

Διμερής και Πολυμερής Ε&Τ Συνεργασία Ελλάδα - Γερμανία

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟΥ

Τελική Έκθεση

Κωδικός Έργου: **T2ΔΓΕ-0597**

Τίτλος Έργου: Ανάπτυξη νανο-μεμβρανών "επόμενης γενιάς" και οι εφαρμογές τους σε χαμηλής ενέργειας συστήματα αφαλάτωσης μεμβράνης με μηδενική απώλεια υγρών-NAMED

Καβάλα, 24 Φεβρουαρίου 2023

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	3
Abstract	4
Ταυτότητα του Έργου	5
Φυσικό Αντικείμενο	6
Αναλυτική Περιγραφή των Ενοτήτων Εργασιών (Ε.Ε.) που υλοποιήθηκαν	7
Σχόλια - Προβλήματα - Παρατηρήσεις	11
Μελέτη εκμετάλλευσης των αποτελεσμάτων NAMED	11
Εισαγωγή	14
Αποτελέσματα	19
Συζήτηση	21
Συμπεράσματα	23
Παραδοτέο: D2.1 Report on the advanced characterization	27
Παραδοτέο: D2.2. Report on the effect of synthesis conditions	41
Παραδοτέο: D2.3. Report on simulation of liquid flow	58
Παραδοτέο: D3.1 Report on the Lab pilot unit designs	67
Παραδοτέο: D3.2 Lab pilot unit	70
Παραδοτέο: D3.3. Report on integration of lab pilot renewable infrastructure	72
Παραδοτέο: D3.4. Report on the results of the lab unit	74
Παραδοτέο: D4.1 Market research report	93
Παραδοτέο: D4.2 Cost-benefit analysis	99
Παραδοτέο: D4.3 Report on models	116
Παραδοτέο: D4.4 Report on developed simulations	121
Φύλλο επιδόσεων και τεχνικά χαρακτηριστικά μεμβρανών	125
Διάχυση των αποτελεσμάτων	128
Δημοσιεύσεις	130

Περίληψη

Ο στόχος του έργου NAMED είναι να αναπτύξει «επόμενης γενιάς» συστήματα αφαλάτωσης συνδυάζοντας καινοτόμες μεμβράνες νανοδιήθησης (NF) και απόσταξης (MD) που διαμεσολαβούνται από μια διαδικασία εμπρόσθιας όσμωσης (FO), η οποία συνολικά παρουσιάζει χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση και ελάχιστα προβλήματα ρύπανσης σε μια φιλική περιβαλλοντική διαδικασία χαμηλού κόστους.

Οι εταίροι του έργου επιβεβαιώνονται ως εξής: α) Η Γερμανική πλευρά ανέλαβε την ευθύνη να παράγει τις νέες μεμβράνες και β) η Ελληνική πλευρά να τις εφαρμόσει σε μια καινοτόμο πιλοτική διάταξη σύμφωνα με τους ακόλουθους ειδικούς στόχους:

1. Να χαρακτηρίσει τις νέες μεμβράνες εφαρμόζοντας διάφορες τεχνικές, όπως: προσρόφηση, διαπερατότητα, μικροσκοπία, σκέδαση ακτίνων-Χ, κλπ.
2. Να ανάπτυξη μια εργαστηριακή πιλοτική μονάδα που να λειτουργεί με ηλιακή ενέργεια και να συνδυάζει μεμβράνες χαμηλής πίεσης με μηδενική ή σχεδόν μηδενική απόρριψη άλατος (ZLD).
3. Να διενεργήσει μελέτες σκοπιμότητας για τις μεμβράνες και την εργαστηριακή πιλοτική μονάδα.

Δύο καινοτόμες μεμβράνες παρασκευάστηκαν από τους Γερμανούς εταίρους κατάλληλες για NF και MD. Μια εμπορική μεμβράνη εμπρόσθιας όσμωσης κοίλης ίνας (HFFO) εντάχθηκε στην πιλοτική μονάδα. Κατασκευάστηκαν δύο πιλοτικά συστήματα: NF-FO-MD και NF-FO-RO.

Στο πλαίσιο του έργου, έγιναν τρεις χρήσιμες ανακαλύψεις:

- Πρώτον, η χρήση νανοφουσαλίδων αέρα (NB) βρέθηκε ότι βοηθά στην προεπεξεργασία του αλατούχου νερού και βελτιώνει την απόδοση του διαλύματος άντλησης επιταχύνοντας τη διαδικασία της FO και μειώνοντας την κατανάλωση ενέργειας κατά περίπου 30%. Επιπλέον, οι NB βρέθηκε να έχουν απορρυπαντικές ιδιότητες στις χρησιμοποιημένες μεμβράνες.
- Δεύτερον, οξειδίο του γραφενίου (GO) και γραφένιο καθαρότητας 77% παρήχθη από Ελληνικό λιγνίτη που είναι ένα πολύ χαμηλού κόστους μεταβατικό υλικό στη μεταλιγνιτική εποχή των ελληνικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.
- Τρίτον, προτάθηκε μια μέθοδος για την αξιολόγηση της tortuosity και των ιδιοτήτων ροής σε ένα πορώδες μέσο.

Τα ευρήματα που προέκυψαν από τη μελέτη σκοπιμότητας καθιστούν την επένδυση του συστήματος NF-FO-MD το βέλτιστο σενάριο για εφαρμογή. Συγκεκριμένα η καθαρή παρούσα αξία (NPV) της επένδυσης του συστήματος NF-FO-MD είναι μεγαλύτερη από αυτή του NF-FO-RO (143.670,08€ > 102.778,83€) και επομένως πιο συμφέρουσα για επένδυση.

Το έργο περιλαμβάνει σχέδια μάρκετινγκ για κάθε τεχνολογία, 1 δίπλωμα ευρεσιτεχνίας και 20 δημοσιεύσεις. Η παρακολούθηση των στόχων του έργου έγινε με βάση τα εξής ορόσημα: Επιτυχής επίδειξη εργαστηριακής πιλοτικής μονάδας, επιτυχής αξιολόγηση της απόδοσης των μεμβρανών NAMED, ανάπτυξη ολοκληρωμένου συστήματος αφαλάτωσης, χρήση NB ως απορρυπαντικού μέσου μεμβρανών, χρήση ηλιακής ενέργειας, αξιοπιστία του συστήματος, οικονομική έκθεση και αξιολόγηση ανταγωνιστικού πλεονεκτήματος σε συμφωνία με τους βιομηχανικούς εταίρους και καθορισμός των τεχνολογικών απαιτήσεων της αγοράς.

Εταίροι του έργου είναι οι εξής: EMT και ECOTECH SA από την Ελληνική πλευρά και HZG και FutureCarbon GmbH από τη Γερμανική πλευρά. Η Ελληνική πλευρά έχει απασχολήσει 7 νέους ερευνητές (5 στο EMT και 2 στην ECOTECH) και η γερμανική πλευρά 5 νέους ερευνητές (3 στο HZG και 2 στην FC).

Abstract

The aim of the project NAMED is to develop a “next-generation” of desalination systems by combining innovative membranes of nanofiltration (NF) and membrane distillation (MD) mediated by a forward osmosis (FO) process, that overall exhibits low energy consumption and minimum fouling problems to a friendly environmental process of low cost.

The project partners are corroborated as follows: a) The German side has undertaken the responsibility to produce new membranes and b) the Greek side to implement them into an innovative pilot arrangement according to the following specific objectives:

1. To characterize the new membranes by applying several techniques, such as: adsorption, permeability, microscopy, x-ray scattering, etc.
2. To develop a hybrid lab pilot unit running by solar energy and combining low pressure operating membranes with zero or nearly zero liquid discharge (ZLD).
3. To provide feasibility studies for the membranes and the lab-pilot unit.

Two innovative membranes are prepared from our German partners, suitable for NF and MD. A commercial hollow fiber forward osmosis (HFFO) membrane was mediated in the pilot plant. Two such pilots are constructed: NF-FO-MD and NF-FO-RO. In the frame of the project, three useful discoveries are made too:

- First the use of air nanobubbles (NB) was found to help the pretreatment of saline water and enhance the draw solution performance by accelerating the FO process and reducing the energy consumption by about 30%; moreover NBs have found to have a cleaning effect on the used membranes.
- Second graphene oxide (GO) and graphene of 77% purity was produced from Greek lignite that is a very low cost transitional material to meta-lignite era of Greek power plants.
- Third a method for evaluating tortuosity and flow properties within a porous medium was suggested.

The findings obtained from the feasibility study render the investment of the NF-FO-MD system the optimal intervention scenario to implement, considering that the net present value of the investment of the NF-FO-MD system is greater than that of NF-FO-RO (€143,670.08 > €102,778.83) and therefore more advantageous to invest.

The project has included marketing plans for each technology; 1 patent and 20 peer reviewed publications. The project goals were monitored by a set of milestones covering: Successful lab pilot unit demonstration; successful evaluation of the performance of NAMED membranes; proof of concept of integrated membrane system; proof of concept of NB cleaning; solar energy use, system reliability, economics report and competitive advantage evaluation in agreement with the industrial partners and the set-up of the technology specific marketing concepts.

The project's partners are given as follows: EMT and ECOTECH SA from the Greek side and HZG and FutureCarbon GmbH from the German side. The Greek side have employed 7 new researchers (5 at EMT and 2 at ECOTECH) and the German side 5 new researchers (3 at HZG and 2 at FC).

Ταυτότητα του Έργου

Project title

Development of Nanotechnology-enabled “next-generation” MEmbranes and their applications in Low-Energy, zero liquid discharge Desalination membrane systems.

