# ΡΥΠΑΝΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ ΑΠΟ ΕΠΙΚΑΘΙΣΕΙΣ ΑΛΑΤΩΝ – Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΛΕΛΥΜΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

# <u>Α.Χ. Καρανάσιου</u><sup>1\*</sup>, Σ.Θ. Μητρούλη<sup>1</sup>, Δ.Χ. Σιουτόπουλος<sup>1</sup>, Α.Ι. Καράμπελας<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Εργαστήριο Φυσικών Πόρων και Εναλλακτικών Μορφών Ενέργειας (ΕΦΕΜ), Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) – Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θέρμη, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(\*akaranasiou@cperi.certh.gr)

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αφαλάτωση θαλασσινού και υφάλμυρου νερού με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης είναι πλέον απαραίτητη για εξασφάλιση πόσιμου νερού σε πολλά σημεία του πλανήτη μας, και για πολλές άλλες εφαρμογές. Ωστόσο, η τεχνολογία αυτή αντιμετωπίζει λειτουργικά προβλήματα, τα οποία έχουν αρνητική επίδραση στο περιβάλλον και στο τελικό κόστος της επεξεργασίας, όπως την έμφραξη των μεμβρανών από επικαθίσεις, λόγω υπερκορεσμού δυσδιάλυτων κρυσταλλικών αλάτων (π.χ. CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>). Το πρόβλημα των επικαθίσεων περιπλέκεται από τη συνήθη παρουσία και οργανικών συστατικών (κυρίως πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών) στο θαλασσινό και υφάλμυρο νερό, η επίδραση των οποίων στην ανάπτυξη των επικαθίσεων δεν έχει επαρκώς μελετηθεί και δεν μπορεί να προβλεφθεί σήμερα. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση ενός τυπικού οργανικού ρυπαντή, του πολυσακχαρίτη αλγινικού νατρίου (AN), στα πρώτα στάδια της κρυστάλλωσης/επικάθισης θειικού ασβεστίου (γύψου, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) πάνω στη μεμβράνη, κατά την αφαλάτωση συνθετικών διαλυμάτων, τα οποία έχουν σύσταση προσομοιάζουσα με εκείνη συμπυκνούμενου υφάλμυρου νερού (με λόγο υπερκορεσμού S μεταξύ 1 και ~1,6). Τα πειράματα έγιναν με μικρές συγκεντρώσεις πολυσακχαρίτη, δηλ. 2 – 10 mg/L. Από τα αποτελέσματα της μελέτης προκύπτει ότι οι πολυσακχαρίτες (ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στο νερό και τις συνθήκες του πεδίου ροής) είναι δυνατόν είτε να ενισχύουν την ανόργανη ρύπανση των μεμβρανών, είτε να δρουν ανασταλτικά στον σχηματισμό των επικαθίσεων, επιδρώντας ταυτόχρονα στην μορφολογία των κρυστάλλων θειικού ασβεστίου. Αυξημένη συγκέντρωση πολυσακχαρίτη, με τάση για δημιουργία στοιβάδας/γέλης στη μεμβράνη, φαίνεται ότι ενισχύει σημαντικά την πόλωση συγκέντρωσης και την ανάπτυξη επικαθίσεων CaSO<sub>4</sub> εντός της στοιβάδας.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά την αφαλάτωση υφάλμυρου και θαλασσινού νερού με μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, οι ανόργανες επικαθίσεις δημιουργούν σοβαρά λειτουργικά προβλήματα, λόγω υπερκορεσμού των δυσδιάλυτων κρυσταλλικών αλάτων (π.χ. CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>), με αποτέλεσμα τον περιορισμό του βαθμού ανάκτησης του καθαρού νερού με ταυτόχρονη υποβάθμιση της απόδοσης των μεμβρανών <sup>[1,2]</sup>. Οι συνήθεις μέθοδοι αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού περιλαμβάνουν τη χρήση ειδικών χημικών/προσθέτων (αντικαθαλατωτικών), την προ-επεξεργασία της τροφοδοσίας (για την αφαίρεση συγκεκριμένων ιόντων ή την κατάλληλη ρύθμιση του pH), και τον περιοδικό χημικό καθαρισμό των μεμβρανών. Όλες αυτές οι μέθοδοι έχουν προφανή αρνητική επίπτωση στη βιωσιμότητα των εγκαταστάσεων αφαλάτωσης και επιβαρύνουν το περιβάλλον λόγω της χρήσης των χημικών <sup>[1-3]</sup>. Το πρόβλημα των επικαθίσεων περιπλέκεται από τη συνήθη παρουσία και οργανικών συστατικών (κυρίως πολυσακχαριτών, πρωτεΐνών) στο θαλασσινό και το υφάλμυρο νερό, η επίδραση των οποίων στη δημιουργία και ανάπτυξη των επικαθίσεων <sup>[3]</sup> δεν είναι δυνατόν να προβλεφθεί σήμερα, κυρίως λόγω ανεπαρκούς μελέτης των διαφόρων φυσικο-χημικών αλληλεπιδράσεων. Στη βιβλιογραφία υπάρχει εκτενής αναφορά στη μελέτη των μηχανισμών είτε της οργανικής ή της ανόργανης ρύπανσης στις διεργασίες μεμβρανών <sup>[1,4,5]</sup>. Οι περισσότερες όμως εργασίες παρουσιάζουν αποτελέσματα με διαλύματα που περιέχουν μεμονωμένα διαλελυμένα οργανικά συστατικά (λ.χ. χουμικά οξέα, πολυσακχαρίτες και πρωτεϊνες)<sup>[4,5]</sup> ή ανόργανα άλατα <sup>[1,6,7]</sup>

