

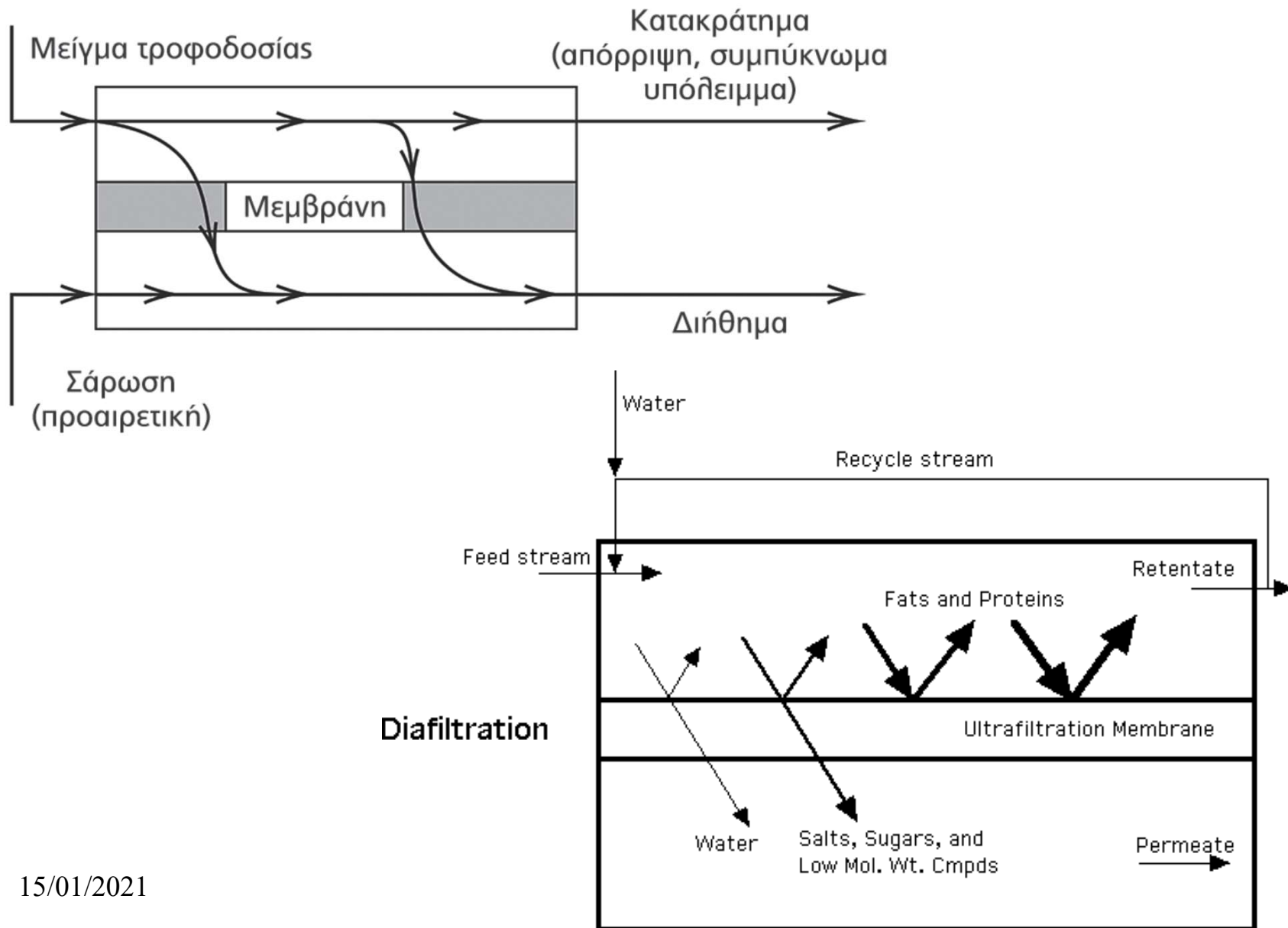
# ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ.

ΧΡ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΑ

Καθηγητής

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ,  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

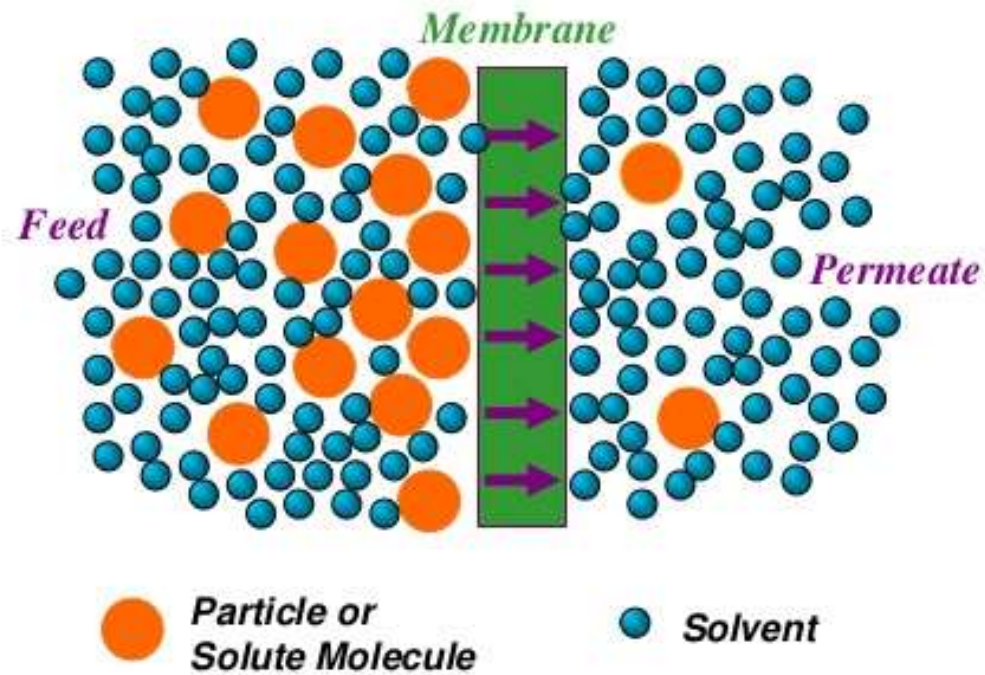
# Διαχωρισμός με μεμβράνες



15/01/2021

# Μεμβράνες

## Membrane Separation



# Διεργασίες Μεμβρανών

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

# Βιομηχανικές Εφαρμογές

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

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

## 2. Διαπίδυση:

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

## 3. Ηλεκτροδιαπίδυση

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

# Βιομηχανικές Εφαρμογές

## 4. Μικροδιήθηση:

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

## 5. Υπερδιήθηση:

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

## 6. Διεξάτμιση:

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

# Βιομηχανικές Εφαρμογές

## 7. Διαπέραση αερίου:

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

## 8. Υγρές μεμβράνες:

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

# Πλεονεκτήματα μεμβρανών

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



# Πλεονεκτήματα μεμβρανών

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

# Μειονεκτήματα μεμβρανών

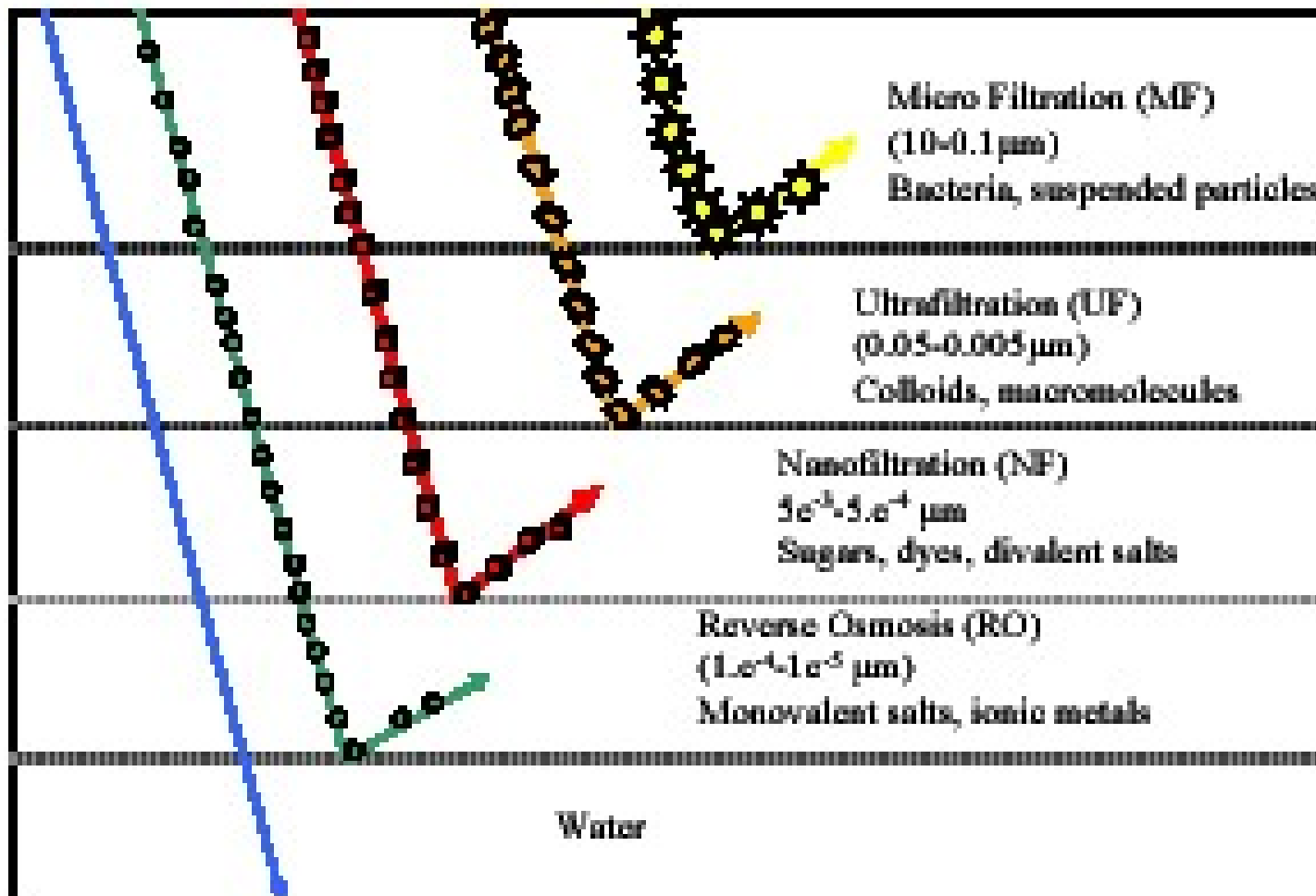
- **Υψηλό κόστος.** Οι μεμβράνες (και τα σχετικά συστήματα) είναι ακριβά και περιορίζονται σε λίγα επιλεκτικά συστήματα διαχωρισμών.
- **Έλλειψη επιλογής.** Οι τιμές των παραμέτρων λειτουργίας δεν μπορούν να μεταβληθούν πάντα σημαντικά (π.χ. Θερμοκρασία, πίεση, κλπ)
- **Ευαισθησία σε χημική επίθεση.**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

