The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments*, *J. Membr. Sci*1997.

Pontie M., Bourlier - Durand L., Lemordant D., Laine J. M., *Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method*, *Sep. Purif. Technol.*, 1998.

Porter M.C., *Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration (Plenary Account)*, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 1972.

Popescu G., Nechirof Gh., Olteanu M., *The influence of surfactants on the wetting of hydrophobic microporous surfaces*, *Colloids Surf. A.*, 1994.

Premauro E., Prevot Bianco A., *Solubilization in micellar systems, analytical and environmental applications*. *Pure Appl. Chem.*, 1995.

Premauro E., Prevot Bianco A., Zelano V., Hinze W. L., Viscardi G., Savarino P. *Preconcentration and selective metal ion separation using chelating micelles*, *Talanta*, 1994.

Purkait M. K., DasGupta S., De S., *Removal of dye from wastewater using micellar - enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant*, *Separation and Purification Technology*, 2004.

Purkait M.K., DasGupta S., De S., *Micellar - enhanced ultrafiltration of phenolic derivatives from their mixtures*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005.

Rasheed Khalid, *Industrial Synthesis of Surfactants*, in R. Lange (Ed.), *Surfactants - a practical handbook*, Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati, 1999.

Reiller P., Lemordant D., Moulin C., Beaucaire C., *Dual use of micellar-enhanced ultrafiltration and time-resolved laser-induced spectrofluorimetry for the study of uranyl exchange at the surface of alkylsulfate micelles*. *J. Colloid Interface Sci.*, 1994.

Reiller P., Lemordant D., Hafiane A., Moulins C., Beaucaire C., *Extraction and release of metal ions by micellar-enhanced ultrafiltration: influence of complexation and pH.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996.

Rosen, M. J.,. *Characteristics features of surfactants*, in *Surface and Interfacial Phenomena*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 1989a.

Rosen M.J., *Micelle formation by surfactants* , in M.J.Rosen(Ed.), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1989b.

Rosen M.J., *Adsorption of surface - active agents at interfaces: The electric double layer*, in M.J.Rosen(Ed.), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1989c.

Rosen M.J., *Solubilization by solutions of surfactants: Micellar catalysis*, in M.J.Rosen(Ed.), *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1989d.

Sabate J., Pujola M., Centelles E., Galan M., Llorens J, *Determination of equilibrium distribution constants of phenol between surfactant micelles and water using ultrafiltering centrifuge tubes*, *Colloids Surf. A* , 1999. S

abate J., Pujola M., Llorens J., *Comparison of polysulfone and ceramic membranes for the separation of phenol in micellar-enhanced ultrafiltration*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002.

Scamehorn J. F., Harwell J. H., *Surfactant-based treatment of aqueous process streams*, in: Wasan D. T., Ginn M. E., Shah D. O. (Eds), *Surfactants in Chemical/Process Engineering*, Vol. 28, *Surfactants Science Series*, New York: Marcel Dekker, 1988.

Scamehorn J. F., Sherril C. D., Dawlat E. -S. A., Uchiyama H., *Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration*, *Sep. Sci. Technol.*, 1994.

Schmitt T.M., *Ultraviolet and Visible Spectrophotometry*, in *Analysis of Surfactants*, *Surfactants Sciences Series Vol. 96*, Marcel Dekker Inc., New York, 2001.

Schott, H., *Ultrafiltration of nonionic detergent solutions*, *J. Phys. Chem.*, 1964.

Scott K., Hughes R., *Introduction to industrial membranes processes*, in K. Scott, R. Hughes (Eds.), *Industrial membrane separation technology*, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, 1996.

Scott k., *Overview of the application of synthetic membranes processes*, in K. Scott, R. Hughes (Eds.), *Industrial membrane separation technology*, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, 1996.

Siegmund L., Wagner F., *Structure and Properties of Biosurfactants*, in N. Kosaric, W. L. Cairns, N. C. C. Gray (Eds.), *Biosurfactants and Biotechnology*, *Surfactant Science Series, Vol. 25*, 1987.

Singh, R., *Removal of volatile organic compounds by ultrafiltration*, *Desalination*, 1996a.

Singh, R., *Investigation of ultrafiltration rejection of surfactant micelles by dynamic light scattering*, *Sep. Sci. Technol.*, 1996b.

Skog D.A., Holter F.J., Nieman T.A., *Surface Characterization by Spectroscopy and Microscopy*, in D.A. Skog, F.J. Holter, T.A. Nieman (Eds.), *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 1998.

Somansudaran P., Krishnakumar S., *Adsorption of surfactants and polymers at the solid - liquid interface*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997.

Stamatialis D.F., Dias C.R., Pinho M.R., *Atomic Force Microscopy of dense and asymmetric cellulose - based membranes*, *J. Membr. Sci.*, 1999.

Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995.

Syamal M., De S. Bhattacharya K. P., *Phenol solubilization by cetyl pyridinium chloride micelles in micellar enhanced ultrafiltration*, *J. Membr. Sci.*, 1997.

Szymanowski J., *Surfactant - enhanced non classical extraction*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2000, 246(3), 635 - 642.

Tadros Th. F., *Preface*, in *Surfactants*, Academic Press Inc., London, 1984.

Talens - Alesson F. I., Adamczak H., Szymanowski J., *Micellar - enhanced ultrafiltration of phenol by means of oxyethylated fatty acid methyl esters*, *J. Membr. Sci.*, 2001.

Texter J., *Characterization of surfactants*, in R. Lange (Ed.), *Surfactants - a practical handbook*, Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati, 1999.