και μόνο σε περιορισμένο αριθμό δημοσιεύσεων παρουσιάζονται αποτελέσματα από πειράματα όπου υπάρχει ταυτόχρονη παρουσία διαλελυμένων οργανικών συστατικών κατά τη μελέτη της ανόργανης ρύπανσης των μεμβρανών <sup>[3,8]</sup>. Μεγάλη σημασία για τα μελετώμενα φαινόμενα έχουν οι φυσικο-χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυσακχαριτών και των ιόντων (κυρίως Ca) που είναι υπεύθυνα για τις επικαθίσεις στις μεμβράνες, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των οργανικών μεγαλομορίων με το ασβέστιο <sup>[4]</sup>. Παράλληλα, λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυσακχαριτών και της ενεργού πολυαμιδικής επιφάνειας των μεμβρανών αφαλάτωσης παρουσία ιόντων ασβεστίου. Επισκόπηση των φαινομένων αυτών γίνεται από τους συγγραφείς σε πρόσφατη εργασία<sup>[3]</sup>.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται αποτελέσματα από πειράματα που έλαβαν χώρα σε ειδικό επίπεδο κανάλι/κελλί αφαλάτωσης, εγκάρσιας διήθησης, για να μελετηθεί η επίδραση διαλελυμένων οργανικών συστατικών στην κρυστάλλωση του θειικού ασβεστίου πάνω στη μεμβράνη. Αρχικά, περιγράφονται συνοπτικά οι στόχοι, η μεθοδολογία και η πειραματική διαδικασία και ακολούθως παρουσιάζονται και συζητώνται τα πειραματικά αποτελέσματα.

# ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το θειικό ασβέστιο, ως παράγοντας ανόργανης ρύπανσης των μεμβρανών αφαλάτωσης, το οποίο απαντάται συνήθως με τη μορφή του δι-ένυδρου θειικού ασβεστίου, γνωστού ως γύψος. Ο λόγος υπερκορεσμού S και ο δείκτης υπερκορεσμού SI του διαλύματος θειικού ασβεστίου υπολογίζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$S = \left[\frac{IAP}{K_a}\right]^{1/2} \tag{1}$$