Acronym: NAMED

Announcement

Greek-German Call for Proposals on Bilateral Research and Innovation Cooperation, 2016

Project duration

01.03.2018 - 29.11.2022

Partner Institution

Partner A: IHU

Partner B: ECOTECH SA

Partner C: HZG

Partner D: FutureCarbon GmbH

Funding amount (from both countries)

€ 692,450

Funding amount for Greek side

Partner	Budget	Public spending
HU	€ 237.250,00	€ 237.250,00
ECOTECH SA	€ 105.200,00	€ 78.990,00
Total	€ 342.450,00	€ 316.240,00

Contact details Greece

Name: Prof. A. Mitropoulos

Institution: IHU

Phone: ++302510462123

Mail: amitrop@chem.ihu.gr

Contact details Germany

Name: Dr Volkan Filiz

Institution: HZG

Phone: +49(0)4152872425

Mail: volkan.filiz@hzg.de

web Link: <https://named.edu.gr/>

 <p>Ευρωπαϊκή Ένωση Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης</p>	 <p>ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ Υπουργείο Εθνικής Οικονομίας και Οικονομικών</p> <p><small>Ειδική Γραμματεία Ανάπτυξης Προγραμματισμού, ΕΤΠΥ & ΤΣ ΤΥΔ Προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα»</small></p>	 <p>ΓΓΕΚ ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑΣ</p>	 <p>ΕΠΑνεΚ 2014-2020 ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ</p>	 <p>ΕΣΠΑ 2014-2020 ανάπτυξη - εργασία - αλληλεγγύη</p>
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης				

1. Φυσικό Αντικείμενο

1.1 Αντικείμενο του έργου

The aim of this project (NAMED) is to develop the “next-generation” of desalination systems by combining innovative membranes to membrane-distillation (MD) unit with nanofiltration and forward osmosis that overall exhibits low energy consumption and minimum fouling problems to a friendly environmental process of low cost. In order to implement NAMED’s goal, several optimization and development activities are achieved. The following specific objectives, are correlated with each other to reach the main target. A summary of the Technical, Economic and Societal objectives of the project are given as follows:

1. Development of novel high water flux aligned carbon nanotube (ACNTM) membranes, verified with uniform internal diameter and length.
2. Development of novel high water flux self-standing membrane distillation graphene membranes, based on filtration of graphene nanosheets (GNS) produced a novel electrochemical ionic liquid exfoliation technique.
3. Development of novel single-wall double-layer polymeric and carbonized hollow fiber membranes; novel polymeric and carbonized hollow fiber membranes with well-dispersed single-wall carbon nanotubes in double-layer hollow fiber membranes.
- 4.a Membranes of polymers with intrinsic microporosity (PIM); very hydrophobic dense thin film composite membranes based on polymers with intrinsic microporosity (PIMs) which have high permeability to water vapour. Incorporating of CNTs and GOs will increase their mechanical stability and the permeability performance. Their fouling behaviour will also be reduced.
- 4.b Membranes of Polymethylpentene (TPXTM); Preparation of highly porous hydrophobic membranes from branched commercially available polyolefins by a phase inversion process.
5. Optimization of the NF and MD membranes by applying combinations of techniques; adsorption, permeability, selectivity, microscopy, etc. to characterize and evaluate the performance of the NAMED membranes.
6. Combine low pressure operating membranes in an MD in order to achieve nearly zero Liquid Discharge (ZLD).
7. Development and validation of predictive models for permeation through nanochannels.; predict the membrane permeability and selectivity.
8. To provide feasibility studies for the membranes and the lab-pilot unit specifications including, recovery factor, cleaning frequency, cost, and compactness.
9. To produce membranes and modules on lab-pilot scale.

Οι στόχοι 1-4 εκτελέστηκαν από τη Γερμανική πλευρά. Η τελική έκθεση των Γερμανών εταίρων έχει αναρτηθεί στον ιστότοπο του έργου (named.edu.gr).

Οι στόχοι 5-9 εκτελέστηκαν με επιτυχία από την Ελληνική πλευρά. Εκτός των ως άνω στόχων επιτεύχθηκαν δύο σημαντικές καινοτομίες: α) η παραγωγή γραφενίου από λιγνίτη και β) η εισαγωγή νανοφυσάλιδων στη διεργασία της εμπρόσθιας ώσμωσης και την απορρύπανση των μεμβρανών. Το σύστημα αφαλάτωσης NF-FO-MD υποβλήθηκε για δίπλωμα ευρεσιτεχνίας.

Στο πλαίσιο του έργου απασχολήθηκαν 8 νέοι ερευνητές από την Ελληνική πλευρά και 4 από τη Γερμανική. Ειδικότερα: 5 από το EMT, 2 από την ECOTECH, 2 από το HZG και 2 από τη Future Carbon. Σύνολο 12 ερευνητές.

1.2 Αναλυτική Περιγραφή των Ενοτήτων Εργασιών (Ε.Ε.) που υλοποιήθηκαν

α/α ΕΕ	1	Μήνας Έναρξης	1	Μήνας Λήξης	24
Τίτλος Ενότητας Εργασίας	Synthesis the “next-generation” NAMED membranes				
Κατηγορία Δραστηριότητας	ΠΕΑ: Πειραματική Ανάπτυξη (Άρθρο 25)				
Υπεύθυνος Ε.Ε. (Φορέας)	HZG				
Φορείς Εκτέλεσης	HZG, FCAR				
Περιγραφή Ενότητας Εργασίας	<p>Task 1.1 Synthesis of Aligned Carbon Nanotube Membrane: In NAMED by applying the Supertool methodology ALCNTM have been fabricated with uniform length, 60 nm and internal diameters ranging from .4 nm to 10 nm.</p> <p>Task 1.2 Synthesis of micropous hollow fiber membranes: Carbon hollow fiber membranes will be prepared via controlled carbonization of P84 polyimide hollow fiber precursors. The effect of spinning conditions, such as air gap, polymer concentration in extruded solution, take up velocity etc in structural and permeation properties of polymeric hollow fiber membranes will be studied. In addition, the effect of pyrolysis environment (heat flow rate, inert gases or vacuum, final pyrolysis temperature) on the microporous structure will be also evaluated.</p> <p>Task 1.3 Synthesis of integral asymmetric membranes with branched polyolefins. The right conditions must be determined for a phase inversion process. Functionalization of carbon nanomaterials (CNT, GO) to make them dispersible in the membrane casting solutions.</p> <p>Task 1.4 Synthesis of Graphene Membranes: Oxidative treatment by wet chemical treatment in HNO₃ could be an option. Optimization towards defined number of O- groups. Moreover, transfer the nanocarbon particles into dispersion, pasty form with highest concentration possible. If necessary dilute towards a defined concentration in a solvent compatible with the solvents used for casting the membranes.</p> <p>Task 1.5 Synthesis of Hydrophobic and dense thin film composite membranes: Within the scope of this project, new monomers with tailor-made properties are to be synthesized. For desalination applications, polar groups are necessary to be introduced in the membrane. Formechanical stability cross-linkable groups will be introduced. Another approach will be the synthesis of PIMs with hydrophilic polymer blocks such as, e.g., poly (ethylene oxide). Regarding the thermal properties of PIM-1 based polymers; it is known that they do not exhibit any glass transition temperature and that they are highly thermal stable polymers with decomposition temperatures above 400°C.</p> <p>Task 1.6 Synthesis of Carbon nanotube (CNT) and graphene oxide (GO) composite membranes: First, the functionalization of the CNTs and GOs will be at the forefront for a better dispersion. The objective will be the increase of hydrophobicity and mechanical stability. The increases of the surface roughness by protrude CNTs and GOs will be another advantage for the decrease of fouling behavior.</p> <p>Task 1.7 Selection of most appropriate membranes: The most appropriate membranes for MD/NF/UF/MCr will be selected for upscaling.</p>				

Παραδοτέα	D1.1. Report on Aligned Carbon Nanotube Membrane. D1.2. Report on microporous hollow fiber membranes D1.3. Report on integral asymmetric membranes with branched polyolefins D1.4. Report on Graphene Membranes D1.5. Report on Hydrophobic and dense thin film composite membranes D1.6. Report on Carbon nanotube (CNT) composite membranes D1.7. Report on up scaled membranes
Ανάλυση της Πορείας Υλοποίησης της ΕΕ Αναμενόμενα Αποτελέσματα – Οφέλη Κάθε Φορέα	Επισυνάπτεται η τελική έκθεση των Γερμανών εταίρων
Παρεκκλίσεις	

α/α ΕΕ	2	Μήνας Έναρξης	3	Μήνας Λήξης	24
Τίτλος Ενότητας Εργασίας	Characterisation of the NAMED membranes				
Κατηγορία Δραστηριότητας	ΠΕΑ: Πειραματική Ανάπτυξη (Άρθρο 25)				
Υπεύθυνος Ε.Ε. (Φορέας)	EMT				
Φορείς Εκτέλεσης	EMT, HZG, FCAR				
Περιγραφή Ενότητας Εργασίας	<p>Task 2.1 Advanced techniques: Such as simple and mixture gas permeability, relative permeability, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), small angle x-ray and neutron scattering (SAXS/SANS) nitrogen porosimetry, high pressure gas adsorption will be used in order to estimate properties such as pore size, the surface properties and the tortuosity</p> <p>Task 2.2 The effect of spinning conditions: such as air gap, polymer concentration in extruded solution, take up velocity, etc. in structural and permeation properties of polymeric hollow fiber membranes will be studied. In addition, the effect of pyrolysis environment (heat flow rate, inert gases or vacuum, final pyrolysis temperature) on the microporous structure will be also evaluated.</p> <p>Task 2.3 In-situ rotational SAXS: Simulation and characterization of liquid flow within the porous media will be undertaken.</p>				
Παραδοτέα	D2.1 Report on the advanced characterization D2.2 Report on the effect of synthesis conditions D2.3 Report on simulation of liquid flow				

<p>Ανάλυση της Πορείας Υλοποίησης της ΕΕ Αναμενόμενα Αποτελέσματα–Οφέλη Κάθε Φορέα</p>	<p>Task 2.1.1 Έγινε χαρακτηρισμός των μεμβρανών με διάφορες τεχνικές και συγκεκριμένα: FTIR, διαπερατότητα, ποροσιμετρία N2, SAXS, XRD, SEM, AFM, γωνία επαφής. Ευρέθη η κατανομή πόρων, το πορώδες, η ειδική επιφάνεια, και το tortuosity.</p> <p>Task 2.1.2 Μελετήθηκαν οι συνθήκες σύνθεσης μεμβρανών: κοίλης ίνας, γραφενίου, CNT, MD με CVD και ALD και μετρήθηκε η απόρριψη άλατος. Επιπλέον μελετήθηκαν οι συνθήκες σύνθεσης γραφενίου από λιγνίτη και έγινε χαρακτηρισμός των πρόσθετων υλικών στο GO με SEM, AFM, XRD, EDX, FTIR, και ποροσιμετρία N2.</p> <p>Task 2.1.3 Μελετήθηκε η επίδραση του περιστροφικού πεδίου στη διεργασία της προσρόφησης ατμών με SAXS και αερίων με ειδικό κελίο καθώς και της κινητικής αυτών σε πορώδες μέσο.</p>
<p>Παρεκκλίσεις</p>	