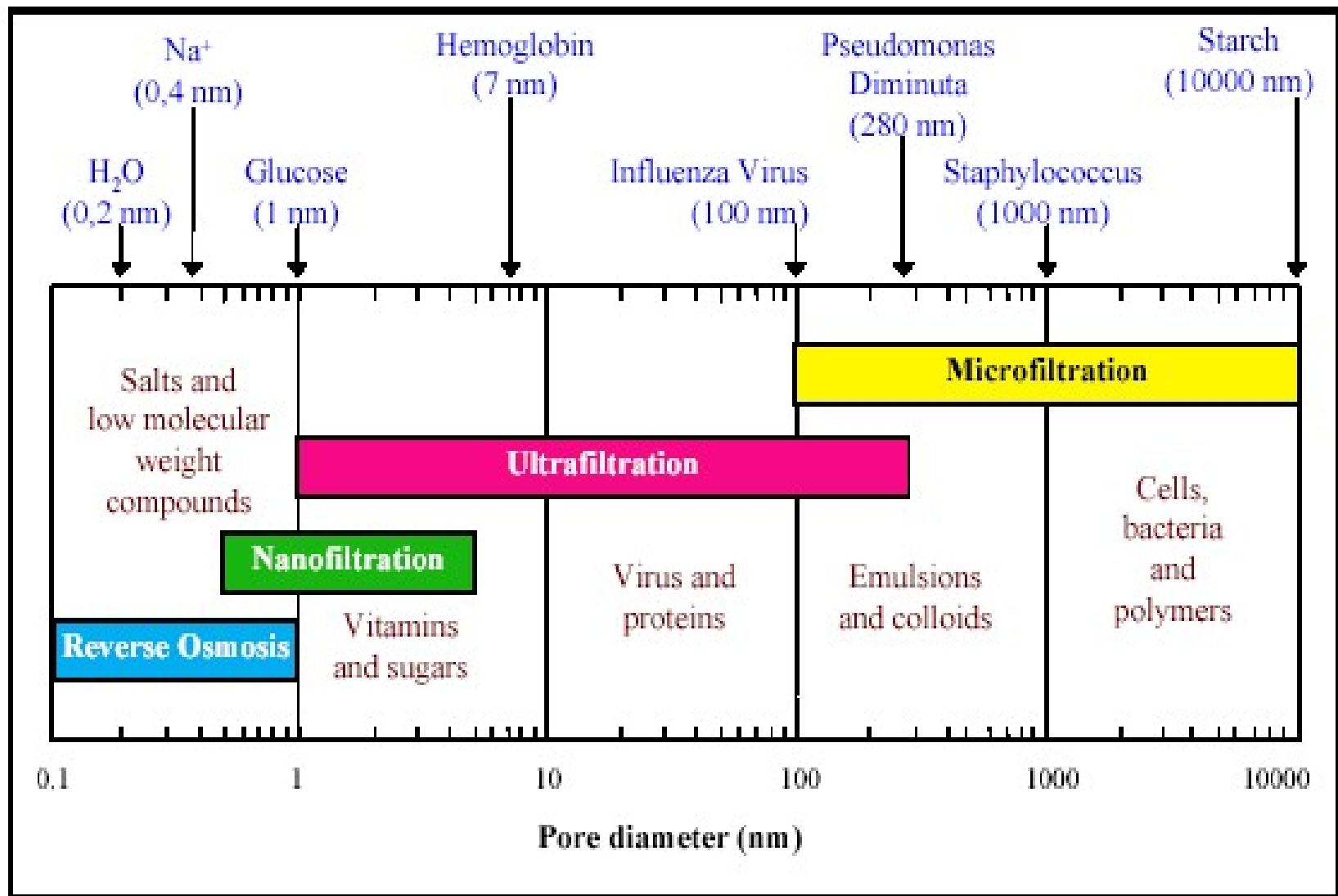
# Ευρέως χρησιμοποιούμενες μεμβράνες

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

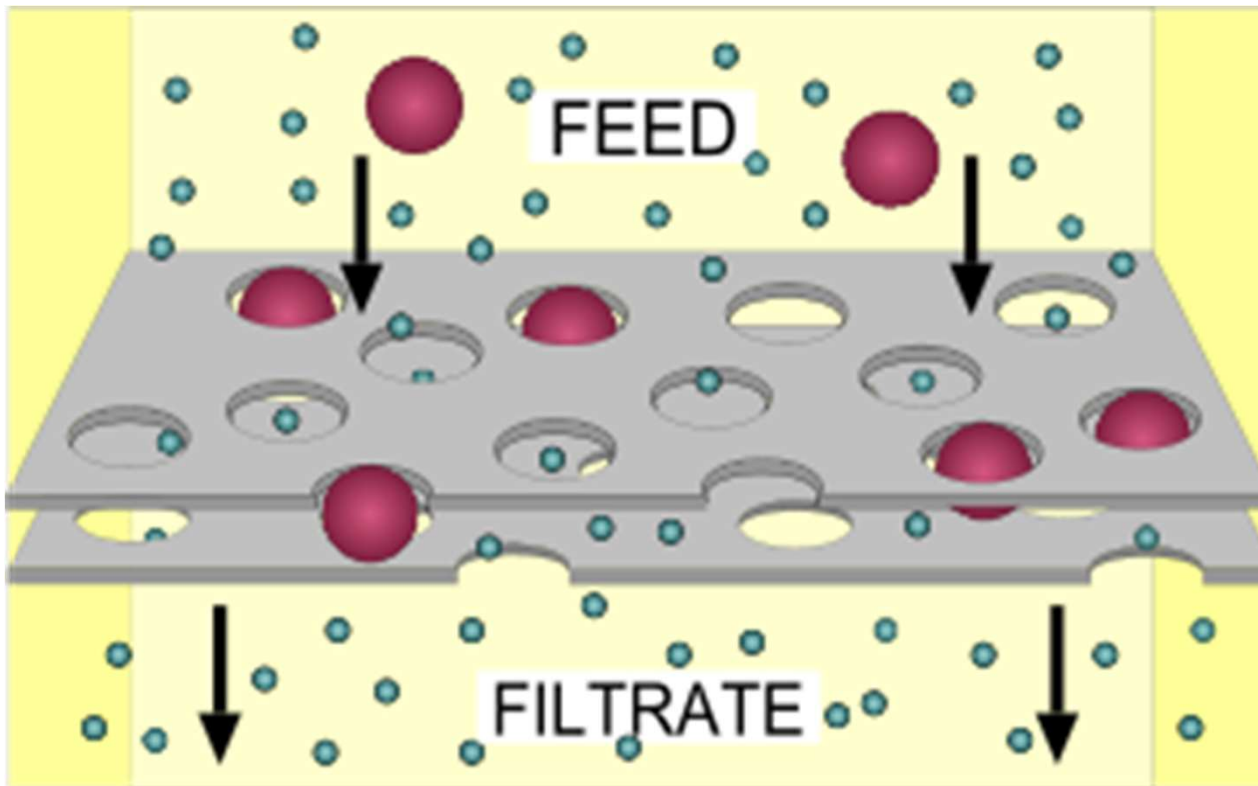
- **Microfiltration (MF)**
- **Ultrafiltration (UF)**
- **Nanofiltration (NF)**
- **Reverse Osmosis (RO)**

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

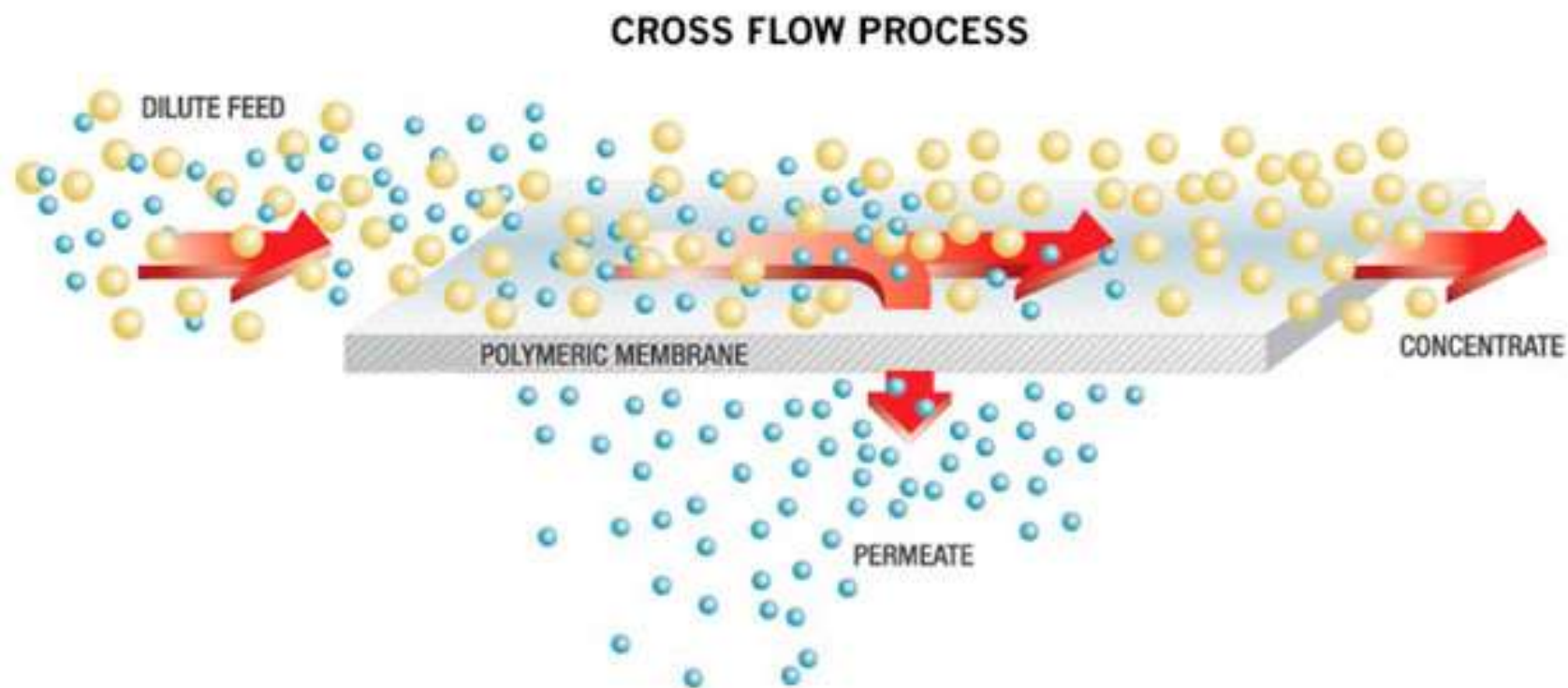




# Τύπος διήθησης Dead End



# Τύπος διήθησης Cross flow



# Μικροδιήθηση

## Microfiltration (MF)

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



# Μικροδιήθηση

## Microfiltration (MF)

- Εφαρμογές

Βιομηχανική, βιομηχανία τροφίμων, κατεργασία υγρών αποβλήτων

- Παραδείγματα

- ✓ Κατεργασία νερού με μεγάλο οργανικό φορτίο

- ✓ Κατεργασία γαλακτωμάτων (cutting oil emulsion treatment)

- ✓ Κατεργασία χυμών, κρασιού ή διύλιση μύρας

- ✓ Διαχωρισμός προϊόντων ζύμωσης

- ✓ Ανάκτηση καταβυθισμένων μετάλλων

# Υπερδιήθηση

## Ultrafiltration (UF)

- Μεμβράνες με μικρούς πόρους
- Μέγεθος πόρων μεταξύ **1 και 50 nm**
- Απομακρύνει σωματίδια από 15 μέχρι 2000 Å
- Πολυμερή, πρωτεΐνες και κολλοειδή
- Μοριακά βάρη από 5000 μέχρι  $5 \cdot 10^6$  Daltons\*
- Οδηγούσα δύναμη: διαφορά πίεσης
- Πίεση λειτουργίας: **1-10 bar**
- Μέση ροή:  $5-200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$

**\*1 Dalton =  $1.66 \cdot 10^{-24}$  gr**

# Υπερδιήθηση Ultrafiltration (UF)

- Εφαρμογές

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

**Παραδείγματα:**

Μείωση του COD σε υγρά απόβλητα

Κατεργασία γαλακτωμάτων (cutting oil emulsion)