$$SI = 2 \cdot logS \tag{2}$$

όπου *IAP* είναι το γινόμενο ενεργοτήτων των ιόντων ασβεστίου και των θειικών και *K*<sub>α</sub> είναι η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας του γύψου, τα οποία προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια ενός θερμοδυναμικού κώδικα (PHREEQC computer program, version 2.18.00)<sup>[9]</sup>. Για τον υπολογισμό του υπερκορεσμού πάνω στην επιφάνεια της μεμβράνης, *S*<sub>w</sub>, χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ιόντων στην επιφάνεια της μεμβράνης, όπως εκτιμώνται με την εφαρμογή της θεωρίας του οριακού στρώματος <sup>[10]</sup>. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας υπολογίστηκαν από κατάλληλους συσχετισμούς για εφαπτομενική ροή σε τυπικά κανάλια μεμβρανών <sup>[10]</sup>.

Ως τυπικός οργανικός ρυπαντής χρησιμοποιήθηκε ο πολυσακχαρίτης αλγινικό νάτριο (AN), σε χαμηλές συγκεντρώσεις (2-10 mg/L). Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε συνθήκες που προσομοιάζουν τις συνθήκες ροής στα στοιχεία των μεμβρανών αφαλάτωσης υφάλμυρου και θαλασσινού νερού.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα συνθετικά διαλύματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης της οργανικής ρύπανσης με την ανάπτυξη ανόργανων επικαθίσεων θειικού ασβεστίου πάνω στην επιφάνεια των μεμβρανών αντίστροφης ώσμωσης, προετοιμάστηκαν αναμιγνύοντας διαλύματα CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, αναλυτικής καθαρότητας, και AN (sodium alginate, SA) (Merck KGaA, Γερμανία). Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με νερό από διάταξη υπερ-καθαρού νερού. Τα τελικά διαλύματα είχαν σύσταση, η οποία προσομοιάζει με εκείνη του συμπυκνώματος των μονάδων αφαλάτωσης υφάλμυρου νερού (με λόγο υπερκορεσμού S, ως προς γύψο, μεταξύ 1 και ~1,6). Η πειραματική διάταξη, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1, έχει περιγραφεί λεπτομερώς σε προηγούμενη εργασία<sup>[2]</sup>. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε κανάλι εγκάρσιας ροής με ένθετο (spacer), σε συνθήκες ροής όμοιες με εκείνες των στοιχείων μεμβρανών σπειροειδούς διαμόρφωσης (spiral wound membrane modules, SWM) και είχαν διάρκεια 180 min. Τονίζεται ιδιαίτερα ότι, σύμφωνα με το πρωτόκολλο των πειραμάτων αυτών, το επιθυμητό μέγεθος του υπερκορεσμού επιτυγχάνεται μέσω της ανάμιξης του ακόρεστου συνθετικού διαλύματος θειικού ασβεστίου (S<sub>νύψου</sub>~0.99) και ΑΝ, το οποίο

υπάρχει στο δοχείο τροφοδοσίας, με το συμπυκνωμένο διάλυμα Ca<sup>2+</sup> λίγο πριν την αναρρόφηση της αντλίας. Προηγουμένως, το ακόρεστο συνθετικό διάλυμα διέρχεται από φίλτρο φυσιγγίου 1μm (Σχήμα 1) για την απομάκρυνση σωματιδίων και τυχόν συσσωματωμάτων πολυσακχαρίτη από το διάλυμα τροφοδοσίας. Με αυτόν τον τρόπο το τελικό υπερκορεσμένο διάλυμα (με S>1) τροφοδοτείται κατευθείαν στο κελί/κανάλι εγκάρσιας ροής, με σκοπό να προσομοιωθούν ρεαλιστικά οι συνθήκες υπερκορεσμού που δημιουργούνται εντός των SWM στοιχείων μεμβρανών κατά την αφαλάτωση. Δείγματα μεμβρανών, μετά τα πειράματα, μελετήθηκαν με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκόπιας σάρωσης (SEM) και διαλυτοποίησης, και προσδιορίστηκε η μάζα και η μορφολογία των επικαθίσεων του θειικού ασβεστίου στην επιφάνειά τους, καθώς και ο ρυθμός δημιουργίας των επικαθίσεων.