α/α ΕΕ	3	Μήνας Έναρξης	12	Μήνας Λήξης	27
<p>Τίτλος Ενότητας Εργασίας</p>	<p>Hybrid lab pilot unit</p>				
<p>Κατηγορία Δραστηριότητας</p>	<p>ΠΕΑ: Πειραματική Ανάπτυξη (Άρθρο 25)</p>				
<p>Υπεύθυνος Ε.Ε. (Φορέας)</p>	<p>EMT</p>				
<p>Φορείς Εκτέλεσης</p>	<p>EMT, ECOTECH, HZG</p>				
<p>Περιγραφή Ενότητας Εργασίας</p>	<p>Task 3.1 Design of a hybrid desalination lab-pilot unit. Task 3.2 Development of a hybrid desalination lab-pilot unit. Task 3.3 Integration with TEI-EMT’s renewable-energy infrastructure. Task 3.4 Testing of the hybrid desalination lab-pilot unit.</p>				
<p>Παραδοτέα</p>	<p>D3.1 Report on the Lab pilot unit designs. D3.2 Lab pilot unit. D3.3. Report on the integration of the lab pilot unit with TEIEMT’s renewable infrastructure. D3.4. Report on the results of the lab unit</p>				
<p>Ανάλυση της Πορείας Υλοποίησης της ΕΕ Αναμενόμενα Αποτελέσματα – Οφέλη Κάθε Φορέα</p>	<p>Task 3.1 Μελετήθηκαν διάφορα σχέδια κατασκευής της πιλοτικής μονάδας. Task 3.2 Κατασκευάστηκαν δύο πιλοτικές μονάδες. Μία από το EMT και μία από την ECOTECH. Task 3.3 Έγινε σύνδεση της πιλοτικής μονάδος του EMT με φωτοβολταϊκό σύστημα. Task 3.4 Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές του πιλοτικού συστήματος, και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με εμπορικές μεμβράνες RO. Επιπλέον εισήχθη η τεχνολογία των NB με εξαιρετικά αποτελέσματα αφενός στη διεργασία αφαλάτωσης με εμπρόσθια ώσμωση και αφετέρου στον καθαρισμό των μεμβρανών. Προς το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε γεννήτρια NB που λειτουργεί με την πίεση του δικτύου.</p>				
<p>Παρεκκλίσεις</p>	<p>Χρησιμοποιήθηκε εμπορική μεμβράνη HFFO του οίκου Aquaporin Inside.</p>				

α/α ΕΕ	4	Μήνας Έναρξης	28	Μήνας Λήξης	36
Τίτλος Ενότητας Εργασίας	Feasibility study				
Κατηγορία Δραστηριότητας	ΠΕΑ: Πειραματική Ανάπτυξη (Άρθρο 25)				
Υπεύθυνος Ε.Ε. (Φορέας)	EMT				
Φορείς Εκτέλεσης	EMT, ECOTECH, HZG				
Περιγραφή Ενότητας Εργασίας	<p>Task 4.1 Market research; market research will be undertaken to illustrate the characteristics unique to the water market to help make decisions for your business.</p> <p>Task 4.2 Cost-benefit analysis; a systematic approach will be used to determine the strengths and weaknesses of the developed technologies, and map its position in the current state-of-the-art. The benefits and costs will be expressed in monetary terms, and adjusted for time, so that all flows of benefits over time are expressed on a common basis in terms of their net present value.</p> <p>Task 4.3 Development of models; A dynamic lumped-parameter model will be derived using first-principles, computing parameters from experimental data to minimize the error between model predictions and the developed lab pilot desalination system.</p> <p>Task 4.4 Development of simulation; a real-world simulation will be developed, that uses the model in the previous deliverable to determine the right upscaling parameters and mechanisms for the potential development of an industrial desalination unit.</p>				
Παραδοτέα	D4.1 Market research report D4.2 Cost-benefit analysis D4.3 Report on models D4.4 Report on developed simulations				
Ανάλυση της Πορείας Υλοποίησης της ΕΕ Αναμενόμενα Αποτελέσματα– Οφέλη Κάθε Φορέα	<p>Task 4.1 Έγινε βιβλιογραφική έρευνα του κόστους των υλικών για την παρασκευή των μεμβρανών, της πιθανής τοξικότητας αυτών και των απαραίτητων βελτιστοποιήσεων που χρειάζονται.</p> <p>Task 4.1 Έγινε ανάλυση κόστους-οφέλους και καθορίστηκαν οι παράμετροι που απαιτούνται προκειμένου να αναπτυχθεί το μοντέλο που ακολουθεί το επόμενο task καθώς και προσομοίωση αυτού με Monte Carlo.</p> <p>Task 4.1</p> <p>Task 4.1</p>				
Παρεκκλίσεις					

2. Σχόλια - Προβλήματα - Παρατηρήσεις

2.1 Αιτιολόγηση αποκλίσεων

Η κυριότερη απόκλιση είναι η αδυναμία των Γερμανών εταιρών να παρασκευάσουν μεμβράνες εμπρόσθιας ώσμωσης. Η Ελληνική πλευρά (EMT, ECO) προσπάθησαν να συνδράμουν προς αυτή την κατεύθυνση. Παρότι έγιναν σημαντικά βήματα τελικά χρησιμοποιήθηκε εμπορική μεμβράνη HFFO. Αντισταθμιστικά η Ελληνική πλευρά κατασκεύασε δύο πιλοτικές μονάδες FO-MD και FO-RO.

2.2 Πανδημία

Λόγω των μέτρων Covid-19, η εργασία στο εργαστήριο ήταν πολύ δύσκολη, ιδίως στις αρχές του 2020. Το έργο παρατάθηκε μέχρι 30-11-22.

3. Μελέτη εκμετάλλευσης των αποτελεσμάτων NAMED

Γενικά

Η μελέτη εκμετάλλευσης των αποτελεσμάτων της Ελληνο-Γερμανικής συνεργασίας έχει οργανωθεί από το Ινστιτούτο Fraunhofer σε δύο ειδικές συνεδρίες με επαγγελματίες Μέντορες που έλαβαν χώρα η πρώτη στις 11-13 Ιουνίου 2019 στην Αθήνα και η δεύτερη στις 30 Ιουνίου 2021 διαδικτυακά. Η πρόταση NAMED επιλέχθηκε μάλιστα για προφορική παρουσίαση, ο δε επιχειρηματικός καμβάς που κατασκευάσαμε επισυνάπτεται στην παρούσα τελική έκθεση. Ανάλογη δράση για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων του έργου έγινε και με τη δημοσίευσή τους σε ειδικό Booklet το οποίο επίσης επισυνάπτεται.

Διατύπωση του προβλήματος

Η λειψυδρία συνιστά ένα σοβαρό πρόβλημα σε πολλές περιοχές του πλανήτη. Στην Ελλάδα το πλήθος των νησιών αντιμετωπίζει ανάλογα προβλήματα. Η αντίστροφη ώσμωση (RO) είναι σήμερα η επικρατούσα τεχνολογία αφαλάτωσης για παραγωγή πόσιμου νερού. Ωστόσο η τεχνολογία αυτή έχει τρία βασικά μειονεκτήματα: α) υψηλό ενεργειακό κόστος λόγω των υψηλών πιέσεων που απαιτούνται για την αντιστροφή της ώσμωσης, β) μεγάλη απόρριψη αλάτων τα οποία επηρεάζουν το περιβάλλον και το οικοσύστημα στο οποίο απορρίπτονται και γ) συχνή και μη- αναστρέψιμη ρύπανση των μεμβρανών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι για κάθε 1m³ γλυκού νερού που παράγεται απορρίπτονται 1.5 m³ άλμης και καταναλώνονται 7-10 kWh.

Προτεινόμενη λύση

Η NAMED λύνει αυτά τα προβλήματα με ένα καινοτόμο συνδυασμό διαφορετικών τεχνολογιών που περιλαμβάνει την εισαγωγή της εμπρόσθιας ώσμωσης, η οποία είναι περιβαλλοντικά φιλική με σχεδόν μηδενική απόρριψη αλάτων και ενεργειακά οικονομική, σε συνδυασμό με νέες μεμβράνες NF και MD, με την εφαρμογή NB στη διεργασία και με τη χρήση ηλιακής ενέργειας η οποία είναι άφθονη στις περιοχές που υπάρχει το πρόβλημα.

Κοινωνικό όφελος

Η ανάπτυξη νέων μεμβρανών και συστημάτων αφαλάτωσης που θα είναι λιγότερο ενεργειοβόρα και περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον είναι μία κοινωνικο-οικονομική υποχρέωση της επιστημονικής κοινότητας. Το παρόν έργο προσεγγίζει το ζήτημα αυτό με σεβασμό στον πολίτη επιδιώκοντας να φανεί χρήσιμο στις απαιτήσεις του κοινωνικού συνόλου για καθαρό νερό.

Έρευνα και ανάπτυξη

Τα αποτελέσματα της έρευνας έχουν ως εξής:

- Νέες μεμβράνες NF και MD με πολυμερές ενδογενούς μικροπορώδους (PIM).
- Ανάπτυξη, βελτιστοποίηση και επίδειξη δύο καινοτόμων πιλοτικών μονάδων αφαλάτωσης χαμηλής ενεργειακής ζήτησης: α) πιλοτική μονάδα NF-FO-MD (EMT) και β) NF-RO-FO (ECO).
- Ενσωμάτωση της τεχνολογίας NB στην πιλοτική μονάδα NF-FO-MD.