Κατεργασία νερού από φινιρίσματα μετάλλων

Κατεργασία μελανιού στην βιομηχανία χάρτου

Ανάκτηση πρωτεϊνών από το πλάσμα του αίματος

Συμπύκνωση του ασπραδιού του αυγού

Ανάκτηση του ορού από το γάλα

# Νανοδιήθηση

## (nanofiltration, NF)

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

# Νανοδιήθηση (nanofiltration, NF)

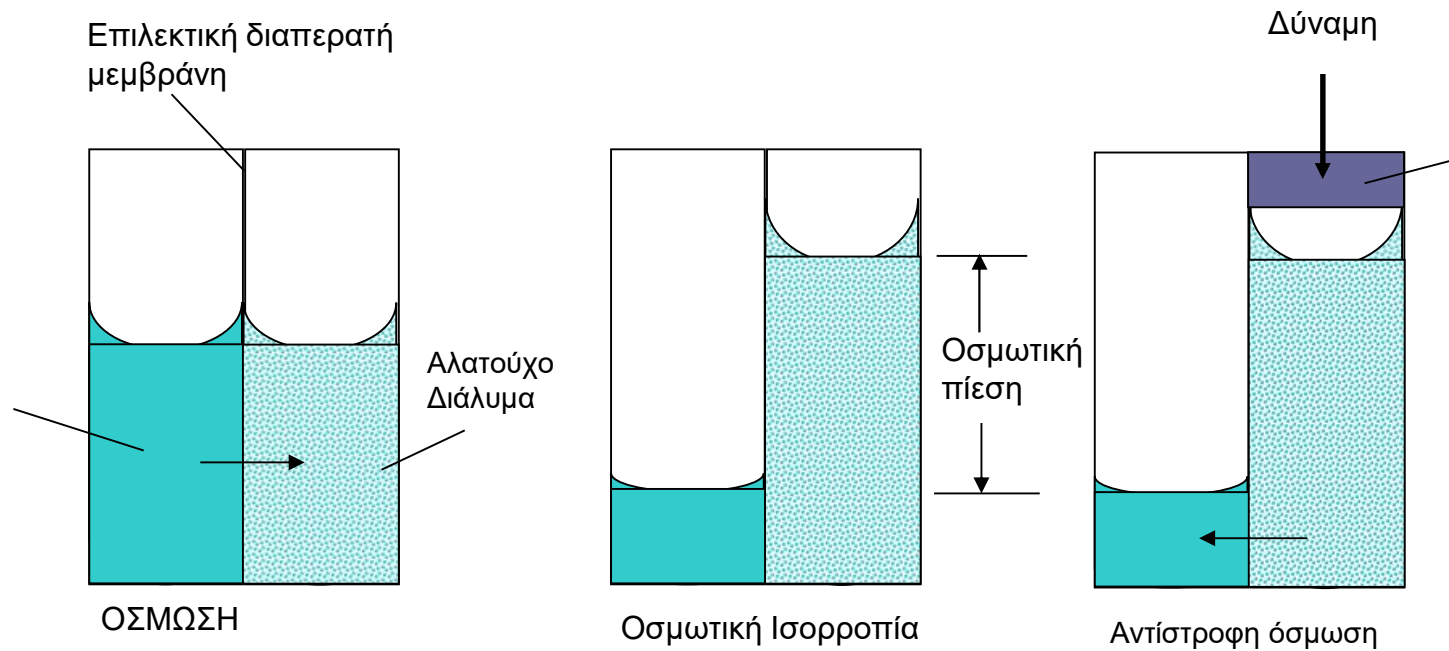
- Πολυμερικές μεμβράνες (CA, PA, PVA)
- Spiral-wound modules
- Εφαρμογές:
  - Κατεργασία νερού στη βιομηχανία τροφίμων και ανάκτηση μετάλλων
  - Αφαίρεση χρώματος και χουμικών οξέων από το πόσιμο νερό
  - Αφαίρεση σκληρότητας από το νερό (δισθενή ιόντα)
  - Χρήσιμη όταν η UF δεν προσφέρει ικανοποιητική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

# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

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

# Αντίστροφη Όσμωση Reverse osmosis (hyperfiltration)



# Αντίστροφη Όσμωση

## Reverse osmosis (hyperfiltration)

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

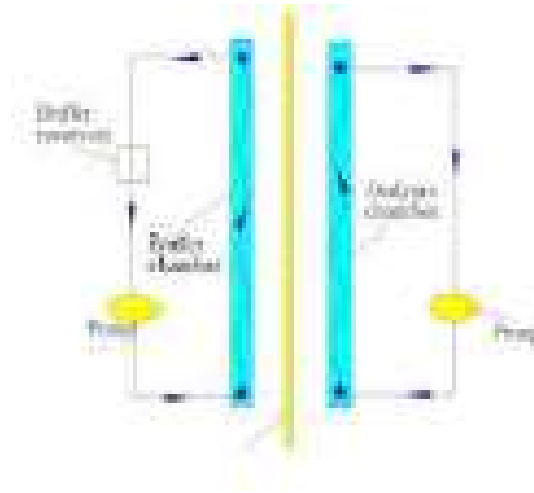


# Διαπίδυση (Dialysis)

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

# Διαπίδυση (Διάλυση)

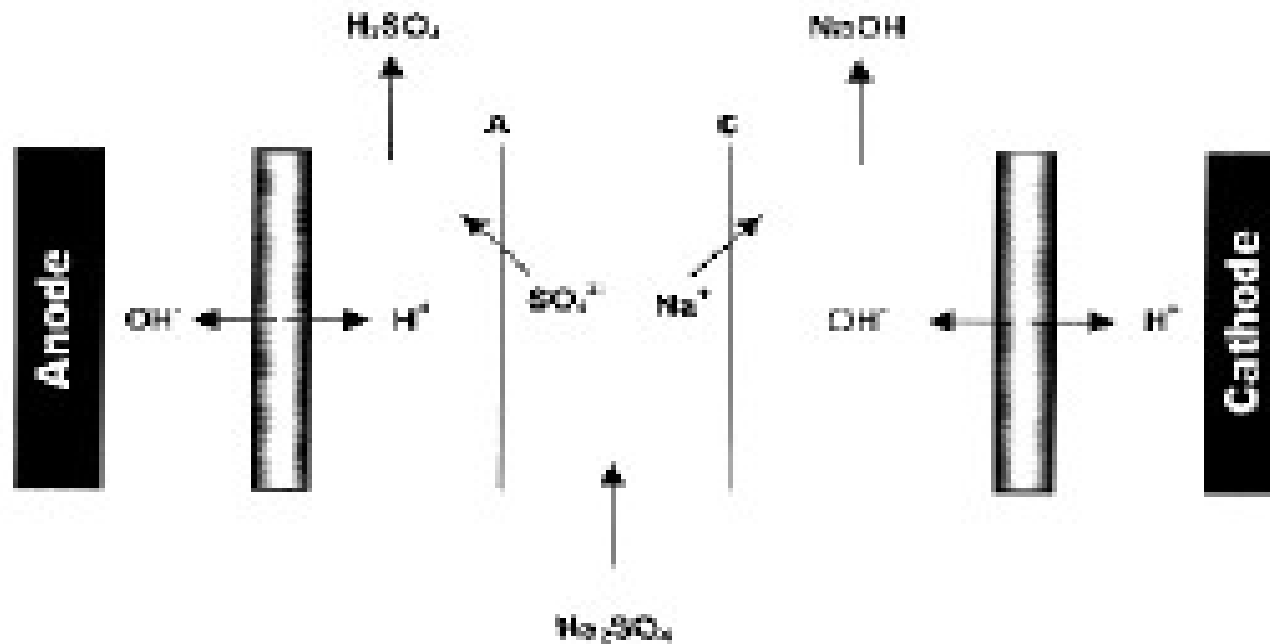
- Τεχνητός νεφρός
- Αφαίρεση NaOH από τα απόβλητα υφασμάτων, αλκοόλη από την μύρα, αφαίρεση αλάτων



# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)

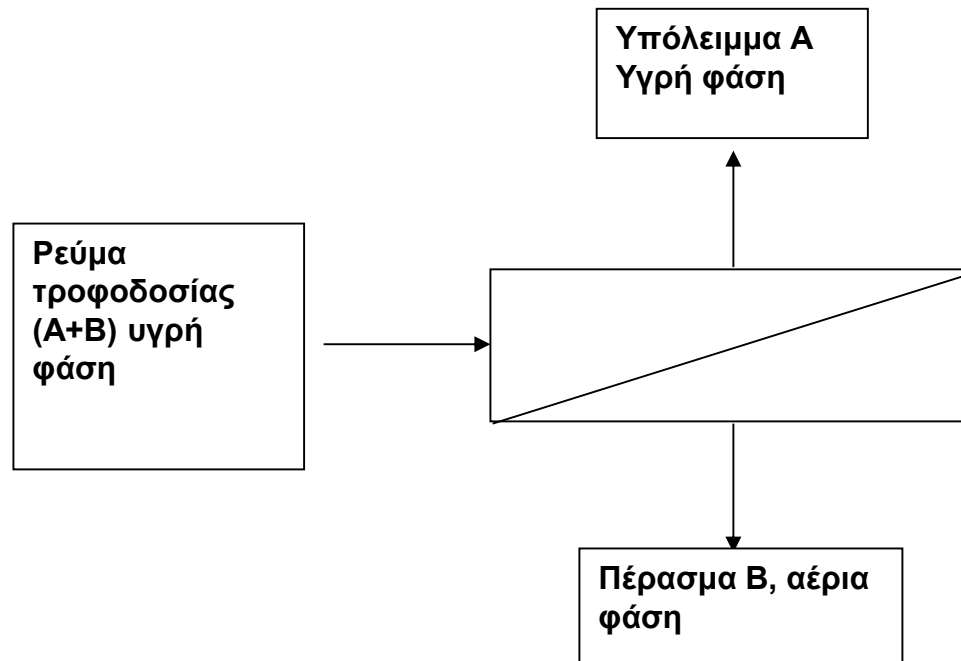
- Πρώτες εφαρμογές στη δεκαετία του 1930
- Διαχωρισμός ιόντων
- Ιοντικές μεμβράνες (όχι πορώδης)
- Οδηγούσα δύναμη: **βαθμίδα ηλεκτρικού δυναμικού**
- **Δυναμικό: 1-2 V**
- Επίπεδες διατάξεις
- Εκατοντάδες ανιονικές και κατιονικές μεμβράνες τοποθετούνται εναλλάξ
- Ορθογώνιο ηλεκτρικό πεδίο

# Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED)



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

# Διεξάτμιση (Pervaporation)



# Διεξάτμιση (Pervaporation)

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

# Διαπέραση αερίων

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

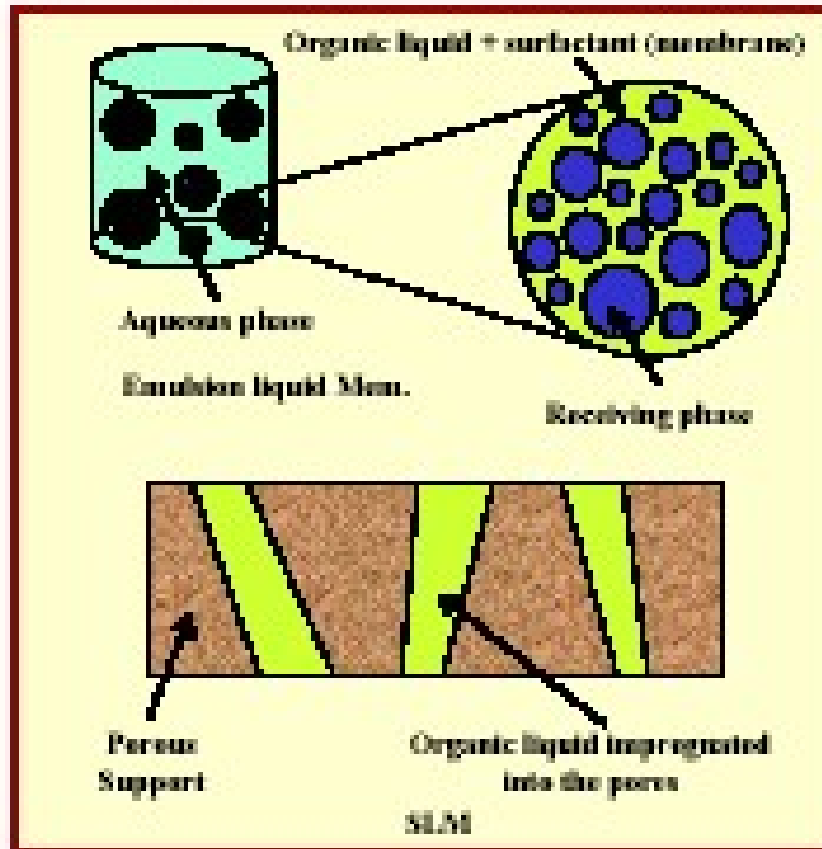
# Υγρές μεμβράνες

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

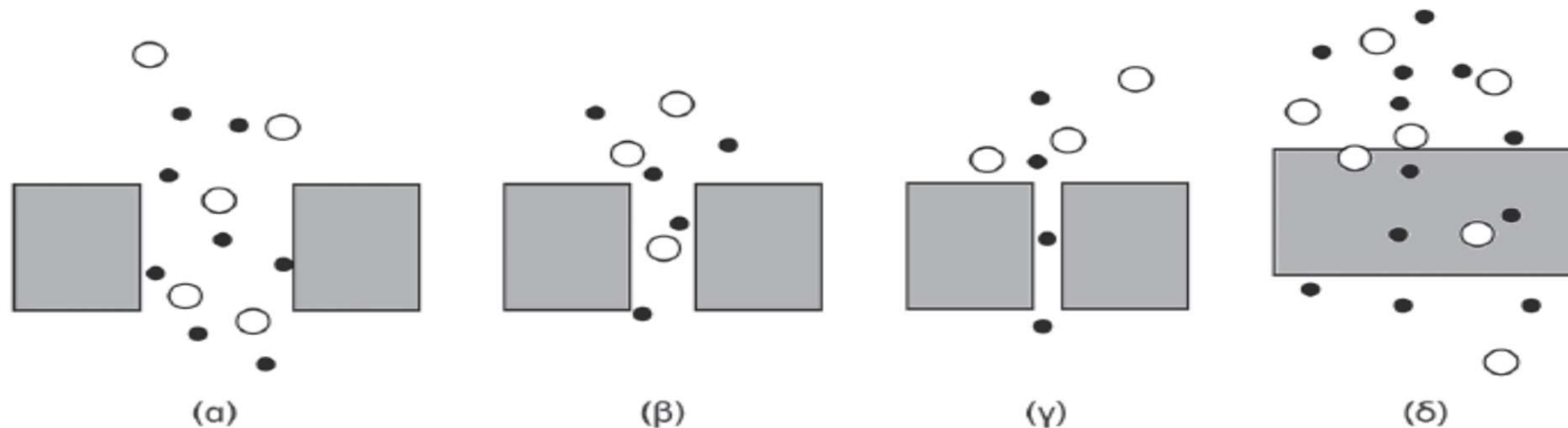


- Liquid Membranes

**Possible configuration for LM.**



# Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες



α) κύρια ροή μέσω των πόρων, β) διάχυση μέσω πόρων, γ) περιορισμένη διάχυση μέσω πόρων, δ) διάχυση διαλύματος μέσω πυκνών (μη πορωδών) μεμβρανών