**Σχήμα 1.** Πειραματική διάταξη για μελέτη επίδρασης της οργανικής ρύπανσης στην έναρξη επικαθίσεων

Δείγματα υγρού ελήφθησαν αμέσως μετά την έξοδο από το κελί εφαπτομενικής ροής, τα οποία χαρακτηρίσθηκαν φυσικοχημικά. Τα διαλύματα αυτά θεωρείται ότι έχουν την ίδια σχεδόν συγκέντρωση με αυτά που εισέρχονται στο κελί λόγω του μικρού όγκου διηθήματος που απομακρύνεται (<1% της παροχής).

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν πειράματα έναρξης κρυστάλλωσης του CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O με συνθετικά διαλύματα χωρίς AN και με προσθήκη 2mg/L και 10mg/L AN. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με σχετικά χαμηλούς λόγους υπερκορεσμού (~1.0 -1,51) και ήταν διάρκειας 180min, ώστε να μελετηθεί η κρυστάλλωση θειικού ασβεστίου στα αρχικά στάδιά της. Για τα πειράματα αυτά υπολογίστηκε ο λόγος υπερκορεσμού, ως προς τον γύψο, στην επιφάνεια της μεμβράνης, λαμβάνοντας υπόψη και τα φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης. Σε δείγματα, τα οποία ελήφθησαν αμέσως μετά την έξοδο του κελιού εφαπτομενικής ροής, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), από τις οποίες φαίνεται ότι ενώ η αρχική περιεκτικότητα σε AN είναι 10mg/L, η πραγματική περιεκτικότητα AN στο κελί μετρήσεων πιθανόν να είναι αρκετά μικρότερη. Τούτο αποδίδεται στην ύπαρξη του φίλτρου φυσιγγίου (Σχήμα 1), το οποίο πιθανόν συγκρατεί σύμπλοκα του πολυσακχαρίτη με ιόντα Ca<sup>2+</sup>.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, κατά την διάρκεια (180min) των πειραμάτων ανόργανης ρύπανσης παρουσιάζεται μείωση της ανηγμένης ροής του διηθήματος (flux), η οποία εμφανίζει εξάρτηση από το λόγο υπερκορεσμού στην επιφάνεια της μεμβράνης, S<sub>w</sub>, και προσεγγίζει το 45% για S<sub>w</sub> =1,57. Ωστόσο, παρουσία 2 mg/L AN παρατηρείται μικρή μείωση flux, κυμαινόμενη μεταξύ 5-20% αλλά χωρίς εξάρτηση από το S<sub>w</sub>. Όταν όμως η συγκέντρωση AN στο διάλυμα της τροφοδοσίας αυξάνεται σε 10mg/L, η μείωση της ανηγμένης ροής προσεγγίζει το 70% της αρχικής, για πειράματα περίπου ίδιου S<sub>w</sub>. Η μεγαλύτερη μείωση του flux στα πειράματα παρουσία 10mg/L AN είναι αναμενόμενη και οφείλεται κυρίως στη δημιουργία στοιβάδας γέλης στη μεμβράνη<sup>[4]</sup>.

#### Πίνακας 1. Πειραματικές συνθήκες για τις δοκιμές έναρξης κρυστάλλωσης του CaSO₄·2H₂O παρουσία 2mg/L και 10mg/L AN, για χρόνο διήθησης 180min.