Μεταφορά τεχνογνωσίας

Οι στόχοι της αξιοποίησης των αποτελεσμάτων του έργου συνοψίζονται ως εξής:

1. Να μεταφέρουν γνώση μεταξύ των εταιρών του ακαδημαϊκού και βιομηχανικού τομέα σχετικά με την ανάπτυξη νέων συστημάτων αφαλάτωσης προκειμένου να αντικαταστήσουν τα συμβατικά, υψηλής ζήτησης ενέργειας, συστήματα αντίστροφης όσμωσης (RO).
2. Να παρέχουν μια εναλλακτική λύση της RO που να είναι πιο φιλική προς το περιβάλλον.
3. Να τεθούν τα θεμέλια για συνεργασία σε σχέση με ένα πολυεπισημονικό έργο για περαιτέρω ανάπτυξη της προκύπτουσας τεχνολογίας.

Κοινοπραξία

- I. Το HZG (HEREON) θα αναπτύξει και βελτιστοποιήσει τις καινοτόμες μεμβράνες PIM: NF και MD που παρασκεύασε.
- II. Η Future Carbon θα εισέλθει στην αγορά των μεμβρανών με την εμπορευματοποίηση πρόσθετων άνθρακα.
- III. Το EMT θα αριστοποιήσει το σύστημα αφαλάτωσης NF-FO-MD και θα δημιουργήσει μία spin off για την εμπορική εκμετάλλευσή του.
- IV. Η ECOTECH θα αναπτύξει περαιτέρω τις μεμβράνες NF, FO και MD για να τις εντάξει σε συστήματα αφαλάτωσης.

Δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας

Κάθε μέρος των αποτελεσμάτων του έργου θα αξιοποιηθεί από τον σχετικό εταίρο. Ωστόσο, ο κύριος στόχος του έργου είναι η ανάπτυξη ενός αποδοτικού και αποτελεσματικού συστήματος αφαλάτωσης το οποίο θα αξιοποιηθεί και πέρα από το αντικείμενο του έργου. Είναι άλλωστε προφανές ότι τα συμφέροντα των μελών της κοινοπραξίας είναι όχι μόνο ευθυγραμμισμένα, αλλά και συμπληρωματικά μεταξύ τους. Η τεχνολογία μεμβρανών έχει εκθετική ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια και ανάλογη είναι η ζήτηση όσον αφορά την υψηλή απόδοση συστημάτων αφαλάτωσης με το μικρότερο δυνατό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Χρήστες

Δυνητικοί χρήστες της νέας τεχνολογίας είναι η βιομηχανία, οι εταιρείες ύδρευσης, τα ξενοδοχεία, οι Δήμοι που έχουν έλλειψη πόσιμου νερού, κ.ά. Για παράδειγμα η βιομηχανία επιδιώκει να μειώσει την αλατότητα του νερού που χρησιμοποιεί, οι δε εταιρείες ύδρευσης να βελτιώσουν το πόσιμο νερό που προσφέρουν. Η καινοτομία της NAMED ερείδεται στη διάταξη, τις καινοτόμες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν και την εφαρμογή των NB τόσο στην προεπεξεργασία του νερού όσο και στη διεργασία της FO.

Διάχυση αποτελεσμάτων

Η διάχυση των αποτελεσμάτων και η συνέχιση της έρευνας μετά το πέρας του έργου γίνεται κατ' αρχάς από τον ιστότοπο <https://named.edu.gr/> όπου διαφημίζονται τα αποτελέσματα του έργου και σύντομα από την ίδρυση της εταιρείας spin off, αλλά και την επεκταση της κοινοπραξίας για επερχόμενες πρόσκλησεις του Horizon Europe με στόχο την ανάπτυξη της τεχνολογικής ετοιμότητας από TRL4 σε TRL7.

Πόροι

Ειδικότερα για την προώθηση της τεχνολογίας σε υψηλότερο επίπεδο απαιτούνται πόροι για την κάλυψη μίας σειράς δραστηριοτήτων όπως μηχανολογικού σχεδιασμού, αυτοματισμών, αισθητήρων κτλ. Η εκτίμηση είναι ότι οι δράσεις αυτές απαιτούν τουλάχιστον 60 μήνες

εργασίας και €10εκ. Προς αυτή την κατεύθυνση η οικεία ομάδα στοχεύει να υποβάλει αίτηση για ένα επόμενο έργο διατηρώντας τον πυρήνα ως έχει και προσκαλώντας άλλους εταίρους να συμμετάσχουν σε αυτή την προσπάθεια.

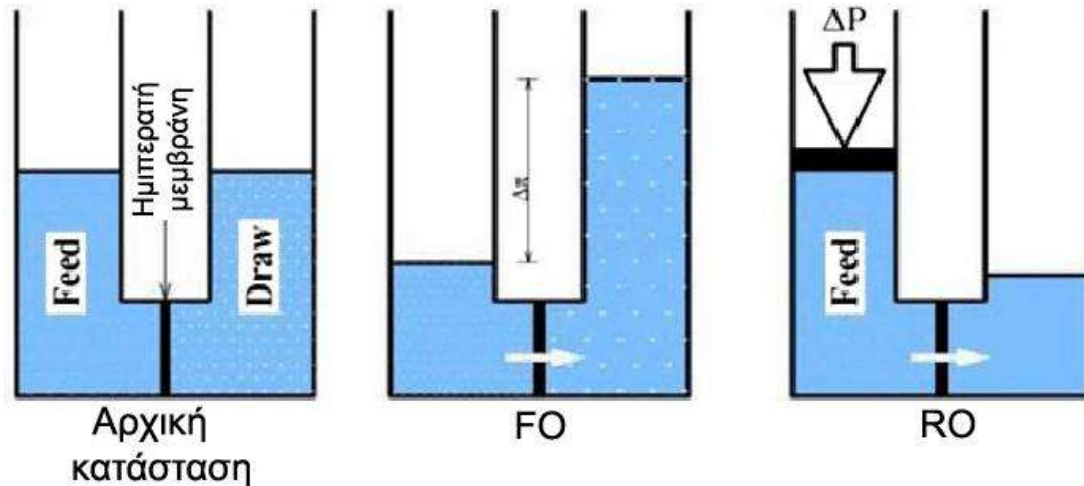
Ανταγωνιστές

Ανταγωνιστές της τεχνολογίας NAMED είναι οι μεγάλες εταιρείες: Acciona, Doosan Heavy, Suez, Veolia όπου υπάρχουν παρόμοιες λύσεις που βασίζονται σε εξαιρετικά καινοτόμες μεμβράνες και συνδυασμούς αυτών, ωστόσο και η λύση NAMED είναι εξαιρετικά ανταγωνιστική σε αυτόν τον τομέα. Η τεχνολογία NAMED μπορεί επομένως να είναι στην πρώτη 5άδα για την επίτευξη συστημάτων αφαλάτωσης χαμηλής ζήτησης ενέργειας, φιλικών δε προς το περιβάλλον λύσεων.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όσμωση

Η αφαλάτωση του θαλασσινού νερού με ώσμωση είναι μία κρίσιμης σημασίας διεργασία για την αντιμετώπιση της λειψυδρίας σε παγκόσμιο επίπεδο. Η αντίστροφη ώσμωση (RO) είναι η επικρατούσα τεχνολογία. Η εμπρόσθια ώσμωση (FO) είναι η αναδυόμενη τεχνολογία. Ο επιθετικός προσδιορισμός εμπρόσθια (ή ευθεία) χρησιμοποιείται κατ'επίφαση. Η ώσμωση από μόνη της είναι εμπρόσθια. Στο Σχ.1 αποτυπώνεται η διαφορά των δύο μεθόδων.



Σχ.1 Σύγκριση διεργασιών εμπρόσθιας (FO) και αντίστροφης ώσμωσης (RO).

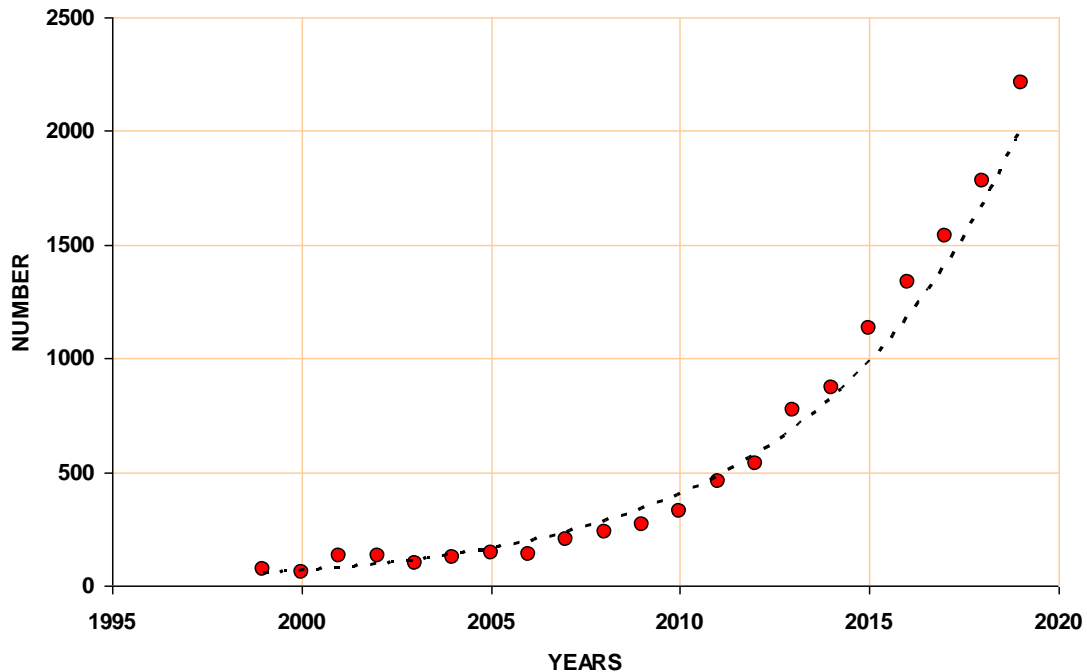
Η ώσμωση είναι μία από τις προσθετικές ιδιότητες και αναφέρεται στη δίοδο του διαλύτη (αλλά όχι της διαλυμένης ουσίας) από ένα αραιότερο σε ένα άλλο πυκνότερο διάλυμα μέσω μίας ημιπερατής μεμβράνης. Αν μ^* είναι το χημικό δυναμικό του καθαρού διαλύτη και μ το χημικό δυναμικό αυτού στο διάλυμα τότε:

$$\mu = \mu^* + RT \ln x$$

όπου x το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη το οποίο λόγω της παρουσίας n' moles της διαλυμένης ουσίας είναι $x < 1$ και $\ln x < 0$. Συνεπώς, $\mu^* > \mu$ και ο διαλύτης κινείται από την καθαρή υγρή φάση στην υγρή φάση του διαλύματος. Επειδή εξάλλου $d\mu = V dp$, όπου V ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη, μετά από την ολοκλήρωση προκύπτει η σχέση του van't Hoff για την οσμωτική πίεση (π):

$$\pi V = n' RT$$

Τα τελευταία δέκα χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για την FO γεγονός που αποτυπώνεται από το πλήθος των σχετικών επιστημονικών δημοσιεύσεων. Για παράδειγμα μεταξύ 2005 και 2016 δημοσιεύτηκαν 1306 εργασίες [1] με θέμα την FO, ο δε αριθμός των άρθρων μέχρι σήμερα ακολουθεί εκθετικό ρυθμό (Σχ.2).