**Γραμμομοριακή παροχή,  $N_i$** , Ρυθμός ροής (ανά μονάδα επιφάνειας) του συστατικού  $i$ , διαμέσου της μεμβράνης

$$N_i = \left( \frac{P_{M,i}}{l_M} \right) = \bar{P}_{M,i} \quad \text{Όπου } P_{m,i} \text{ η διαπερατότητα και η } \bar{P}_{M,i} \text{ η διαπέραση (Οδηγούσα δύναμη), } \mathbf{kmol/(m^2s)}$$

# Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες

Μεταφορά Μάζας μέσω πορωδών μεμβρανών

Οδηγούσα δύναμη: ΠΙΕΣΗ

Μεταφορά μάζας μέσω των πόρων του υλικού

Για στρωτή ροή,  $Re = \frac{D v \rho}{\mu} = \frac{\text{αδρανειακες δυναμεις}}{\text{ιξώδεις δυναμεις}} < 2100$

Hagen Poiseuille  $v = \frac{Q}{A} = \left( \frac{D^2}{32\mu L} \right) (P_o - P_L)$

D: μέση διάμετρος πόρων, L: μήκος πόρων (~= πάχος της μεμβράνης)

Πορώδες μεμβράνης που περιέχει n πόρους ανά μονάδα επιφάνειας

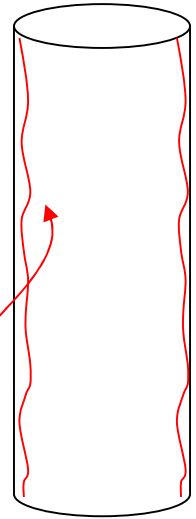
$\varepsilon = n \pi D^2/4$  ('Επιφανειακό' πορώδες)

**Φαινομενική Παροχή** (κύριας ροής), N ή Μαζική ταχύτητα= ροή μάζας/ μονάδα επιφάνειας μεμβράνης,  $N = v \rho$  [=] (m/s) (kg/m<sup>3</sup>)= **Kg/m<sup>2</sup>s**

$$N = v \rho \varepsilon = \frac{\varepsilon \rho D^2}{32\mu l_m} (P_o - P_L) = \frac{n \pi \rho D^4}{128 \mu l_m} (P_o - P_L) \quad (14-4), \text{σελ } 431$$

$l_m$  το πάχος της μεμβράνης, ρ, μ ιδιότητες του ρευστού

# Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες



Αν οι πόροι δεν είναι κυλινδρικοί χρησιμοποιούμε την υδραυλική διάμετρο,

$$d_H = 4 \frac{\text{όγκος διαθεσιμος για ροη}}{\text{συνολικη επιφανεια πόρων}} = \frac{\left( \frac{\text{Συνολικός όγκος πόρων}}{\text{όγκος μεμβρανης}} \right)}{\left( \frac{\text{Συνολικη επιφανεια πόρων}}{\text{όγκος μεμβρανης}} \right)} = \frac{4\varepsilon}{\alpha}$$

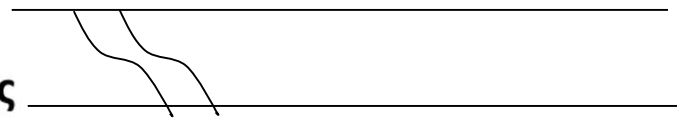
Όπου  $\alpha$  η ειδική επιφάνεια ( $\pi D^*l_m$ ) και ο όγκος μεμβράνης περιλαμβάνει τον όγκο του υλικού αλλά και των πόρων

Η ειδική επιφάνεια που δεν συμπεριλαμβάνει τους πόρους,  $\alpha_v$ , δίνεται:

$$\alpha_v = \alpha / (1 - \varepsilon)$$

Το μήκος ενός πραγματικού πόρου σε μια μεμβράνη, είναι τις περισσότερες φορές πολύ μεγαλύτερο από το πάχος της μεμβράνης

Συνολικό μήκος πόρου =  $\tau l_m$ ; όπου  $\tau > 1$ , δαιδαλώδες



Αντικαθιστούμε στην Εξ 14-4 την μέση διάμετρο με την υδραυλική διάμετρο,  $D = d_H = 4\varepsilon / \alpha$

$$N = \frac{\rho \varepsilon^3 (P_o - P_L)}{2 (1 - \varepsilon)^2 \tau l_m \mu \alpha_v^2} \quad (14-7)$$

# Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες

Σε σχέση με τη διαπερατότητα κύριας ροής, η εξ. 14-7, γίνεται

$$N = \frac{P_M}{l_M} (P_0 - P_L)$$

Όπου  $P_M = \frac{\rho \varepsilon^3}{2(1-\varepsilon)^2 \tau \alpha_v^2 \mu}$  Διαπέραση

$\overline{P_m} = \frac{P_m}{l_m}$  διαπερατότητα

Συνήθεις τιμές για δαιδαλώδες,  $\tau=2-3$ , με κυρίαρχο το 2.5 ενώ το αν είναι αντιστρόφως ανάλογο της μέσης διαμέτρου των πόρων

# Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες

Παράδειγμα 14.2/σελ 532

Μέσα από μια υποστηριζόμενη πολυπροπυλενική μεμβράνη, με πάχος φλοιού 0.003cm και πορώδες 35%, θέλουμε να διέλθει νερό στους 70 °F, **με ογκομετρική παροχή 200 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> επιφάνειας μεμβράνης/ημέρα. Οι πόροι μπορούν να θεωρηθούν ευθύγραμμοι κύλινδροι** ομοιόμορφης διαμέτρου που είναι ίση με 0,2 μm. Αν η πίεση στην κατάντη πλευρά της μεμβράνης είναι 150 kPa, υπολογίστε την απαιτούμενη πίεση στην ανάντη πλευρά της μεμβράνης. Η πτώση πίεσης στο υποστήριγμα της μεμβράνης είναι αμελητέα.

Δεδομένα

Ογκομετρική παροχή 200 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> μονάδα επιφάνειας μεμβράνης/ημέρα →

$$N/\rho = 200 / (24)(3600) = \mathbf{0.00232 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

Πορώδες,  $\epsilon = 0.35$ , Διάμετρος πόρων,  $D_p = 0.2 \times 10^{-6} \text{ m} = 0.2 \text{ μm}$ , Πάχος μεμβράνης,  $l_m = \mathbf{0.00003 \text{ m} = 30 \text{ μm}}$  (**ευθύγραμμοι πόροι →  $\tau = 1$** )

Πτώση πίεσης στην κατάντη πλευρά της μεμβράνης,  $P_L = 150,000 \text{ Pa}$

Ιξώδες νερού,  $\mu = 0.001 \text{ Pa s}$

## Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες

Η Εξίσωση (14-4) ισχύει,

$$N = \frac{\varepsilon \rho D^2}{32\mu l_m} (P_o - P_L)$$

Αναδιάταξη της Εξ. 14.4 δίνει

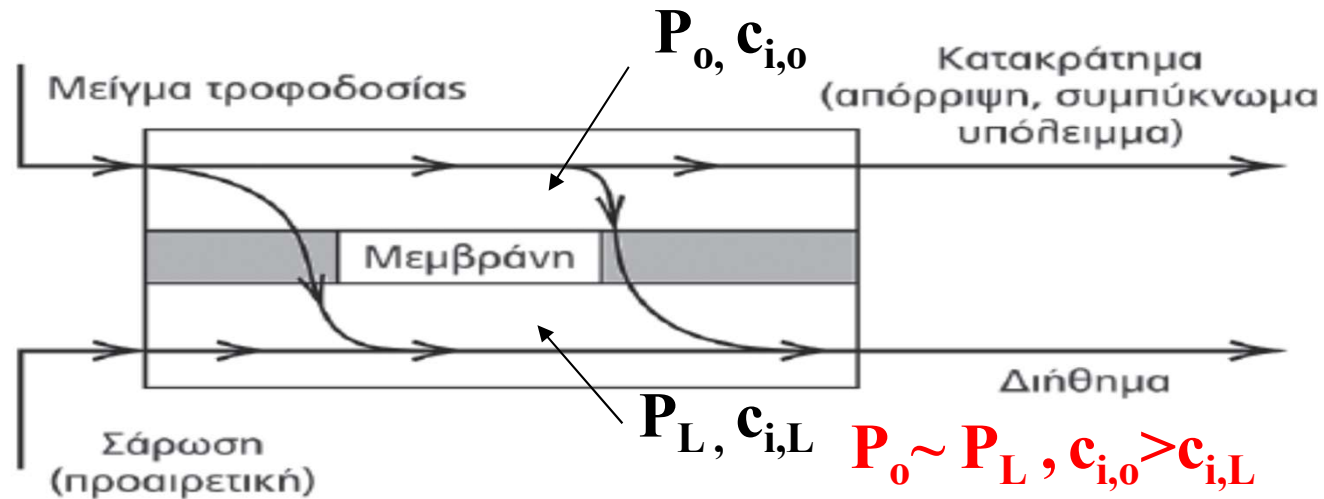
$$N = \frac{\varepsilon \rho D^2}{32\mu l_m} (P_o - P_L)$$

$$N/\rho = \frac{\varepsilon D^2}{32\mu l_m} (P_o - P_L)$$

$$(P_o - P_L) = \left[ \frac{N}{\rho} \right] \times \frac{32\mu l_m}{\varepsilon D^2} = (0.00232) \frac{32 \times 0.001 \times 0.00003}{0.35 (0.2 \times 10^{-6})^2}$$
$$= 159085.71$$

$$P_o = 309.000 \text{ Pa} = 309 \text{ kPa}$$

## Διάχυση υγρού μέσω πόρων (πορώδεις μεμβράνες)



Εικόνα 14.1 Γενική διεργασία μεμβρανών.

Αν στην ανάντη και κατάντη μεριά της μεμβράνης υπάρχουν παρόμοιες πιέσεις αλλά διαφορετικές συγκεντρώσεις συστατικών τότε **ΔΕΝ υπάρχει ροή** μέσω της μεμβράνης **ΑΛΛΑ υπάρχει μεταφορά συστατικών** από την ανάντη προς την κατάντη μεριά της μεμβράνης λόγω του  $\Delta c (= c_{i,o} - c_{i,L})$

**Αν τα συστατικά διαχέονται με διαφορετικούς ρυθμούς είναι δυνατόν να επιτευχθεί διαχωρισμός**



## Διάχυση υγρού μέσω πόρων

Παροχή διαλελυμένης ουσίας μέσω της μεμβράνης (παραλλαγή του νόμου του Fick)

$$N_i = \frac{D_{e,i}}{l_M} (c_{i,o} - c_{i,L}) \quad (14.13)$$

όπου  $D_{e,i}$  η αποτελεσματική διαχυτότητα, και  $c_{i,o}$ ,  $c_{i,L}$  οι συγκεντρώσεις της ουσίας  $i$  ανάντη ή κατάντη της μεμβράνης αντίστοιχα.