A/A	ΔP, psi	Εφαπτομενική ταχύτητα, cm/s	Συγκεντρ. AN, mg/L	TOC, mgC/L	Λόγος υπερκορ., S	Λόγος υπερκορ. στην επιφάνεια, S <sub>w</sub>	Ανηγμένη ροή διηθήματος, L/m²h	Απόρριψη, %
69SC	160	15	0	0	1,26	1,30	19,3	96,4
71SC	170	15	0	0	1,40	1,45	20,5-17,0	96,8
40SC	170	15	0	0	1,51	1,57	23,1-12,5	96,2
62SC	130	15	2	0,7	0,98	1,01	18,2-16,4	98,4
66SC	150	15	2	0,4	1,16	1,20	19,1-18,2	97,4
72SC	170	15	2	0,9	1,38	1,43	19,1-16,1	98,0
57SC	175	15	2	0,4	1,43	1,48	19,0-16,0	97,5
53SC	175	15	2	0,8	1,45	1,50	20,1-17,3	98,4
41SC	175	15	2	0,6	1,45	1,50	23,1-18,3	95,0
63SC	130	15	10	2,0	0,97	1,00	20,0-18,2	98,5
67SC	155	15	10	2,1	1,16	1,19	21,9-12,8	99,7
73SC	170	15	10	2,3	1,40	1,43	16,0-14,0	97,0
56SC	175	15	10	3,2	1,45	1,48	19,2-10,0	94,3
44SC	175	15	10	2,4	1,48	1,51	23,0-9,6	95,8
42SC	175	15	10	2,1	1,51	1,57	27,7-8,6	95,4



**Σχήμα 2.** Εικόνες SEM των ανόργανων επικαθίσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης αφαλάτωσης CPA2, (α) S<sub>w</sub>=1,30 (69SC), (β) S<sub>w</sub>=1,45 (71SC), (γ) S<sub>w</sub>=1,57 (40SC) και της συνδυασμένης οργανικής και ανόργανης ρύπανσης (δ) S<sub>w</sub>=1,20, 2 mg/L AN (66SC), (ε) S<sub>w</sub>=1,43, 2 mg/L AN (72SC), (στ) S<sub>w</sub>=1,48, 2 mg/L AN (57SC), (ζ) S<sub>w</sub>=1,19, 10 mg/L AN (67SC), (η) S<sub>w</sub>=1,51, 10 mg/L AN (44SC), (ϑ) S<sub>w</sub>=1,57, 10 mg/L AN (42SC)

Η εξήγηση αυτή ενισχύεται και από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) οι οποίες έχουν ληφθεί από την επιφάνεια των μεμβρανών μετά το τέλος των πειραμάτων διήθησης /αφαλάτωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2, για πειράματα στα οποία η συγκέντρωση του AN στην τροφοδοσία ήταν 2mg/L, η επικάλυψη της μεμβράνης με οργανική ρύπανση, η οποία έχει τη μορφή μαύρων κηλίδων, δεν ήταν πλήρης και η παρουσία κρυστάλλων γύψου μικρού μεγέθους ήταν πολύ περιορισμένη, ειδικά στις περιοχές όπου δεν υπάρχει επικάλυψη με οργανική ρύπανση.