Σχ.2 Επιστημονικές δημοσιεύσεις σε θέματα σχετικά με την εμπρόσθια ώσμωση (FO) από το 1999 έως το 2019. Η καμπύλη έχει εκθετική αύξηση.

Το ενδιαφέρον για τη FO ερείδεται σε μία σειρά από πλεονεκτήματα που εμφανίζει έναντι της RO. Για παράδειγμα η RO είναι μία ενεργειοβόρος διεργασία, που απαιτεί πιέσεις της τάξεως των 40-80bar για να υπερβεί την οσμωτική πίεση του θαλασσινού νερού, είναι επιρρεπής στην ρύπανση (fouling) και δεν είναι ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Η FO φαίνεται να μπορεί να θεραπεύσει αυτά τα μειονεκτήματα. Συγκεκριμένα:

- Η FO είναι μία αυθόρμητη διεργασία διότι αξιοποιεί τη διαφορά του χημικού δυναμικού μεταξύ του νερού που περιέχεται στο διάλυμα τροφοδοσίας (feed water) και του διαλύματος έλξης (draw solution). Ως αποτέλεσμα το νερό από το διάλυμα τροφοδοσία διαπερνά την ημιπερατή μεμβράνη προς το διάλυμα έλξης και η μόνη πίεση που απαιτείται είναι για την άντληση των υδάτων.
- Οι μεμβράνες FO λόγω της ελάχιστης πίεσης που υφίστανται έχουν χαμηλή ροπή σε ρύπανση. Για την ακρίβεια οι ρύποι δεν συμπιέζονται στο πορώδες τη μεμβράνης, όπως συμβαίνει με τις μεμβράνες RO, αλλά επικάθονται χαλαρά στην επιφάνεια αυτής, με αποτέλεσμα το σχηματιζόμενο κέικ-ρύπων να μπορεί εύκολα να ξεπλυθεί.
- Η FO θεωρείται παραδοσιακά ως τεχνολογία μηδενικής απόρριψης υγρού (zero liquid discharge: ZLD) γεγονός που την καθιστά φιλική προς το περιβάλλον σε αντίθεση με τη RO που η απόρριψη του αλμόλοιπου επιβαρύνει το περιβάλλον.

Αν και η FO εμφανίζει μία σειρά από πλεονεκτήματα έναντι της RO, που δυνητικά την καθιστούν μία ελκυστική διεργασία διαχωρισμού σε πολλές εφαρμογές, η έλλειψη κατάλληλων μεμβρανών, με ικανοποιητική απόδοση, δεν έχουν επιτρέψει την ευρεία βιομηχανική χρήση της μεθόδου. Επιπλέον:

- Σε περίπτωση υψηλής αλατότητας υπάρχει κίνδυνος σοβαρής ρύπανσης της μεμβράνης FO, η οποία (ρύπανση) δεν μπορεί να υπερνικηθεί, προσωρινά, με υψηλή πίεση όπως συμβαίνει στις μεμβράνες RO.
- Η αυθόρμητη διεργασία που εκμεταλλεύεται η FO συνεπάγεται ότι η εντροπία του συστήματος της ενδιάμεσης κατάστασης (δηλαδή όταν το διάλυμα έλξης γίνεται αραιότερο και το διάλυμα τροφοδοσίας πυκνότερο) είναι υψηλότερη από την αρχική κατάσταση. Στο ίδιο πλαίσιο είναι και η αναστροφή ροής του διαλύματος έλξης καθώς μειώνεται η οσμωτική πίεση, δηλαδή η δίοδος του νερού μέσω της ημιπερατής μεμβράνης από το διάλυμα έλξης στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Από τις μεμβράνες FO οι πιο κοινές είναι οι μεμβράνες επίπεδων φύλλων (flat sheets) και οι κοίλες ίνες (hollow fibers) οι οποίες όμως μειονεκτούν λόγω συγκέντρωσης εσωτερικής πόλωσης που προκαλεί μείωση της απόδοσής τους. Εμπορικά παραδείγματα είναι οι ασύμμετρες κυτταρικές μεμβράνες (asymmetric cellulose triacetate: CTA) καθώς και τα λεπτά φύλλα πολυαμιδίου (polyamide thin film composites: TFC) [2,3]. Απαιτείται λοιπόν η ανάπτυξη μίας νέας γενιάς μεμβρανών που να υπερνικά τα μειονεκτήματα των υφιστάμενων εμπορικών μεμβρανών.

Μία κύρια διαφορά μεταξύ RO και FO είναι ότι κατά την πρώτη παραλαμβάνεται καθαρό νερό ενώ κατά τη δεύτερη απαιτείται μία επιπλέον διεργασία διαχωρισμού του καθαρού νερού από τα άλατα του διαλύματος έλξης. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε συνδυασμό με φίλτρα υπερδιήθησης και μεμβράνες απόσταξης θα ηδύνατο να μετριάσουν το εντροπικό πρόβλημα.

Vision

Στο Σχ.3 παρατίθεται η εννοιολογική ιδέα του έργου (vision).



Σχ.3 Project vision

Σκοπός

Σκοπός του έργου NAMED είναι να ανακουφίσει μέσω της FO μία σειρά από προβλήματα που συνοδεύουν τη χρήση της RO. Τέτοια προβλήματα είναι:

- Η υψηλή κατανάλωση ενέργειας 3kWh/m^3 . Ο στόχος εδώ και πολλά χρόνια ήταν 1kWh/m^3 άλλα δεν έχει επιτευχθεί λόγω ρύπανσης (fouling) των RO μεμβρανών.
- Οι αρνητικές επιπτώσεις του αλμολοίπου στα λιβάδια της Ωκεάνιου Ποσειδωνίας, με κίνδυνο σοβαρή οικολογική καταστροφή στη Μεσόγειο θάλασσα.
- Η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Στο πλαίσιο του έργου οι Γερμανοί εταίροι παρασκεύασαν δύο είδη μεμβρανών [4-6] κατάλληλων για νανοδιήθηση (nanofiltration: NF) και απόσταξη (membrane distillation: MD). Η άμεση οπτική διαφορά μεταξύ τους ήταν η πρώτη λευκή και η δεύτερη κίτρινη, διάκριση η οποία χρκοσιμοποιείται στη συνέχεια της παρούσας έκθεσης.

Τρεις καινοτομίες συμπεριλήφθηκαν στην έρευνα:

1. Χρήση νανοφουσαλίδων (NB).
2. Παραγωγή οξειδίου του γραφενίου και γραφενίου από λιγνίτη.
3. Εντατικοποίηση των διεργασιών.

Νανοφουσαλίδες

Στο πλαίσιο του έργου χρησιμοποιήθηκαν NB [7] με πολύ καλά αποτελέσματα τόσο στη διεργασία της αφαλάτωσης με εμπρόσθια ώσμωση όσο και στην απορρύπανση των μεμβρανών [8]. Προς το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μία γεννήτρια NB με θραύση ροών η οποία λειτουργεί με την πίεση του δικτύου, δηλαδή χωρίς ενεργειακό κόστος.

Γραφένιο από λιγνίτη

Εξόχως καινοτομική εργασία στο πλαίσιο του έργου ήταν και η επιτυχής παραγωγή οξειδίου του γραφενίου και γραφενίου, καθαρότητας 77%, από λιγνίτη [9]. Η παγκόσμια αγορά του γραφενίου είναι ραγδαία αυξανόμενη και από \$85εκ. το 2017 ανέβηκε στα \$200εκ. το 2018 και αναμένεται να ξεπεράσει το \$1δισ. το 2023. Η τιμή του γραφενίου το 2015 ήταν \$100/g αν και για το καθαρό (pristine) γραφένιο η τιμή φθάνει μέχρι και τα \$1000/g.

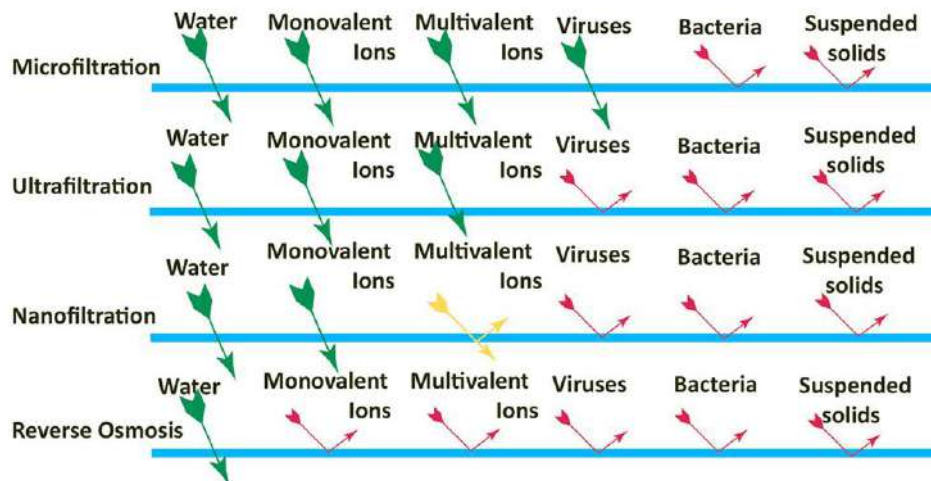
Η παραγωγή GO και γραφενίου με πρώτη ύλη λιγνίτη από τα λιγνιτωρυχεία της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα είναι κρίσιμης σημασίας για την εθνική οικονομία εν όψει της μεταλιγνιτικής εποχής στην οποία επίκειται να εισέλθει η Χώρα. Η εφαρμογή των αποτελεσμάτων αυτών σε μεμβράνες ώσμωσης προσδίδει νέα εμπορική διάσταση στη χρήση του λιγνίτη και ανοίγει νέες αγορές για το συγκεκριμένο ορυκτό.