Η αποτελεσματική διαχυτότητα είναι  $D_{e,i} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau} K_{r,i}$

Όπου  $D_i$  ο συντελεστής μοριακής διαχυτότητας της διαλελυμένης ουσίας,  $l$ , στο διάλυμα,  $\varepsilon$  το κλάσμα όγκου των πόρων στη μεμβράνη,  $\tau$  το δαιδαλώδες

και  $K_{r,i}$ , ένας περιοριστικός παράγοντας της διαλελυμένης ουσίας (συγκρούσεις των μορίων με τα στενά τοιχώματα του πόρου).  $K_{r,i} = [1 - \frac{d_m}{d_p}]^4$

Επιλεκτικότητα (στην διάχυση μιας ουσίας έναντι μιας άλλης):

$$S_{i,j} = \frac{D_i K_{r,i}}{D_j K_{r,j}}$$

## Διάχυση υγρού μέσω πόρων

Παράδειγμα 14.3/ σελ

Οι Beck and Schultz [18] μέτρησαν τους ρυθμούς διάχυσης της ουρίας και των σακχάρων υδατικών διαλυμάτων, σε μικροπορώδεις μεμβράνες **μίκας** (φυλοπυριτικό ορυκτό) ειδικά παρασκευασμένες ώστε να δίνουν σχεδόν ευθύγραμμους ελλειπτικούς πόρους, σχεδόν ομοιόμορφων μεγεθών. Βάσει των δεδομένων που ακολουθούν για μια μεμβράνη και δύο διαλυμένες ουσίες, υπολογίστε τις διαμεμβρανικές παροχές για τις δύο διαλυμένες ουσίες σε  $\text{g}/\text{cm}^2\text{-s}$ , στους  $25^\circ\text{C}$ . Υποθέστε ότι τα υδατικά διαλύματα και στις δύο πλευρές της μεμβράνης είναι επαρκώς αραιά ώστε να μην παρατηρούνται πολυσυστατικά φαινόμενα διάχυσης.  
Δεδομένα:

Μεμβράνη:

Υλικό	Μικροπορώδες
Πάχος, $\mu\text{m}$	4,24
Μέση διάμετρος πόρου, Angstroms	88,8
Δαιδαλώδες, $\tau$	1,1
Πορώδες, $\epsilon$	0,0233

Διαλυμένες ουσίες (σε υδατικά διαλύματα στους  $25^\circ\text{C}$ ):

Διαλυμένη ουσία	MW	$D_i \times 10^6$ $\text{cm}^2/\text{s}$	Μοριακή διάμετρος $d_m, \text{\AA}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	
				$c_{i0}$	$c_{iL}$
1 Ουρία	60	13,8	5,28	0,0005	0,0001
2 $\beta$ -Δεξτρίνη	1.135	3,22	17,96	0,0003	0,00001

## Διάχυση υγρού μέσω πόρων

Παράδειγμα 14.3/ σελ

Υπολογίζουμε τον περιοριστικό παράγοντα από την εξίσωση 14-15

$$K_{r,l} = \left[1 - \frac{d_m}{d_p}\right]^4$$

Για την ουρία (i),  $K_{r,l} = \left[1 - \frac{5.28}{88.8}\right]^4 = 0.783$

Η αποτελεσματική διαχυτότητα για την ουρία υπολογίζεται από την σχέση

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau} K_{r,i} = \frac{(0.0233)(13.8 \times 10^{-6})(0.783)}{1.1} = 2.29 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Για την δεξτρινή (j),  $K_{r,l} = \left[1 - \frac{17.96}{88.8}\right]^4 = 0.405$

Η αποτελεσματική διαχυτότητα για την ουρία υπολογίζεται από την σχέση

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau} K_{r,i} = \frac{(0.0233)(3.22 \times 10^{-6})(0.405)}{1.1} = 2.78 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Εξαιτίας των μεγάλων διαφορών στο μοριακό μέγεθος, οι αποτελεσματικές διαχυτότητες διαφέρουν κατά μία τάξη μεγέθους. Από την (14-16), η επιλεκτικότητα

είναι  $S_{1,2} = \frac{(13.8 \times 10^{-6})(0.783)}{(3.22 \times 10^{-6})(0.405)} = 8.3$

## Διάχυση υγρού μέσω πόρων

### Παράδειγμα 14.3, συνέχεια

Κατόπιν υπολογίστε τις διαμεμβρανικές ροές από την (14-13), παρατηρώντας ότι οι δεδομένες συγκεντρώσεις είναι στις δύο όψεις της μεμβράνης. Οι συγκεντρώσεις στο εσωτερικό των διαλυμάτων σε οποιαδήποτε από τις δύο πλευρές της μεμβράνης μπορεί να διαφέρουν από τις συγκεντρώσεις στις όψεις, ανάλογα με τα μεγέθη των εξωτερικών αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας στα οριακά στρώματα που γειτνιάζουν με τις δύο όψεις της μεμβράνης.

$$N_i = \frac{D_{e,i}}{l_M} (c_{i,o} - c_{i,L}) \quad (14.13)$$

**Για την ουρία**

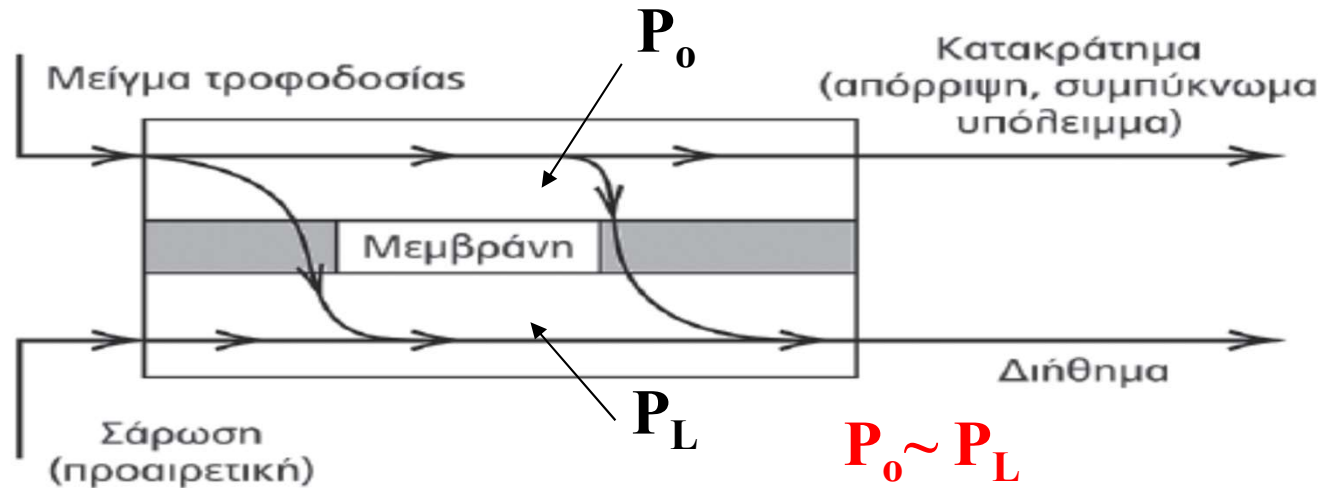
$$N_1 = \frac{(2.29 \times 10^{-7})(0.0005 - 0.0001)}{4.24 \times 10^{-4}} = 2.16 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2\text{-s}$$

**Για τη β-δεξτρίνη**

$$N_2 = \frac{(2.768 \times 10^{-8})(0.0003 - 0.0001)}{4.24 \times 10^{-4}} = 1.9 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2\text{-s}$$

**Οι παροχές αυτές κρίνονται εξαιρετικά χαμηλές.**

## Διάχυση **αερίου** μέσω πορωδών μεμβρανών



Εικόνα 14.1 Γενική διεργασία μεμβρανών.

Αν στην ανάντη και κατάντη μεριά της μεμβράνης υπάρχουν παρόμοιες πιέσεις αλλά διαφορετικές συγκεντρώσεις συστατικών τότε **ΔΕΝ υπάρχει ροή** μέσω της μεμβράνης **ΑΛΛΑ υπάρχει μεταφορά συστατικών** από την ανάντη προς την κατάντη μεριά της μεμβράνης λόγω του  $\Delta c$  (**εκφρασμένες σε μερικές πιέσεις!**)

**Αν τα συστατικά διαχέονται με διαφορετικούς ρυθμούς είναι δυνατόν να επιτευχθεί διαχωρισμός**

### Διάχυση **αερίου** μέσω πορωδών μεμβρανών

$$N_i = \frac{D_{e,i} c_M}{P l_M} (p_{i,o} - p_{i,L}) = \frac{D_{e,i}}{RT l_M} (p_{i,o} - p_{i,L})$$

Όπου  $c_M$ , είναι η **συνολική γραμμομοριακή συγκέντρωση** του αερίου μίγματος, η οποία δίνεται ως  $c_M = P/RT$  από το νόμο των ιδανικών αερίων και  **$p_{i,o}$   $p_{i,L}$  οι μερικές πιέσεις** του συστατικού I, ανάντη και κατάντη της μεμβράνης.

Για μεγάλους πόρους χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό της διάχυσης τον νόμο του Fick και τον  $D_i$ , το συντελεστή **ΜΟΡΙΑΚΗΣ** διαχυτότητας της διαλελυμένης ουσίας, i, στο διάλυμα.

Για στενούς πόρους πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη τις συχνές συγκρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα των πόρων.

Σύμφωνα με την κινητική θεωρία των αερίων, για ένα ευθύγραμμο κυλινδρικό πόρο, διαμέτρου,  $d_p$ , η διαχυτότητα δίνεται από την σχέση του Knudsen



## Διάχυση αερίου μέσω πορωδών μεμβρανών

Η διαχυτότητα Knudsen δίνεται από την σχέση:

$$D_{K,i} = \frac{d_p \bar{v}_i}{3} [=] \text{ cm}^2/\text{s},$$

$d_p$  σε cm και  $v_i$  η γραμμομοριακή ταχύτητα σε cm/s, η οποία δίνεται από την σχέση  $\bar{v}_i = (8 RT g_c / \pi M_i)^{1/2}$

Όπου  $g_c = 980.7 \text{ kg}_m \text{ cm} / \text{kg}_f \text{ s}^2$ ,  $T$  σε Kelvin,  $R = 84.784 \text{ kg}_f \text{ cm} / \text{kmol K}$ ,  $M$  το μοριακό βάρος της ένωσης  $i$ .

Οπότε με απλοποίηση παίρνουμε:  $D_{k,i} = 4.850 d_p \left(\frac{T}{M_i}\right)^{1/2}$

Όταν κυριαρχεί η ροή Knudsen, όπως συμβαίνει σε μικροπόρους, η επιλεκτικότητα δίνεται από την σχέση

$$\frac{P_{M,A}}{P_{M,B}} = \left(\frac{M_B}{M_A}\right)^{1/2}$$

Όταν η τιμή της διαμέτρου των πόρων είναι ενδιάμεση, τότε πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και οι δύο συντελεστές διάχυσης ως αντιστάσεις εν παραλλήλω:

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{D_i}\right) + \left(\frac{1}{D_{k,i}}\right)} \right]$$

## Διάχυση αερίου μέσω πορωδών μεμβρανών

### Παράδειγμα 14.4

Ένα αέριο μίγμα υδρογόνου (H) και αιθανίου (E) πρόκειται να διαχωριστεί μερικώς με σύνθετη μεμβράνη, η οποία έχει πορώδη φλοιού πάχους 1 μm με μέσο μέγεθος πόρων 20 Angstroms και πορώδες 30%. Έστω ότι  $\tau=1.5$ . Η πίεση σε κάθε πλευρά της μεμβράνης είναι 10 atm και η θερμοκρασία 100°C. Υπολογίστε τις διαπερατότητες των συστατικών.

### Από τις εξισώσεις

$$N_i = \left( \frac{P_{M,i}}{l_M} \right) = \bar{P}_{M,i}$$

$$N_i = \frac{D_{e,i} c_M}{P l_M} (p_{i,o} - p_{i,L}) = \frac{D_{e,i}}{RT l_M} (p_{i,o} - p_{i,L}) \quad p=c RT$$

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{D_i}\right) + \left(\frac{1}{D_{k,i}}\right)} \right]$$

η διαπερατότητα του συστατικού I, δίνεται από την σχέση

$$P_{M,i} = \frac{\varepsilon}{\tau RT} \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{D_i}\right) + \left(\frac{1}{D_{k,i}}\right)} \right] \quad \text{mol-cm/cm}^2 \text{-atm}$$



## Διάχυση **αερίου** μέσω πορωδών μεμβρανών

### Παράδειγμα 14.4

Στους 100° C η διαχυτότητα των δύο αερίων είναι η ίδια σε μεγάλους πόρους και δίνεται από την σχέση  $D_H = D_E = D_{H,E} = 0.86/P$

Οι μονάδες διάχυσης είναι  $\text{cm}^2/\text{s}$  και η πίεση σε atm. Στα δεδομένα του προβλήματος αναφέρεται ότι η πίεση στην διεργασία είναι 10 atm. Έτσι οι μοριακές διαχυτότητες είναι

$$D_H = D_E = D_{H,E} = 0.086 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Οι διαχυτότητες Knudsen δίνονται από την σχέση  $D_{k,i} = 4.850 d_p \left(\frac{T}{M_i}\right)^{1/2}$ , Όπου η διάμετρος είναι  $d_p = 20 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ .

Για το υδρογόνο η διάχυση Knudsen υπολογίζεται

$$D_{k,H} = 4.850 \cdot 20 \cdot 10^{-8} \left(\frac{373}{2.016}\right)^{1/2} = 0.0132 \text{ /s}$$

Για το αιθάνιο η διάχυση Knudsen υπολογίζεται

$$D_{k,H} = 4.850 \cdot 20 \cdot 10^{-8} \left(\frac{373}{30.07}\right)^{1/2} = 0.0342 \text{ /s}$$

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των  $D_{k,H}$  και  $D_{k,E}$  είναι μικρότερες από τις μοριακές διαχυτότητες  $D_H = D_E$  άρα μπορούμε να πούμε ότι το βραδύ στάδιο που ελέγχει την διεργασία είναι η διάχυση Knudsen.

## Διάχυση **αερίου** μέσω πορωδών μεμβρανών

### Παράδειγμα 14.4

Ο συνδυασμός μοριακών διαχυτοτήτων και διαχυτοτήτων Knudsen, υπολογίζονται οι συντελεστές διάχυσης:

$$D_{e,H_2} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{D_{H_2}}\right) + \left(\frac{1}{D_{k,H_2}}\right)} \right] = \frac{0.3}{1.5} \left[ \frac{1}{0.086} + \frac{1}{0.0132} \right] = \frac{0.3}{1.5} [0.0114] \text{ cm}^2/\text{s}$$

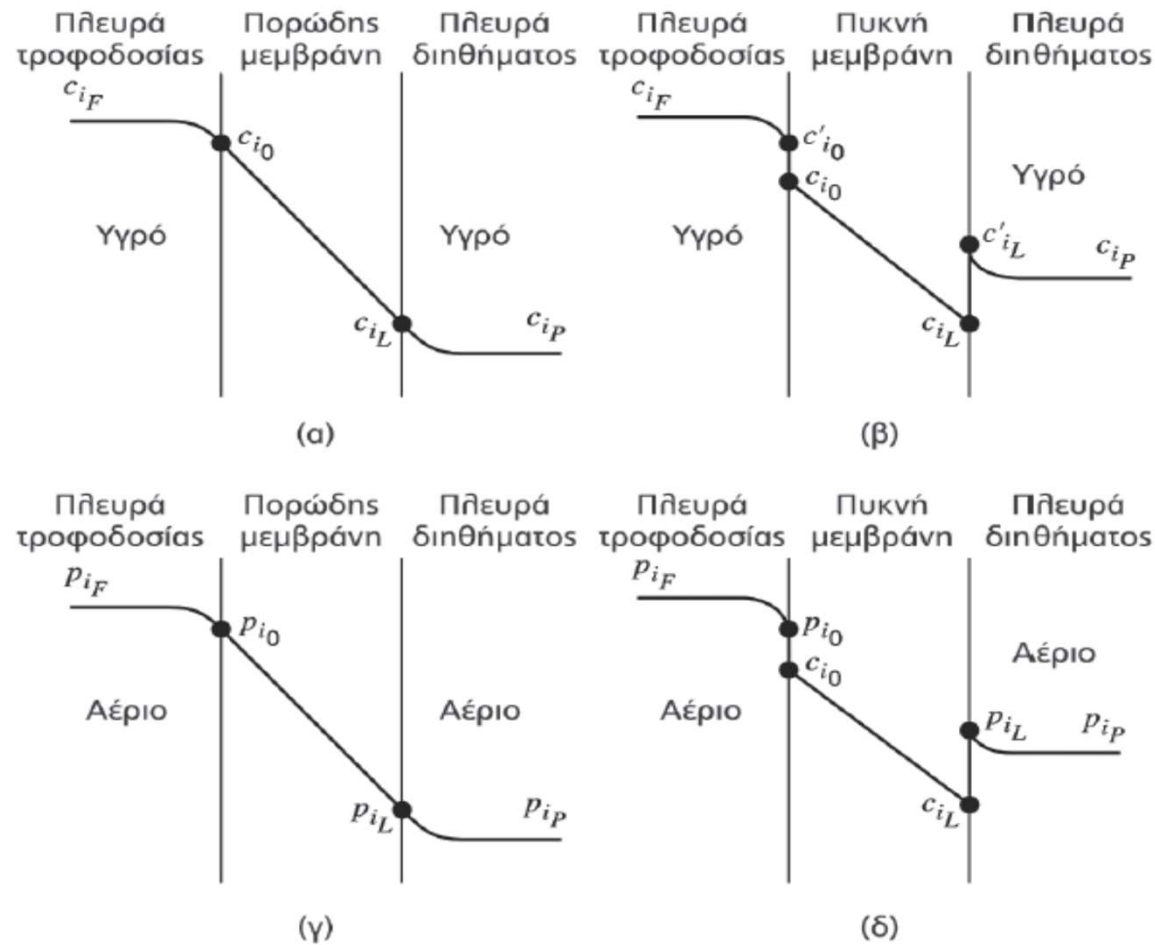
$$D_{e,E} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[ \frac{1}{\left(\frac{1}{D_E}\right) + \left(\frac{1}{D_{k,E}}\right)} \right] = \frac{0.3}{1.5} \left[ \frac{1}{0.086} + \frac{1}{0.00342} \right] = \frac{0.3}{1.5} [0.00329] \text{ cm}^2/\text{s}$$

Έτσι οι διαπερατότητες των δύο συστατικών υπολογίζονται, ως:

$$P_{M,H_2} = \frac{0.3}{1.5 * 82.06 * 373} [0.0114] = 7.45 * 10^{-8} \frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2 \text{ s atm}}$$

$$P_{M,E} = \frac{0.3}{1.5 * 82.06 * 373} [0.00329] = 2.15 * 10^{-8} \frac{\text{mol cm}}{\text{cm}^2 \text{ s atm}}$$

## Διάχυση διαλύματος για υγρά διαλύματα



**Εικόνα 14.7** Τα προφίλ συγκέντρωσης και μερικής πίεσης για μεταφορά διαλυμένης ουσίας μέσω μεμβρανών. Υγρό μείγμα με (α) πορώδη και (β) μη πορώδη μεμβράνη. Αέριο μείγμα με (γ) πορώδη και (δ) μη πορώδη μεμβράνη.

## Διάχυση διαλύματος για υγρά διαλύματα

**Συντελεστές θερμοδυναμικής ισορροπίας:**

$$K_{i,o} = \frac{c_{i,o}}{c'_{i,o}} \text{ και } K_{i,L} = \frac{c_{i,L}}{c'_{i,L}}$$

**Ο Νόμος διάχυσης του Fick για την πυκνή μεμβράνη είναι:**

$$N_i = \frac{D_i}{l_M} (c_{i,o} - c_{i,L})$$

**Όπου  $D_i$  είναι η διαχυτότητα της διαλελυμένης ουσίας στη μεμβράνη.**

**Σε συνδυασμό με τους συντελεστές θερμοδυναμικής ισορροπίας, η εξίσωση διάχυσης γίνεται**

$$N_i = \frac{K_i D_i}{l_M} (c'_{i,o} - c'_{i,L}) \text{ (εδώ θεωρήσαμε } K_{i,o}=K_{i,L}=K_i)$$

**Αν οι αντιστάσεις μεταφοράς μάζας στα δύο οριακά στρώματα (υμένες) είναι αμελητέα:**

$$N_i = \frac{K_i D_i}{l_M} (c_{i,F} - c_{i,p})$$

**$P_{m,i} = K_i D_i$  είναι η διαπερατότητα για το μοντέλο διάχυσης διαλύματος, όπου το  $K_i$  λαμβάνει υπόψη τη διαλυτότητα της διαλελυμένης ουσίας στη μεμβράνη και το  $D_i$  λαμβάνει υπόψη τη διάχυση μέσω της μεμβράνης.**

## Διάχυση διαλύματος για υγρά διαλύματα

**Η διαλελυμένη διαλελυμένης ουσίας (π.χ. άλας), η οποία δίνεται από την εξίσωση**

$$N_i = \frac{P_{m,i}}{l_M} (c'_{i,o} - c'_{i,L})$$

**συναρτήσει των συγκεντρώσεων της μεμβράνης, είναι ανεξάρτητη του  $\Delta P$  στη μεμβράνη. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η  $\Delta P$ , τόσο καθαρότερο είναι το νερό του διηθήματος.**

$$N_{H_2O} = \frac{P_{M,H_2O}}{l_M} (\Delta P - \Delta \pi)$$

**Εναλλακτικά, η παροχή άλατος, είναι δυνατό να εκφρασθεί συναρτήσει της διέλευσης του άλατος,  $SP$**

$$SP = \left( \frac{c_{salt,permeate}}{c_{salt,feed}} \right)$$

**Οι τιμές του  $SP$  μειώνονται αυξανόμενης της τιμής του  $\Delta P$ .**

**Η απόρριψη άλατος δίνεται από τη σχέση  $SR = 1 - SP$**

## Διάχυση διαλύματος για υγρά διαλύματα

**Υφάλμυρο νερό,  $c_{salt} = 1500 \text{ mg/L NaCl}$ , στους  $25^\circ\text{C}$**

$$\pi = 1.12 T \sum \bar{m}_i, \pi = 17.1 \text{ psi} = 1.16 \text{ atm}$$

**Θαλασσινό νερό,  $c_{salt} = 35000 \text{ mg/L NaCl}$ , στους  $25^\circ\text{C}$**

$$\pi = 1.12 T \sum \bar{m}_i, \pi = 385 \text{ psi} = 26.19 \text{ atm}$$

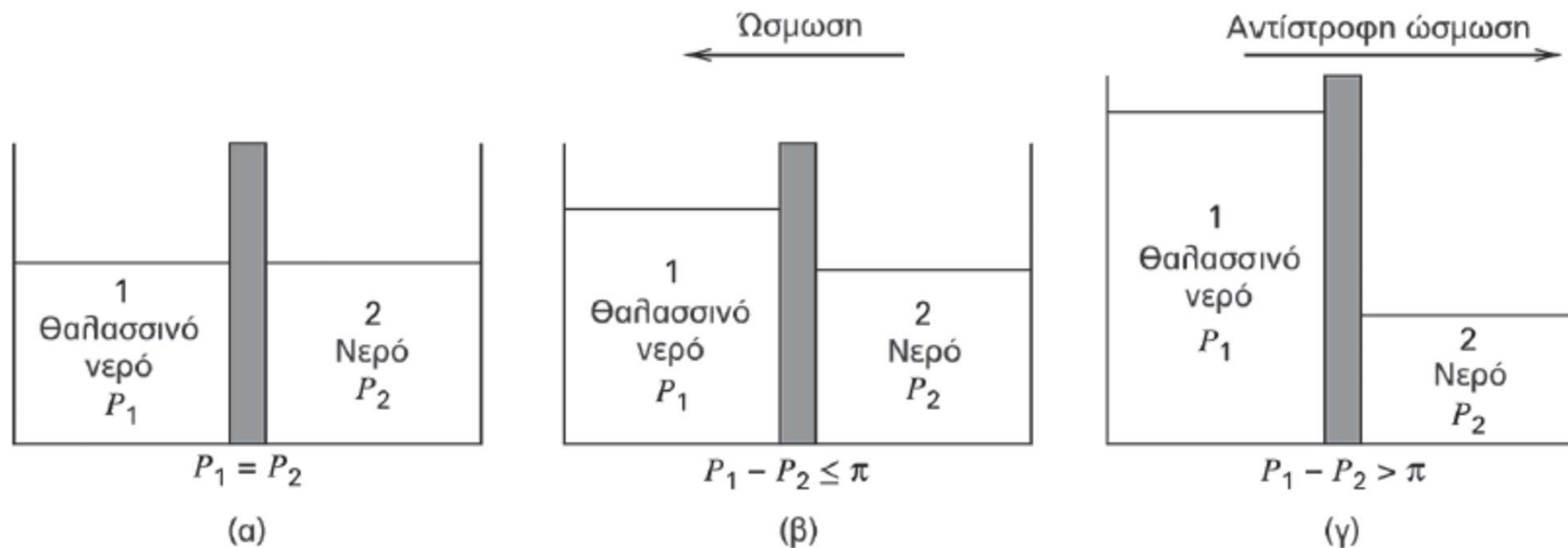
**Για αφαλάτωση υφάλμυρο ή θαλασσινού νερού πρέπει να λειτουργήσουμε σε πίεση μεγαλύτερη της ωσμωτικής πίεσης.**

**Για υφάλμυρο νερό, συνιστάται  $\Delta P = 400\text{-}600 \text{ psi} = 27.2\text{-}40.8 \text{ atm}$**

**Για θαλασσινό νερό, συνιστάται  $\Delta P = 800\text{-}1000 \text{ psi} = 54.42\text{-}68.03 \text{ atm}$**

# Αντίστροφη ώσμωση

Ώσμωση από την ελληνική λέξη 'ωθώ', αναφέρεται στη διέλευση ενός διαλύτη, όπως το νερό μέσα από μια μεμβράνη, που είναι πολύ περισσότερη διαπερατή στον διαλύτη (Α, π.χ το νερό) από ότι στο διαλύτη-ες (Β, Γ, κλπ).