Αντιθέτως, για την περίπτωση ονομαστικής συγκέντρωσης ΑΝ 10mg/L, εμφανίζεται συνεκτική στοιβάδα οργανικής ρύπανσης (που καλύπτει πλήρως την επιφάνεια της μεμβράνης), στο εσωτερικού της οποίας φαίνεται ότι έχουν αναπτυχθεί επιμήκεις κρύσταλλοι γύψου, σχετικά μεγάλου μεγέθους και μήκους >200μm για λόγο υπερκορεσμού Sw ~ 1.5. Επίσης η μορφή των κρυστάλλων αυτών (Σχήμα 2η, θ) φαίνεται ότι διαφέρει έναντι εκείνων απουσία ΑΝ (Σχήμα 2β,γ). Δείγματα από την μεμβράνη αφαλάτωσης συγκεκριμένου μεγέθους αφέθηκαν καθ' όλη την διάρκεια της νύχτας σε αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκεκριμένου όγκου. Στα διαλύματα, τα οποία προέκυψαν προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Ca. Υποθέτοντας ότι η ποσότητα αυτή Ca προέρχεται από επικαθίσεις γύψου, υπολογίστηκε η μάζα CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O στη μεμβράνη (Πίνακας 1). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, ο μέσος ρυθμός επικαθίσεων γύψου είναι μεγαλύτερος για τα πειράματα με παρουσία 10mg/L AN. Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης του πολυσακχαρίτη στο διάλυμα τροφοδοσίας ενισχύει το φαινόμενο της ανόργανης ρύπανσης στην μεμβράνη αφαλάτωσης, πιθανότατα λόγω ενίσχυσης της πόλωσης συγκέντρωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης, εξαιτίας της ύπαρξης της στοιβάδας οργανικής ρύπανσης<sup>[11]</sup>. Πράγματι, σχετικές εργασίες<sup>[4,12]</sup> δείχνουν ότι η συγκέντρωση των ιόντων δυσδιάλυτων αλάτων αυξάνεται (λόγω της μειωμένης διαχυτότητάς τους) στη στοιβάδα οργανικής ρύπανσης και επομένως ο υπερκορεσμός (Sw) στην επιφάνεια της μεμβράνης τείνει να αυξηθεί με την πάροδο του χρόνου. Ενδεικτικά στο Σχήμα 3, δίνονται με βέλη οι ακραίες τιμές S<sub>w</sub> για δύο πειράματα, οι οποίες αντιστοιχούν σε χρόνο μηδέν και 180min. Στην περίπτωση μικρής συγκέντρωσης AN (2mg/L), η παρατηρούμενη αναστολή της ανόργανης ρύπανσης αποδίδεται αφενός στην έλλειψη στοιβάδας στην επιφάνεια της μεμβράνης και αφετέρου σε φαινόμενα αναστολής έναρξης της κρυστάλλωσης (threshold inhibition)<sup>[3]</sup> λόγω προσρόφησης αλγινικών μορίων σε πυρήνες CaSO<sub>4</sub>.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε προηγούμενη εργασία των συγγραφέων<sup>[3]</sup>, για παρόμοια μελέτη αλλά σε κελί με κατά μέτωπο διήθηση, παρατηρήθηκε ότι και για συγκέντρωση AN 10 mg/L στο διάλυμα τροφοδοσίας, οι ανόργανες επικαθίσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης ήταν μειωμένες σε σχέση με εκείνες χωρίς προσθήκη AN, σε αντίθεση με το αποτέλεσμα της παρούσας μελέτης (Σχήμα 3). Μία εξήγηση γι' αυτή τη διαφορά βασίζεται σε προηγούμενη εργασία <sup>[13]</sup>, που δείχνει ότι ενώ το πεδίο ροής στην κατά μέτωπο διήθηση έχει ομοιότητες με εκείνο που επικρατεί στα στοιχεία SWM, η στοιβάδα οργανικής ρύπανσης, στην περίπτωση της εφαπτομενικής ροής είναι πιο συνεκτική, σε σχέση με εκείνη που δημιουργείται στην κατά μέτωπο διήθηση, και έτσι πιθανόν να ενισχύεται η πόλωση συγκέντρωσης και η ανάπτυξη επικαθίσεων στο εσωτερικό της.



Σχήμα 3. Μεταβολή του ρυθμού επικαθίσεων γύψου συναρτήσει του λόγου υπερκορεσμού S<sub>w</sub>.