Εντατικοποίηση των διεργασιών

Η εντατικοποίηση των διεργασιών (process intensification) είναι συνυφασμένη με την ανάπτυξη περιστροφικού πεδίου. Στις βοηθητικές συσκευές του έργου έχουν αναπτυχθεί: α) ένα ειδικό κελίο περιστροφής για επιτόπου καταγραφή του φάσματος μικρογωνιακής σκέδασης των ακτίνων-X από ατμούς [10] και β)

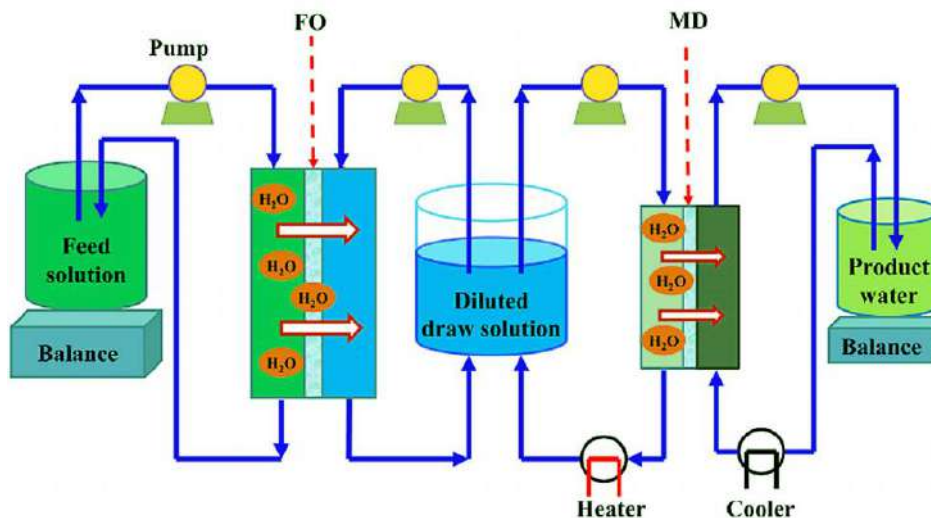
μία περιστροφική συσκευή οριζόντιας κλίνης (rotating packed bed) ενεργού άνθρακα με την οποία εξετάστηκε η κινητική των προσροφημένων αερίων [11]. Η έμφαση εδώ δόθηκε στην κατανόηση των δυναμικών φαινομένων εντατικοποίησης των διεργασιών, παρά στην άμεση εφαρμογή αυτών.

Οι μεμβράνες NF έχουν λειτουργία ανάλογη με αυτή των μεμβρανών RO αλλά σε ηπιότερες συνθήκες [12]. Η λειτουργία τους συγκριτικά με τις μεμβράνες microfiltration (MF), ultrafiltration (UF) και reverse osmosis (RO) δίνεται στο παρακάτω σχήμα.

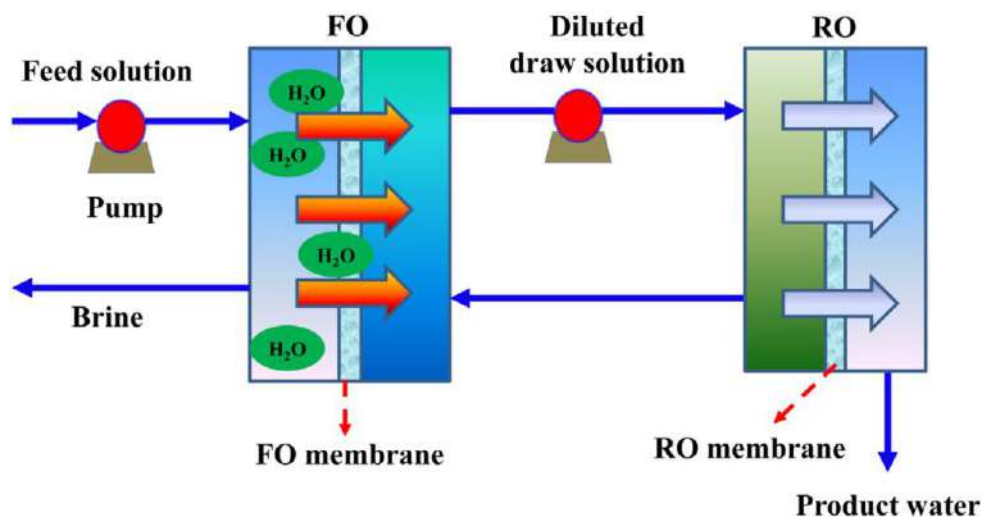


Σχ.ΣΣ-1 Επίδραση των φίλτρων νερού (Re: triotirta.co.id).

Οι μεμβράνες FO έχουν κύρια εφαρμογή στη συμπύκνωση των υγρών (πχ χυμοί, γάλα, κτλ). Η λειτουργία τους συνίσταται στην αφυδάτωση του διαλύματος τροφοδοσίας και την αραίωση του διαλύματος έλξης, μέχρι την εξίσωση των χημικών δυναμικών των δύο διαλυμάτων. Η χρήση μεμβρανών FO σε διαδικασίες αφαλάτωσης εξασφαλίζει μηδενική απόρριψη αλάτων (zero liquid discharge) γεγονός που έχει εξόχως θετικό περιβαλλοντικό πρόσημο. Ωστόσο, απαιτεί μία επιπλέον διαδικασία αυτή της ανάκτησης καθαρού/πόσιμου νερού από το διάλυμα έλξης. Δύο τέτοιες μέθοδοι είναι η απόσταξη με μεμβράνες και η αντίστροφη όσμωση. Τα σχήματα παρακάτω δείχνουν τις γενικές αρχές λειτουργίας αυτών των συστημάτων [13].



Σχ.ΣΣ-2 Διάταξη αφαλάτωσης FO-MD.



Σχ.ΣΣ-3 Διάταξη αφαλάτωσης FO-RO.

Οι μεμβράνες MD λειτουργούν ως φράγμα που συγκρατεί τη διεπιφάνεια υγρού/ατμού στην είσοδο των πόρων και συνεπώς δεν είναι απαραίτητο να είναι εκλεκτικές όπως απαιτείται σε άλλες διεργασίες (πχ reinvorogation). Βασική ωστόσο προϋπόθεση είναι η μεμβράνη να μη διαβρέχεται, δηλαδή να υπάρχουν μόνο ατμοί και όχι συμπυκνωμένα αέρια μέσα στους πόρους της. Για να αποφευχθεί η διαβροχή οι μεμβράνες απόσταξης πρέπει να είναι υδρόφοβες με μεγάλη γωνία επαφής και να έχουν μικρό μέγεθος πόρων [14,15].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Επιδόσεις διάταξης NF-FO-MD (NAMED)

Οι επιδόσεις της διάταξης NAMED σε επίπεδο εργαστηρίου για 1h λειτουργίας έχουν ως εξής:

Πίνακας ΣΣ-1: NF-FO-MD

	Μείωση* αγωγιμότητας %	Ενέργεια kWh/L
Feed	0	0
NF	2.7	0.002
FO	32.3	0.033
MD	17.3	0.003
Σύνολα	54.5	0.038

*Η μείωση της αγωγιμότητας είναι ως προς το προηγούμενο βήμα.

- Σημειώνεται ότι στο ως άνω συνολικό κόστος δεν έχει προστεθεί το κόστος προθέρμανσης του νερού το οποίο είναι 0.110kWh/L.
- Παρότι η χρήση NB μειώνει το κόστος λειτουργίας της μεμβράνης FO κατά 0.01kWh/L και το κόστος προθέρμανσης του νερού κατά 20%, δηλαδή στα 0.023kWh/L και 0.088kWh/L αντίστοιχα, η παραγωγή NB από μόνη της είναι ενεργειοβόρος.

Τα ως άνω δύο προβλήματα επιλύονται αφενός με τη χρήση ηλιακής ενέργειας για την προθέρμανση του νερού και αφετέρου με τη γεννήτρια παραγωγής NB που κατασκευάσαμε και λειτουργεί με την πίεση του δικτύου ύδρευσης. Ως αποτέλεσμα το συνολικό κόστος αφαλάτωσης στην εργαστηριακή διάταξη NAMED, με χρήση NB και ηλιακό θερμοσίφωνα, είναι 0.028kWh/L. Σημειώνεται επίσης ότι η απόρριψη άλατος της εργαστηριακής διάταξης είναι της τάξεως του 54.5%, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το μικρό $\tau=0.2$ της διάταξης MD αλλά και από τις μικρές επιφάνειες των μεμβρανών. Απαιτείται βελτιστοποίηση της διάταξης.

Επιδόσεις διάταξης NF-FO-RO

Για συγκριτικούς λόγους μετρήσαμε τις επιδόσεις της διάταξης NF-FO-RO. Σε επίπεδο εργαστηρίου για 1h λειτουργίας οι επιδόσεις έχουν ως εξής

Πίνακας ΣΣ-2: NF-FO-RO

	Μείωση αγωγιμότητας %	Ενέργεια kWh/L
Feed solution	0	0
NF	2.7	0.002
FO	32.3	0.033
RO	94.0	0.022
Σύνολα	96.0	0.057

*Η μείωση της αγωγιμότητας είναι ως προς το προηγούμενο βήμα.

Με τη χρήση NB στο διάλυμα έλξης το ενεργειακό κόστος μειώνεται στις 0.047kWh/L. Σημειώνεται επίσης ότι η απόρριψη άλατος της διάταξης NF-FO-RO είναι της τάξεως του 96%, γεγονός που οφείλεται στη χρήση 2 εμπορικών μεμβρανών (FO και RO) οι οποίες έχουν ήδη βέλτιστες κατασκευές και επιφάνειες.