Timmer J.M.K., van der Horst H.C., *Whey processing and separation technology: state of the art and new developments*, *Proceedings of the second international Whey Conference, 27-29 October 1997, Chicago, IDF Special Issue 9804, IDF Brussels*, 1998.

Tomlin C.D.S., *The Pesticide Manual, 11th Edition*, Farnham: British Crop Protection Council, Surrey, England, 1997.

Tondre C., Son G. C., Hebrant M., Scrimin P., Tecilla P., *Micellar extraction: removal of copper (II) by micelle - solubilized complexing agents of varying HLB using ultrafiltration*, *Langmuir*, 1993.

Tragardh Gun, *Survey of Characterization Methods for Ultrafiltration Membranes*, in Gun Tragardh (Ed.) *Characterization of Ultrafiltration Membranes, Proceedings from an international workshop arranged by Department of Food Engineering, Lund University, Sweden in cooperation with The Swedish Foundation for Membrane Technology, Orenas slot, Sweden, September 9-11, 1987*.

Tung C. C., Yang Y. - M., Chang C. - H., Maa J. - R., *Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar - enhanced ultrafiltration with mixed surfactants*, *Water Management*, 2002.

Tzeng Y. M., Tsung H. Y., Chang Y. N., *Recovery of thuringiensin with cetylpyridinium chloride using micellar - enhanced ultrafiltration*, *Biotechnol. Prog.*, 1999.

Uchiyama H., Christian S. D., Tucker E. E., Scamehorn J. F., *Solubilization and separation of p - tertyl - butylphenol using surfactant complexes in colloid - enhanced ultrafiltration*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994.

Schwuger M. J., *Adsorption and wetting*, in M.J. Schick (Ed.) *Nonionic surfactants -physical chemistry, Surfactant Science Series*, vol. 23, 1988.

Van der Bruggen B., Cornelis G., Vandecasteele C., Devreese I., *Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry*, *Desalination*, 2005.

Wakeman R. J., Akay G., *Flux decay and rejection during micro - and ultrafiltration of hydrophobically modified water - soluble polymers*, *J. Membr. Sci.*, 1994.

Wanless E. J., Ducker W. A., *Organization of Sodium Dodecyl Sulfate at the Graphite- Solution Interface*, *J. Phys. Chem.*, 1996.

Wanless E. J., Ducker W. A., *Weak Influence of Divalent Ions on Anionic Surfactant Surface-Aggregation*, *Langmuir*, 1997.

Warr G.G., *Surfactant adsorbed layer structure at solid/solution interfaces: impact and implications of AFM imaging studies*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2000.

Xiarchos I., Doulia D., *Interaction behaviour in ultrafiltration of nonionic surfactant micelles by adsorption*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006a.

Xiarchos I., Doulia D., *Effect of nonionic surfactants on the solubilization ofalachlor*, *J. Hazard. Mater.*, 2006b.

Yalkowsky H. Samuel, *Solubilization by surfactants*, in *Solubility and Solubilization in Aqueous Media*, ACS & Oxford Press, Washington D.C., New York, Oxford, 1999.

Yalkowsky S. H., *Physical Modification of the Solute*, in *Solubility and Solubilization in Aqueous Media*, ACS & Oxford University Press, New York, 1999, pp. 83 - 85. Yamagiwa K., Kobayashi H., Ohkawa A., Onodera M., *Membrane fouling in ultrafiltration of hydrophobic nonionic surfactant*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1993a.

Yamagiwa K., Kobayashi H., Ohkawa A., *Effect of antifoam fouling on solute rejection by ultrafiltration membrane*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1993b.

Yang K., Neild G.I., Washecheck P.H., U.S. Pat. 4,210,764 (July 1,1980), (to Conoco, Inc.).

Yang J.S., Baek K., Yang J.W., *Crossflow ultrafiltration of surfactant solutions*, *Desalination*, 2005.

Yoon J., Yoon Y., Amy G., Cho J., Foss D., Kim H. T., *Use of surfactant modified ultrafiltration for perchlorate (ClO₄⁻) removal*, *Water Res.*, 2003, 37(9), 2001 - 2012.

Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B., *Removal of Ni(II) ions from wastewater by micellar - enhanced ultrafiltration*, *Desalination*, 2002, 144, 255 - 260. Zeman L.J., *Basic chemistry and physics of MF/UF membranes*, in L.J. Zeman, A. L. Zydney (Eds.) *Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications*, , Marcel Dekker Inc., New York, 1996a.

Zeman L.J, *Membrane Formation Technologies*, in L.J. Zeman, A. L. Zydney (Eds.) *Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996b.

Zeman L.J, *Characterization of MF/UF Membranes*, in L.J. Zeman, A. L. Zydney (Eds.) *Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996c.

Zhang W., Hallstrom B., *Membrane characterization using the contact angle technique. Part I*, *Desalination*, 1990.

Zhang W., Wahlgren M., Sivic B., *Membrane characterization by the contact angle technique. II. Characterization between the Captive Bubble and Sessile Drop as methods to obtain water contact angles*, *Desalination*, 1989.

Zhou W., Zhu L., *Solubilization of pyrene by anionic-nonionic mixed surfactants*, *J. Hazard. Mater.*, 2004.

Zhu L.Z., Chiou C.T., *Water Solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solutions*, *J. Environ. Sci.*, 2001.

Zhu L., Feng S., *Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic - nonionic surfactants*, *Chemosphere*, 2003.

Zydney A.L., *Bulk Mass Transport*, in L.J. Zeman, A. L. Zydney (Eds.) *Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996d.

Zydney A.L., *Membrane Fouling*, in L.J. Zeman, A. L. Zydney (Eds.) *Microfiltration and Ultrafiltration - principles and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996e.