Νερό από την δεξαμενή 2 περνά στην δεξαμενή 1 προκαλώντας αραίωση των διαλυμένων αλάτων, μέχρι να φτάσουμε στη ισορροπία, όπου η υδροστατική διαφορά, γίνεται ίση με την **ωσμωτική πίεση**. Αν θέλουμε νερό από την δεξαμενή 1 να περάσει στην δεξαμενή 2 θα πρέπει να ασκήσουμε μια πίεση στο θαλασσινό νερό της δεξαμενής 1, πολύ μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση.



# Αντίστροφη όσμωση

Στη θερμοδυναμική ισορροπία, τα χημικά δυναμικά ή οι πτητικότητες στις δύο πλευρές της μεμβράνης πρέπει να είναι ίσες. Έτσι,

$$f_A^{(1)} = f_A^{(2)} \quad [1]$$

$$\text{ή } \alpha_A^{(1)} f_A^0(T, P_1) = \alpha_A^{(2)} f_A^0(T, P_2) \quad [2]$$

Για καθαρό διαλύτη, A,  $\alpha_A^{(2)}=1$  και για το θαλασσινό νερό  $\alpha_A^{(1)} = x_A^{(1)} \gamma_A^{(1)}$ , οπότε η αντικατάσταση των ορισμών αυτών θα μας δώσει

$$f_A^0(T, P_2) = x_A^{(1)} \gamma_A^{(1)} f_A^0(T, P_1) \quad [3]$$

Οι πτητικότητες πρότυπης κατάστασης, καθαρού συστατικού  $f^0$  αυξάνονται, αυξανόμενη της πίεσης. Έτσι αν  $x_A^{(1)} \gamma_A^{(1)} < 1$ , τότε  $f_A^0(T, P_1) > f_A^0(T, P_2)$  και  $P_1 > P_2$ .

Η διαφορά

$\pi = P_1 - P_2$ , ορίζεται ως η ωσμωτική πίεση.



# Αντίστροφη όσμωση

Για τη συσχέτιση του  $\pi$ , με την συγκέντρωση του άλατος εφαρμόζουμε την διόρθωση Poynting. Για ασυμπύεστο ρευστό, ειδικού όγκου  $v_A$ :

$$f_A^0(T, P_2) = f_A^0(T, P_1) \exp\left[\frac{v_{A,L}(P_2 - P_1)}{RT}\right] \quad [4]$$

Με αντικατάσταση της [3] στην [4] παίρνουμε:

$$x_A^{(1)} \gamma_A^{(1)} f_A^0(T, P_1) = f_A^0(T, P_1) \exp\left[\frac{v_{A,L}(P_2 - P_1)}{RT}\right] \text{ και λύνοντας ως προς τις πιέσεις, παίρνουμε}$$

$$\pi = P_2 - P_1 = -\frac{RT}{v_{A,L}} \ln(x_A^{(1)} \gamma_A^{(1)}) \quad [5]$$

έτσι η ωσμωτική πίεση αντικαθιστά την ενεργότητα ως θερμοδυναμική μεταβλητή

Αν το διάλυμα στην δεξαμενή 1 είναι αραιό ως προς την διαλυμένη ουσία,  $\gamma_A^{(1)} = 1$ .

Επίσης,  $x_A^{(1)} = 1 - x_B^{(1)}$  και  $\ln(1 - x_B^{(1)}) \approx -x_B^{(1)}$ . Αντικαθιστώντας στην [5] παίρνουμε

$$\pi = P_2 - P_1 = -\frac{RT}{v_{A,L}} (-x_B^{(1)}) = +\frac{RT}{v_{A,L}} x_B^{(1)}$$

# Αντίστροφη όσμωση

$$\pi = P_2 - P_1 = -\frac{RT}{v_{A,L}} \left( -x_B^{(1)} \right) = +\frac{RT}{v_{A,L}} x_B^{(1)}$$

**Τέλος, επειδή**

$$x_B^{(1)} = \sim \frac{\eta_B}{\eta_A}, \eta_A v_{A,L} = V \text{ και } \frac{\eta_B}{V} = c_B, \text{ οπότε } x_B^{(1)} = \sim \frac{V c_B}{\eta_A} = \frac{\cancel{\eta_A} v_{A,L} c_B}{\cancel{\eta_A}} = v_{A,L} c_B$$

**Οπότε η ωσμωτική πίεση μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση,  $\pi = RT c_B$**

Ένας άλλος τρόπος, είναι από την σχέση που πρότεινε ο Arrhenius

$$\pi = 1.12 T \sum \bar{m}_i,$$

όπου είναι το άθροισμα των γραμμομοριακών συγκεντρώσεων των διαλυμένων ιόντων και των μη ιονικών συστατικών σε mol/L.

**Σε περίπτωση που υπάρχουν διαλελυμένες ουσίες και στις δύο πλευρές της μεμβράνης, τότε στην ισορροπία**

$$(P_1 - \pi_1) = (P_2 - \pi_2)$$

# Αντίστροφη ώσμωση

$$(P_1 - \pi_1) = (P_2 - \pi_2)$$

*Τέλος, αυτό που μας ενδιαφέρει είναι ο ρυθμός μεταφοράς διαλύτη μέσω της μεμβράνης δίνεται από την σχέση (Merten)*

$$N_{H_2O} = \frac{P_{M,H_2O}}{l_M} (\Delta P - \Delta \pi)$$

*Όπου  $\Delta P$ = διαφορά υδραυλικών πιέσεων στη μεμβράνη=  $P_{feed} - P_{permeate}$  και  $\Delta \pi$ = διαφορά των ωσμωτικών πιέσεων στη μεμβράνη,  $\Delta \pi = \pi_{feed} - \pi_{permeate}$ .*

*Αν το διάλυμα είναι σχεδόν καθαρός διαλύτης, τότε  $\pi_{permeate} = 0$*

## Διάχυση διαλύματος για υγρά διαλύματα

**Η διαλελυμένη διαλελυμένης ουσίας (π.χ. άλας), η οποία δίνεται από την εξίσωση**

$$N_i = \frac{P_{m,i}}{l_M} (c'_{i,o} - c'_{i,L})$$

**συναρτήσει των συγκεντρώσεων της μεμβράνης, είναι ανεξάρτητη του  $\Delta P$  στη μεμβράνη. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η  $\Delta P$ , τόσο καθαρότερο είναι το νερό του διηθήματος.**

$$N_{H_2O} = \frac{P_{M,H_2O}}{l_M} (\Delta P - \Delta \pi)$$

**Εναλλακτικά, η παροχή άλατος, είναι δυνατό να εκφρασθεί συναρτήσει της διέλευσης του άλατος,  $SP$**

$$SP = \left( \frac{c_{salt,permeate}}{c_{salt,feed}} \right)$$

**Οι τιμές του  $SP$  μειώνονται αυξανόμενης της τιμής του  $\Delta P$ .**

**Η απόρριψη άλατος δίνεται από τη σχέση  $SR = 1 - SP$**

## Διάχυση διαλύματος για υγρά διαλύματα

**Υφάλμυρο νερό,  $c_{salt} = 1500 \text{ mg/L NaCl}$ , στους  $25^\circ\text{C}$**

$$\pi = 1.12 T \sum \bar{m}_i, \pi = 17.1 \text{ psi} = 1.16 \text{ atm}$$

**Θαλασσινό νερό,  $c_{salt} = 35000 \text{ mg/L NaCl}$ , στους  $25^\circ\text{C}$**

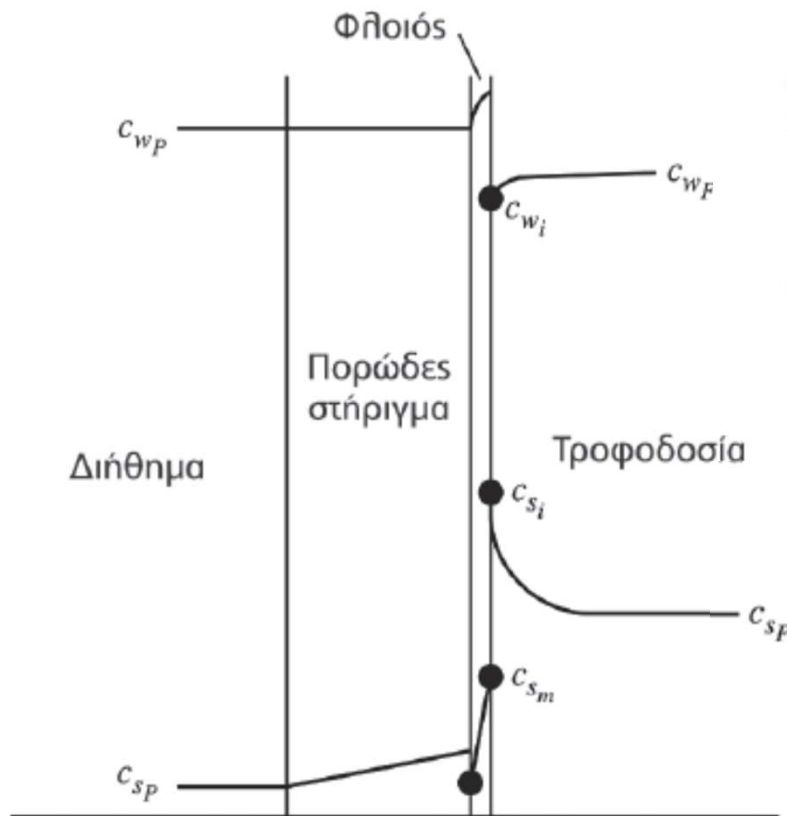
$$\pi = 1.12 T \sum \bar{m}_i, \pi = 385 \text{ psi} = 26.19 \text{ atm}$$

**Για αφαλάτωση υφάλμυρο ή θαλασσινού νερού πρέπει να λειτουργήσουμε σε πίεση μεγαλύτερη της ωσμωτικής πίεσης.**

**Για υφάλμυρο νερό, συνιστάται  $\Delta P = 400\text{-}600 \text{ psi} = 27.2\text{-}40.8 \text{ atm}$**

**Για θαλασσινό νερό, συνιστάται  $\Delta P = 800\text{-}1000 \text{ psi} = 54.42\text{-}68.03 \text{ atm}$**

## Παράγοντας πόλωσης συγκέντρωσης



Εικόνα 14.19 Φαινόμενα πόλωσης συγκέντρωσης στην αντίστροφη ώσμωση.

Έστω η μεταφορά νερού σε μόνιμη κατάσταση, με διάχυση του άλατος προς τα πίσω. Το ισοζύγιο άλατος στην ανάντη επιφάνεια της μεμβράνης δίνει

$$N_{H_2O}c_{sF}(SR) = k_s(c_{s,i} - c_{sF})$$

Λύνοντας για  $c_{s,i}$  δίνει

$$c_{s,i} = c_{sF} \left( 1 + \frac{N_{H_2O}(SR)}{k_s} \right) \quad (14-72)$$

$$\Gamma \equiv \frac{c_{s,i} - c_{sF}}{c_{sF}} = \frac{N_{H_2O}(SR)}{k_s}$$

Οι τιμές του  $SR$  κυμαίνονται από 0.97-0.995.