Θεωρητική αξιολόγηση της διάταξης NF-FO-MD έναντι της NF-FO-RO

Σύμφωνα με τους Γερμανούς εταίρους οι μεμβράνες (λευκή και κίτρινη) έχουν ροή νερού περίπου 50LMH. Σύμφωνα πάλι με την κατασκευάστρια εταιρεία aquarogin η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε έχει water flux περίπου 10LMH. Συνεπώς οι ενεργειακές απαιτήσεις των μεμβρανών στις διατάξεις NF-FO-MD (NAMED) και NF-FO-RO έχουν τις εξής ενεργειακές καταναλώσεις:

Πίνακας ΣΣ-3: Θεωρητική αξιολόγηση*
NF-FO-MD vs NF-FO-RO

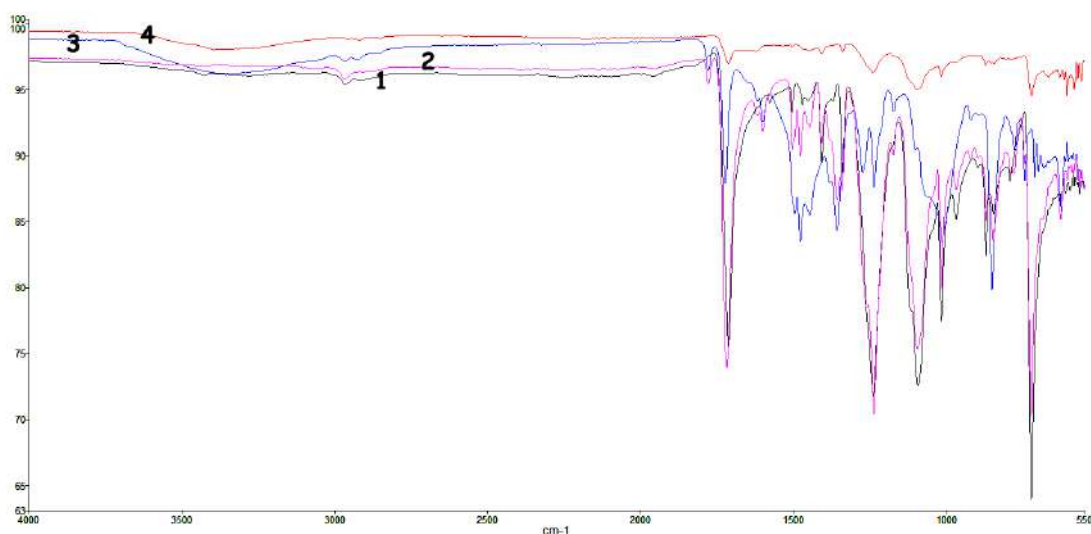
	Ενέργεια kWh/L	Ενέργεια kWh/L
Feed solution	0	0
NF	0.0006	0.0006
FO	0.0026	0.0026
MD	0.001	N/A
RO	N/A	0.0220
Σύνολο	0.0042	0.0252

*Οι ως άνω επιδόσεις αφορούν αναγωγές με βάση τις ενεργειακές απαιτήσεις των μεμβρανών σε επίπεδο εργαστηρίου προς τις θεωρητικές παροχές (LMH) που δίνουν οι κατασκευαστές.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πειραματικά αποτελέσματα

Οι μεμβράνες που παρασκευάσαν οι Γερμανοί εταίροι έχουν καινοτομικά στοιχεία σύνθεσης, μικρό μέγεθος πόρων και πολύ καλή διαπερατότητα σε υδρατμούς, περίπου $60\text{m}^3(\text{STP})\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$. Ωστόσο οι συγκεκριμένες μεμβράνες συγκρατούν νερό στους πόρους τους. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από τις μετρήσεις FTIR σε χρησιμοποιημένες μεμβράνες, τις γωνίες επαφής (όπου και οι δύο μεμβράνες έχουν $\theta < 90^\circ$) και από τις εικόνες AFM (όπου η διαβροχή των μεμβρανών είναι εμφανής). Επομένως χρειάζονται αριστοποίηση προκειμένου να χρησιμοποιηθούν εμπορικά σε διεργασίες απόσταξης.



Σχ.ΣΣ-3 Μετρήσεις FTIR σε κίτρινη και λευκή μεμβράνη πριν και μετά τη χρήση. Ομάδα $-\text{OH}$ εμφανίζεται στα 3375cm^{-1} μετά τη χρήση. Μαύρη γραμμή 1=κίτρινη μεμβράνη, ματζέντα 2=λευκή μεμβράνη, μπλε 3=λευκή μετά από χρήση και κόκκινη 4=κίτρινη μετά από χρήση.

Επιπλέον σημειώνεται ότι η διεργασία MD απαιτεί θέρμανση του νερού γεγονός που αυξάνει την κατανάλωση ενέργειας. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε επιτυχώς με τη χρήση ηλιακής ενέργειας.

Η λευκή μεμβράνη ως NF φαίνεται ενδιαφέρουσα διότι απορρίπτει NaCl σε μικρή πίεση. Το διάλυμα τροφοδοσίας που παρασκευάσαμε για τις δοκιμαστικές μετρήσεις ήταν DIW με καθαρό NaCl . Οι τυπικές μεμβράνες NF δεν συγκρατούν μονοσθενή ιόντα. Συνεπώς η λευκή μεμβράνη είναι από μόνη της μία μεμβράνη νέας γενιάς.

Η μεμβράνη FO είχε καλά αποτελέσματα στην μεταφορά καθαρού νερού από το διάλυμα τροφοδοσίας στο διάλυμα έλξης, παρότι η παροχή που καταγράφηκε ήταν πολύ μικρότερη από την ονομαστική που δίνει η εταιρεία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εταιρεία καταγράφει τη λειτουργία της μεμβράνης μεταξύ DIW και 0.5M NaCl , ενώ στο οικείο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε πολύ μικρότερη διαφορά χημικού δυναμικού. Το αποτέλεσμα υποδεικνύει ότι υπάρχουν σημαντικά περιθώρια βελτίωσης στην απόδοση της μεμβράνης FO.

Στο πλαίσιο του έργου ένα αποτέλεσμα που είχε ενδιαφέρον ήταν η εισαγωγή NB στα διαλύματα τροφοδοσίας και έλξης. Οι NB επιτάχυναν την

διεργασία και μείωσαν τις ενεργειακές απαιτήσεις κατά 30%. Το διάλυμα έλξης είναι κρίσιμης σημασίας στην αφαλάτωση με FO και η εισαγωγή NB συνιστά μία καλή καινοτομία για την εμπορική ανάπτυξη της μεθόδου. Σημειώνεται ότι αρχικά η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε είχε ισχύ 500W με αποτέλεσμα να καθιστά την όλη διαδικασία εισαγωγής NB τόσο ενεργειοβόρα όσο και η προθέρμανση του νερού. Το πρόβλημα αυτό το λύσαμε κατασκευάζοντας μία νεότερη γεννήτρια η οποία να λειτουργεί με την πίεση του δικτύου ύδρευσης (δηλ. χωρίς ενεργειακό κόστος).

Ένα άλλο εξίσου ενδιαφέρον αποτέλεσμα από τη χρήση των NB είναι ο καθαρισμός των μεμβρανών. Ξεπλύναμε τις μεμβράνες, τις οποίες προηγούμενα είχαμε εκθέσει σε θαλασσινό νερό, με νερό με NB και το αποτέλεσμα ήταν ικανοποιητικό.

Συγκρίναμε τα αποτελέσματα της διάταξης NAMED (NF-FO-MD) με αυτά της διάταξης NF-FO-RO. Η ενεργειακή κατανάλωση της πρώτης είναι περίπου στα 2/3 του λειτουργικού κόστους της δεύτερης και μάλιστα με πολλά περιθώρια βελτίωσης όπως αναφέρεται παραπάνω. Ακολούθησε θεωρητική σύγκριση των διατάξεων από την οποία προκύπτει ότι η NAMED με χρήση ηλιακής ενέργειας είναι περίπου στο 1/6 του λειτουργικού κόστους της δεύτερης.

Για τη διάταξη NF-FO-MD: «Μέθοδος και συσκευή για αφαλάτωση νερού με εμπρόσθια ώσμωση» υποβλήθηκε από το EMT δίπλωμα ευρεσιτεχνίας [16]

Οικονομική ανάλυση

Αντικείμενο της παρούσας έρευνας αποτελεί η τεχνοοικονομική αξιολόγηση διάταξης αφαλάτωσης NF-FO-MD σε εργαστηριακή κλίμακα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε συγκριτική αξιολόγηση με τη διάταξη NF-FO-RO καθώς και με την αυτόνομη λειτουργία των συστημάτων αυτών ώστε να διαπιστωθούν τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε τεχνολογίας. Επιπλέον, εξετάστηκε η οικονομική αξιολόγηση της προτεινόμενης διάταξης και αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο με το οποίο έγιναν οι υπολογισμοί καθώς και τα αποτελέσματα για το εκτιμώμενο κόστος κάθε σεναρίου. Τέλος, εξετάστηκε αν και υπό ποιες προϋποθέσεις, η εφαρμογή ενός τέτοιου συστήματος, αποτελεί μια λειτουργικά και οικονομικά βιώσιμη λύση [17-20].

Παράγοντες που επηρεάζουν την οικονομική βιωσιμότητα μιας τέτοια επένδυσης, είναι η τιμολόγηση ηλεκτρισμού δικτύου, το κόστος εξοπλισμού δηλαδή το αρχικό κόστος, και η επαναχρησιμοποίηση των μεμβρανών. Το αυξημένο OPEX της NF-FO-MD έναντι του συστήματος NF-FO-RO οφείλεται στο κόστος άμεσης εργασίας που προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη την χρονική διάρκεια της διεργασίας MD (49 λεπτά). Ωστόσο, αν το εν λόγω ζήτημα εξεταστεί ευρύτερα, τότε παρατηρείται ότι το ισοζύγιο κόστους-ωφελειών προκύπτει θετικό. Η αντικατάσταση του heater με ηλιακό θερμοσίφωνα οδηγεί σε μηδενική κατανάλωση ενέργειας, γεγονός που καθιστά ευνοϊκότερο το σύστημα NF-FO-MD. Στην περίπτωση που οι προαναφερθείσες αλλά και άλλες συνιστώσες μπορούσαν να αποτιμηθούν και να ποσοτικοποιηθούν σε χρηματικές μονάδες, τότε θα προέκυπτε ένα αυξημένο περιβαλλοντικό όφελος, που θα υπερίσχυε του περιβαλλοντικού κόστους.