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η επίδραση ενός τυπικού οργανικού ρυπαντή (αλγινικού νατρίου - AN), στα πρώτα στάδια της κρυστάλλωσης/επικάθισης θειικού ασβεστίου (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), πάνω σε μεμβράνες αφαλάτωσης, μελετήθηκε για εφαπτομενική ροή σε κανάλι, που προσομοιάζει συνθήκες αφαλάτωσης σε στοιχεία SWM, με προσθήκη AN 2–10 mg/L και μικρούς υπερκορεσμούς (S<sub>w</sub> μεταξύ 1 και ~1,6). Για τα διερευνηθέντα χαμηλά επίπεδα υπερκορεσμού, και για σχετικά μικρή διάρκεια πειραμάτων (180min), ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η τάση ανάσχεσης των επικαθίσεων γύψου για μικρές συγκεντρώσεις AN (2 mg/L). Η τάση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε φαινόμενα αναστολής έναρξης της κρυστάλλωσης (threshold inhibition), λόγω προσρόφησης αλγινικών μορίων σε πυρήνες CaSO<sub>4</sub>, και της έλλειψης συνεκτικής στοιβάδας επικαθίσεων στη μεμβράνη. Αντίθετα, για μεγαλύτερη συγκέντρωση AN (10 mg/L), παρατηρείται δημιουργία συνεκτικής οργανικής στοιβάδα πάνω στη μεμβράνη, και σημαντική ενίσχυση των επικαθίσεων γύψου, οι οποίες φαίνεται ότι αναπτύσσονται κυρίως εντός της στοιβάδας τύπου γέλης. Η παρουσία πολυσακχαρίτη ΑΝ φαίνεται επίσης ότι επηρεάζει και τη μορφολογία των κρυστάλλων του γύψου. Τα προαναφερόμενα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά και η μελέτη των φαινομένων αυτών συνεχίζεται. Προτεραιότητα δίνεται στην ποσοτική συσχέτιση του ρυθμού ανάπτυξης επικαθίσεων με τον λόγο υπερκορεσμού Sw (υπό διάφορες συνθήκες) που θα επιτρέψει την αναβάθμιση σχετικών υπολογιστικών εργαλείων<sup>[14]</sup> και αξιόπιστες προβλέψεις της δημιουργίας ή/και ανάσχεσης επικαθίσεων γιά πρακτικές εφαρμογές.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από το υγρό απόρρευμα αναερόβιας χώνευσης υγρών αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων μέσω καινοτόμων τεχνολογιών με μεμβράνες-[ΑΝΑΘΡΕΨΗ]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-04825). Οι συγγραφείς εκφράζουν θερμές ευχαριστίες προς τη Μονάδα Αναλυτικών Υπηρεσιών του ΙΔΕΠ, ΕΚΕΤΑ για την αναλυτική υποστήριξη.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. Antony, J.H. Low, S. Gray, A.E. Childress, P. Le-Clech, G. Leslie. J. Membrane Sci. 383 (2011) 1-16.
- [2] A.J. Karabelas, A. Karanasiou, S. Mitrouli. Desalination 345 (2014) 146-157.
- [3] A.J. Karabelas, A. Karanasiou, D.C. Sioutopoulos. Desalination 416 (2017) 106-121.
- [4] A.J. Karabelas, D.C. Sioutopoulos. Desalination 368 (2015) 114-126.
- [5] C.Y. Tang, T.H. Chong, A.G. Fane. Adv. Colloid Interface Sci. 164 (2011) 126-143.
- [6] J. Gilron, D. Hasson. Chem. Eng. Sci. 42 (1987) 2351-2360.
- [7] W.Y. Shih, A. Rahardianto, R.W. Lee, Y. Cohen. J. Membrane Sci. 252 (2005) 253-263.
- [8] A.N. Quay, T. Tong, S.M. Hashmi, Y. Zhou, S. Zhao, M. Elimelech. Envir. Sci. Technol. 52 (2018) 9145-9153.
- [9] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo. U.S. Geol. Suvey, Water-Resources Investigations Report 99-4259 (1999).
- [10]C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas. J. Membrane Sci. 326 (2009) 234-251.
- [11]E.M.V. Hoek, M. Elimelech. Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 5581-5588.
- [12] M. Kostoglou, A.J. Karabelas. Comput. Chem. Eng. 93 (2016) 1-12.
- [13]D.C. Sioutopoulos, A.J. Karabelas. J. Membrane Sci. 407–408 (2012) 34-46.
- [14] A.J. Karabelas, S.T. Mitrouli, C.P. Koutsou, M. Kostoglou. Desalination, 458 (2019) 34-44.