Αν  $\Gamma > 0.2$ , η πόλωση συγκέντρωσης ενδέχεται να είναι σημαντική, υποδεικνύοντας την ανάγκη για αλλαγές στο σχεδιασμό με σκοπό τη μείωση του  $\Gamma$ .

## Παράγοντας πόλωσης συγκέντρωσης

Παράδειγμα 14.10 Παράγοντας πόλωσης στην αντίστροφη ώσμωση

Σε ένα συγκεκριμένο σημείο της μεμβράνης με σπειροειδή περιέλιξη, οι συνθήκες στην κύρια ροή στην πλευρά της τροφοδοσίας είναι **1,8 % κ.β. NaCl, 25 °C και 1.000 psia**, ενώ οι συνθήκες στην κύρια ροή στην πλευρά του διηθήματος είναι **0,05 % κ.β. NaCl, 25 °C και 50 psia**. Για τη μεμβράνη αυτή **οι τιμές διαπέρασης είναι  $1,1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2\text{-s-atm}$  για το  $\text{H}_2\text{O}$  και  $16 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$  για το άλας**. Αν οι εξωτερικές αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας είναι αμελητέες, υπολογίστε την παροχή του νερού σε  $\text{gal/ft}^2\text{-day}$  και την παροχή του άλατος σε  $\text{g/ft}^2\text{-day}$ . Αν  $k_s = 0,005 \text{ cm/s}$ , υπολογίστε τον παράγοντα πόλωσης.

**Οι συνολικές συγκεντρώσεις του άλατος είναι**

**$c_{s,F} = 1.8 \text{ % κ.β. NaCl} = (1.8 * 1000)/(58.5 * 98.2) = 0.313 \text{ mol/L}$  στη  
πλευρά της τροφοδοσίας**

**$c_{s,p} = 0.05 \text{ % κ.β. NaCl} = (0.05 * 1000)/(58.5 * 99.5) = 0.00855 \text{ mol/L}$  στη  
πλευρά του διηθήματος**

## Παράγοντας πόλωσης συγκέντρωσης

### ΛΥΣΗ

Για μεταφορά νερού, με χρήση της εξίσωσης

$$\pi = 1.12 T \sum \bar{m}_i$$

για την ωσμωτική πίεση και αν παρατηρήσουμε ότι το διαλελυμένο NaCl δίνει 2 ιόντα ανά μόριο:

$$\pi_{\text{feed,side}} = 1.12 (298) 2/0.313 = 209 \text{ psi} = 14.2 \text{ atm}$$

$$\pi_{\text{permeat,side}} = 1.12 (298) 2/0.00855 = 5.7 \text{ psi} = 0.4 \text{ atm}$$

$$\Delta P = (1000 - 50)/14.7 = 64.6 \text{ atm}$$

$$\Delta P - \Delta \pi = 64.6 - (14.2 - 0.4) = 50.8 \text{ atm}$$

$$P_{M,H_2O} / l_M = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$$



## **Παράγοντας πόλωσης συγκέντρωσης**

**Από την εξίσωση**

$$N_{H_2O} = \frac{P_{M,H_2O}}{l_M} (\Delta P - \Delta \pi) = 1.1 \cdot 10^{-5} (50.8) = 0.000559 \frac{g}{cm^2 s}$$

**Για μεταφορά άλατος,  $\Delta c = 0.313 - 0.00855 = 0.304 \text{ mol/L} = 0.000304 \text{ mol/m}^3$**

**Από την εξίσωση,  $N_i = \frac{P_{m,i}}{l_M} (c'_{i,o} - c'_{i,L})$**

$$N_{NaCl} = 16 \cdot 10^{-6} (0.000304) = 4.86 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$$

**Παρατηρούμε ότι η παροχή του αλατιού είναι πολύ μικρότερη από την παροχή του νερού**

## Παράγοντας πόλωσης συγκέντρωσης

Για τον υπολογισμό του παράγοντα πόλωσης συγκέντρωσης, μετατρέψτε πρώτα την παροχή του νερού μέσω της μεμβράνης στις ίδιες μονάδες με τις αντίστοιχες του συντελεστή μεταφοράς μάζας του άλατος,  $k_s$ , δηλαδή cm/s.

$$N_{H_2O} = \frac{0.000559 \frac{g}{cm^2 s}}{1 \frac{g}{cm^3}} = 0.000559 \text{ cm/s}$$

$$SP = \left( \frac{c_{salt, permeate}}{c_{salt, feed}} \right) = 0.00855 / 0.313 = 0.027$$

**Συνεπώς η απόρριψη άλατος είναι  $SR = 1 - 0.027 = 0.973$**

**Από την εξίσωση**

$$\Gamma \equiv \frac{c_{S,i} - c_{S,F}}{c_{S,F}} = \frac{N_{H_2O} (SR)}{k_s} = \frac{0.000559 (0.972)}{0.005} = 0.111$$

**Η μικρή αυτή τιμή υποδεικνύει ότι η πόλωση δεν είναι σημαντική.**

## (Παλιό θέμα)

Το εργοστάσιό σας δυστυχώς βρίσκεται σε περιοχή με περιορισμένη παροχή νερού δικτύου. Παρόλα αυτά, το εργοστάσιό σας τυχαίνει να βρέχεται από καταγάλανα νερά της Μεσογείου. Αποφασίζετε δίχως άλλη επιλογή να εγκαταστήσετε συσκευές αντίστροφης ώσμωσης για τις ανάγκες νερού (ατμού) που χρειάζεστε στη διεργασία παραγωγής. Η μέση κατανάλωση του ατμού στην παραπάνω διεργασία είναι **250 kmol/h**, άρα η παραγωγή νερού θα πρέπει να ικανοποιεί την παραπάνω κατανάλωση ατμού. Η μέση αλατότητα του νερού της Μεσογείου είναι **38 ppt** ή αν υποθέσουμε μόνο NaCl 38 g/kg νερού (3.8 wt%). Η τροφοδοσία πιέζεται στα 1,200 psi και στο διήθημα η συγκέντρωση είναι 0.01 wt% NaCl και 50 psi. Η θερμοκρασία είναι σταθερή στους 20 °C και στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Για τη μεμβράνη αυτή, η **διαπέραση (permeance) για το νερό είναι  $2.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ s atm}$** . Με βάση αυτά:

α) Πόσο είναι το flux του νερού σε  $\text{g/cm}^2 \text{ s}$ ; **(10%)**

β) Πόση επιφάνεια μεμβρανών απαιτείται για να ικανοποιήσει την κατανάλωση ατμού στην στήλη εκρόφησης σε  $\text{m}^2$ ; **(10%)**

**Δεδομένα:** 1 atm = 14.7 psi, πυκνότητα νερού 998 g/L, μοριακό βάρος NaCl = 58.5,  
 $\pi(\text{atm}) = 1.12 \cdot T(\text{K}) \cdot \Sigma m_i(\text{mol})$

$$\pi = P_1 - P_2 = - \frac{RT}{v_{A_L}} \ln(x_A^{(1)} \gamma_A^{(1)})$$

## Παλιό θέμα: Λύση

1) Αρχικά θα πρέπει να υπολογίσουμε το  $\Delta P - \Delta \pi$

$$\Delta P = (1,200 - 50) / 14.7 = 78.23 \text{ atm}$$

Μετατρέπουμε τις συγκεντρώσεις του αλατιού σε mol/L.

$$C_{sf} = \frac{3.8 \cdot 998 \text{ g/L}}{58.5 \text{ g/mol} \cdot 96.2} = 0.6739 \text{ mol/L}$$

$$C_{sp} = \frac{0.01 \cdot 998 \text{ g/L}}{58.5 \text{ g/mol} \cdot 99.99} = 0.001706 \text{ mol/L}$$

Άρα η οσμωτική πίεση στις δύο μεριές της μεμβράνης είναι:

$$\pi_f = 1.12 \cdot 293 \cdot 2 \cdot 0.6739 = 442.3 \text{ psia}$$

$$\pi_p = 1.12 \cdot 293 \cdot 2 \cdot 0.001706 = 1.1 \text{ psia}$$

και  $\Delta \pi = 442.3 - 1.1 = 441.2 / 14.7 = 30.1 \text{ atm}$

Άρα  $\Delta P - \Delta \pi = 78.23 - 30.1 = 48.2 \text{ atm}$

α) Πόσο είναι το flux του νερού σε  $\text{g/cm}^2 \text{ s}$ ;  $N = \frac{P_M}{l_M} (P_0 - P_L)$

Πολλαπλασιάζουμε την διαπέραση με την διαφορά πίεσης και έχουμε το flux στις μονάδες που θέλουμε:  $N_i = 2.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ s atm} \times 48.2 \text{ atm} = 1.06 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$

## Παλιό θέμα: Λύση

β) Πόση επιφάνεια μεμβρανών απαιτείται για να ικανοποιήσει την κατανάλωση ατμού στην στήλη εκρόφησης σε  $m^2$ ; (10%)

$$N_i = 2.2 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ s atm} \times 48.2 \text{ atm} = 1.06 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$$

Για να βρούμε την απαιτούμενη επιφάνεια μεμβρανών θα πρέπει να φέρουμε το flux στις μονάδες τις παροχής ατμού  $kmol/h$ .

Διαιρούμε το flux με το μοριακό βάρος του νερού, μετατρέπουμε τα εκατοστά σε μέτρα, τα s σε h και τα mol σε  $kmol$ .

Αυτό μας δίνει  $N_i = 2.12 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^2 \text{ h}$ .

Και αν διαιρέσουμε την παροχή  $250 \text{ kmol/h}$  με το flux αυτό μας δίνει **11,800  $m^2$** .

## ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗΣ

- 14.1** Πώς ονομάζονται τα δύο προϊόντα που προκύπτουν μετά από τον διαχωρισμό με μεμβράνη; Τι είναι η σάρωση;
- 14.** Από ποια είδη υλικών κατασκευάζονται οι μεμβράνες; Μπορεί μια μεμβράνη να είναι πορώδης ή μη πορώδης; Τι είναι αυτό που σχηματίζει πόρους στις πολυμερικές μεμβράνες;
- 14.3** Ποια είναι η βασική εξίσωση υπολογισμού του ρυθμού μεταφοράς μάζας μέσω μεμβράνης; Εξηγήστε τον καθένα από τους τέσσερις παράγοντες της εξίσωσης και τον τρόπο με τον οποίο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να προκύψουν υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς μάζας.
- 14.4** Ποια είναι η διαφορά μεταξύ διαπερατότητας και διαπερασιμότητας; Ποιες είναι οι ομοιότητές τους με τη διαχυτότητα και με το συντελεστή μεταφοράς μάζας;
- 14.5** Στους διαχωρισμούς με μεμβράνες, είναι συνήθως δυνατή η επίτευξη υψηλής διαπερατότητας και υψηλού συντελεστή διαχωρισμού;
- 14.6** Ποιοι είναι οι τρεις μηχανισμοί μεταφοράς μάζας μέσω μιας πορώδους μεμβράνης; Ποιοι είναι οι καλύτεροι μηχανισμοί για την πραγματοποίηση ενός διαχωρισμού; Γιατί;
- 14.7** Ποιος είναι ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας από μια πυκνή (μη πορώδη) μεμβράνη; Γιατί ονομάζεται διάχυση διαλύματος; Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί αν το πολυμερές είναι πλήρως κρυσταλλικό; Εξηγήστε.
- 14.8** Σε τι διαφέρουν οι εξισώσεις διάχυσης διαλύματος για τη μεταφορά υγρών από τις αντίστοιχες εξισώσεις για τη μεταφορά αερίων; Πώς χρησιμοποιείται ο νόμος του Henry στη διάχυση διαλύματος για τη μεταφορά αερίων; Γιατί στη διαπεραση αερίων οι αντιστάσεις υμένα στη μεταφορά μάζας, σε κάθε πλευρά της μεμβράνης, συχνά θεωρούνται αμελητέες;
- 14.9** Ποια είναι τα τέσσερα ιδανικά πρότυπα ροής στις μονάδες μεμβρανών; Ποιο είναι το αποτελεσματικότερο; Ποιο είναι δυσκολότερο να υπολογιστεί;
- 14.10** Τι είναι ώσμωση; Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό ενός μείγματος υγρών; Για ποιους τύπους μειγμάτων είναι κατάλληλο;
- 14.11** Μπορεί να επιτευχθεί σχεδόν τέλειος διαχωρισμός με τη διαπεραση αερίου; Αν όχι, γιατί όχι;
- 14.12** Τι είναι διεξάτμιση;