Συγκρίθηκε η οικονομική σκοπιμότητα μεταξύ δύο διαφορετικών συστημάτων (NF-FO-MD και NF-FO-RO) χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία της Καθαρής Παρούσα Αξίας. Τα ευρήματα που προέκυψαν από την ανάλυση των στοιχείων (πραγματικών και εκτιμώμενων δεδομένων), καθιστούν την επένδυση του συστήματος NF-FO-MD ως το βέλτιστο προς υλοποίηση

σενάριο παρεμβάσεων, λαμβάνοντας υπόψη ότι η καθαρή παρούσα αξία της επένδυσης του συστήματος NF-FO-MD είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του NF-FO-RO (143.670,08€ >102.778,83€) και συνεπώς πιο συμφέρουσα η επένδυση με NF-FO-MD με βάση τη μέθοδο της καθαρής παρούσας αξίας. Προκειμένου να ενισχυθούν τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν και άλλοι δείκτες όπως ο Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης και η περίοδος αποπληρωμής. Το σύστημα NF-FO-MD αποφέρει μεγαλύτερο Εσωτερικό Βαθμό Απόδοσης και ειδικότερα 71.91% >57,09% έναντι του συστήματος NF-FO-RO. Το κριτήριο της περιόδου αποπληρωμής εφαρμόστηκε και εκφράζει το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το επενδυμένο κεφάλαιο βρίσκεται «υπό κίνδυνο». Η περίοδος αποπληρωμής στην διάταξη NF-FO-MD είναι 1,06 (μικρή περίοδος ανάκτησης) και ως εκ τούτου θεωρείται ασφαλέστερη επένδυση με υψηλότερο βαθμό ρευστότητας από μία μεγαλύτερη περίοδο αποπληρωμής όπως αυτό στην NF-FO-RO (1,9).

Για τη διαχείριση της αβεβαιότητας και τη βελτίωση της αξιοπιστίας των κριτηρίων αξιολόγησης των δύο συστημάτων, εφαρμόστηκαν τεχνικές α) η ανάλυση ευαισθησίας (sensitivity analysis) και β) η πιθανολογική ανάλυση (probabilistic analysis). Ο έλεγχος ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε για διαφοροποιημένες τιμές των καθαρών ωφελειών. Η ανάλυση ευαισθησίας κατέδειξε ότι το σύστημα NF-FO-MD είναι ασφαλές ως προς την οικονομική του σκοπιμότητα, ενώ η πιθανότητα αρνητικών οικονομικών δεικτών είναι πρακτικά ελάχιστη.

Η Monte carlo προσομοίωση υπολόγισε πολυάριθμα σενάρια ενός μοντέλου, παίρνοντας επανειλημμένα τιμές από τις κατανομές των πιθανοτήτων για τις αβέβαιες μεταβλητές και τις χρησιμοποίησε για την αξιολόγηση της επένδυσης. Ενσωματώθηκε ο κίνδυνος στην διαδικασία αξιολόγησης και αποτίμησης της διάταξης NF-FO-MD εισάγοντας την θεωρία πιθανοτήτων στην διαδικασία αξιολόγησης και αποτίμησης. Από την προσομοίωση Monte Carlo διαπιστώνεται ότι αποτελεί μια ασφαλή επένδυση, αφού το ποσοστό από την προσομοίωση έχει πιθανότητα 90% NPV.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Οι μεμβράνες που παρασκεύασαν οι Γερμανοί εταίροι συνιστούν μία νέα γενιά μεμβρανών με δυνατότητα περαιτέρω εμπορικής ανάπτυξης και εκμετάλλευσης.
2. Η διάταξη NAMED (NF-FO-MD) είναι περιβαλλοντικά φιλική διότι εξασφαλίζει ZLD.
3. Η χρήση NB μπορεί να επιφέρει μία καινοτομική «επανάσταση» στην αφαλάτωση με διεργασίες FO.
4. Η χρήση της ηλιακής ενέργειας αντισταθμίζει, όπως αναμενόταν, το κόστος προθέρμανσης του νερού στη διεργασία της απόσταξης με μεμβράνες.
5. Η επένδυση NAMED είναι προσφορότερη από την επένδυση NF-FO-RO με όρους NPV σε βάθος 20 ετών.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Y. Chun et al. *Membranes* 7, 30 (2017).
2. E. Favvas, A. Mitropoulos et al., *Reactive Funct. Polymers*, 120, 104 (2017).
3. E. Favvas, A. Mitropoulos et al., (2013) *J. App. Polymer Sci.* 130, 4490 (2013).
4. E. Aliyev, Filiz et al., *Nanomaterials* 9, 1180 (2019).
5. E. Aliyev, V. Filiz et al., *Adv. Mater. Interfaces*, 7 (2020).
6. E. Caliskam, Filiz et al., et al. *Polymers*14, 119 (2022).
7. G. Kyzas and A. Mitropoulos, *Nanomaterials* 11, 2592 (2021).
8. A. Mitropoulos and G. Bomis, *European Patent Office Re: EP2995369A1* (2016).
9. A. Mitropoulos and G. Kyzas 6th IC4N, Corfu Greece 6/30-7/3 (2019).
10. R. Kosheleva, A. Mitropoulos et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 89, 123113 (2018).
11. R. Kosheleva, A. Mitropoulos et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 92, 045106 (2021).
12. H. Guo et al., *Front. Chem. Sci. Eng.* 16, 681 (2022).
13. H. Luo et al. *J. Water Process Eng.* 4, 212-223 (2014).
14. S-J. Im et al., *Nature Clean Water* 4, 51 (2021).
15. M.S. El-Bourawi et al., *J. Membrane Sci.* 285, 4 (2006).
16. A. Mitropoulos et al., *Ind. Property Org. Greece*, Ref. No 0100973 (2022).
17. D. Gkika, A. Mitropoulos, V. Filiz et al., *Membranes* 12, 433 (2022).
18. E. Liakos, A. Mitropoulos et al., *J. Mol. Struct.*, 1229, 129841 (2021).
19. D. Gkika, A. Mitropoulos et al., *J. Mol. Struct.*, 1228, 129740 (2021).
20. D. Gkika, A. Mitropoulos et al., *J. Nanopart. Res.* 22, 335 (2020).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑ ΕΝΟΤΗΤΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΔΟΤΕΑ

Work package number: 1

Work package title: Synthesis the "next-generation" NAMED membranes

Activity Type: RTD

1. EMT - 0 PM
2. ECO- 0 PM
3. HZG- 26 PM
4. FCAR-20 PM

Objectives: The preparation of the "next-generation" NAMED membranes for integration into the lab pilot unit. A number of advanced materials that the partners have significant experience have been chosen.

Επισυνάπτεται η έκθεση των Γερμανών εταιρών στα Ελληνικά.

Work package number: 2

Work package title: Characterization of the NAMED membranes

Activity Type: RTD

1. EMT- 20,25 PM
2. ECO- 0 PM
3. HZG-4 PM
4. FCAR- 2 PM

Objectives: The prepared membranes from WP1 will be evaluated comparatively and the most promising ones will be optimized and up scaled for the lab scale NAMED pilot unit.

Description of work

Task 2.1 Advanced techniques: Such as simple and mixture gas permeability, relative permeability, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), small angle x-ray and neutron scattering (SAXS/SANS) nitrogen porosimetry, high pressure gas adsorption will be used in order to estimate properties such as pore size, the surface properties and the tortuosity

Task 2.2 The effect of spinning conditions: such as air gap, polymer concentration in extruded solution, take up velocity, etc. in structural and permeation properties of polymeric hollow fiber membranes will be studied. In addition, the effect of pyrolysis environment (heat flow rate, inert gases or vacuum, final pyrolysis temperature) on the microporous structure will be also evaluated.

Task 2.3 In-situ rotational SAXS: Simulation and characterization of liquid flow within the porous media will be undertaken.

Deliverables

- D2.1 Report on the advanced characterization
- D2.2. Report on the effect of synthesis conditions
- D2.3. Report on simulation of liquid flow

WP2: Characterization of the NAMED membranes.

Task 2.1 Advanced techniques: Such as simple and mixture gas permeability, relative permeability, scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), small angle x-ray and neutron scattering (SAXS/SANS) nitrogen porosimetry, high pressure gas adsorption will be used in order to estimate properties such as pore size, the surface properties and the tortuosity

Παραδοτέο: D2.1 Report on the advanced characterization

211 Γενικά

Οι Γερμανοί εταίροι μας παρέδωσαν δύο είδη μεμβρανών [1-3] με κωδικούς 08/114 και 10/032. Η άμεση οπτική διαφορά μεταξύ τους ήταν η πρώτη κίτρινη και η δεύτερη λευκή. Και τα δύο είδη μεμβρανών είχαν ως πρόδρομο πολυμερές το PIM-1.

Η Ελληνική πλευρά συνέβαλε, ει δυνατόν, και στην παρασκευή νέων μεμβρανών, ωστόσο δεν κατέστη εφικτό η Γερμανική πλευρά, στο πλαίσιο του WP1, να αναπτύξει μεμβράνες εμπρόσθιας ώσμωσης (FO: forward osmosis) και ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκαν εμπορικές μεμβράνες και συγκεκριμένα μεμβράνες του οίκου «Aquaporin» [4].

Η Ελληνική πλευρά ασχολήθηκε επίσης: α) με την τροποποίηση κεραμικών μεμβρανών απόσταξης με εναπόθεση χημικών ατμών και ατομικού στρώματος (CVD/ALD) προκειμένου να προσαρμοστεί το μέγεθος του νανοπόρωδου στην κινητική διάμετρο του μορίου του νερού (265pm) με υψηλή ακρίβεια (~0.002) και β) με την τροποποίηση επιπέδων και κοίλης ίνας μεμβρανών πολυακρυλονιτριλίου (PAN) με εναπόθεση Layer-by-Layer (LbL) προσανατολισμένων πολυαιθυλενιμινών-και-λειτουργικών οξειδίων γραφενίου (PEI/GOs) καθώς και προσανατολισμένων πολυαιθυλενιμινών-και-νανοσωλήνων άνθρακα (PEI/CNT).

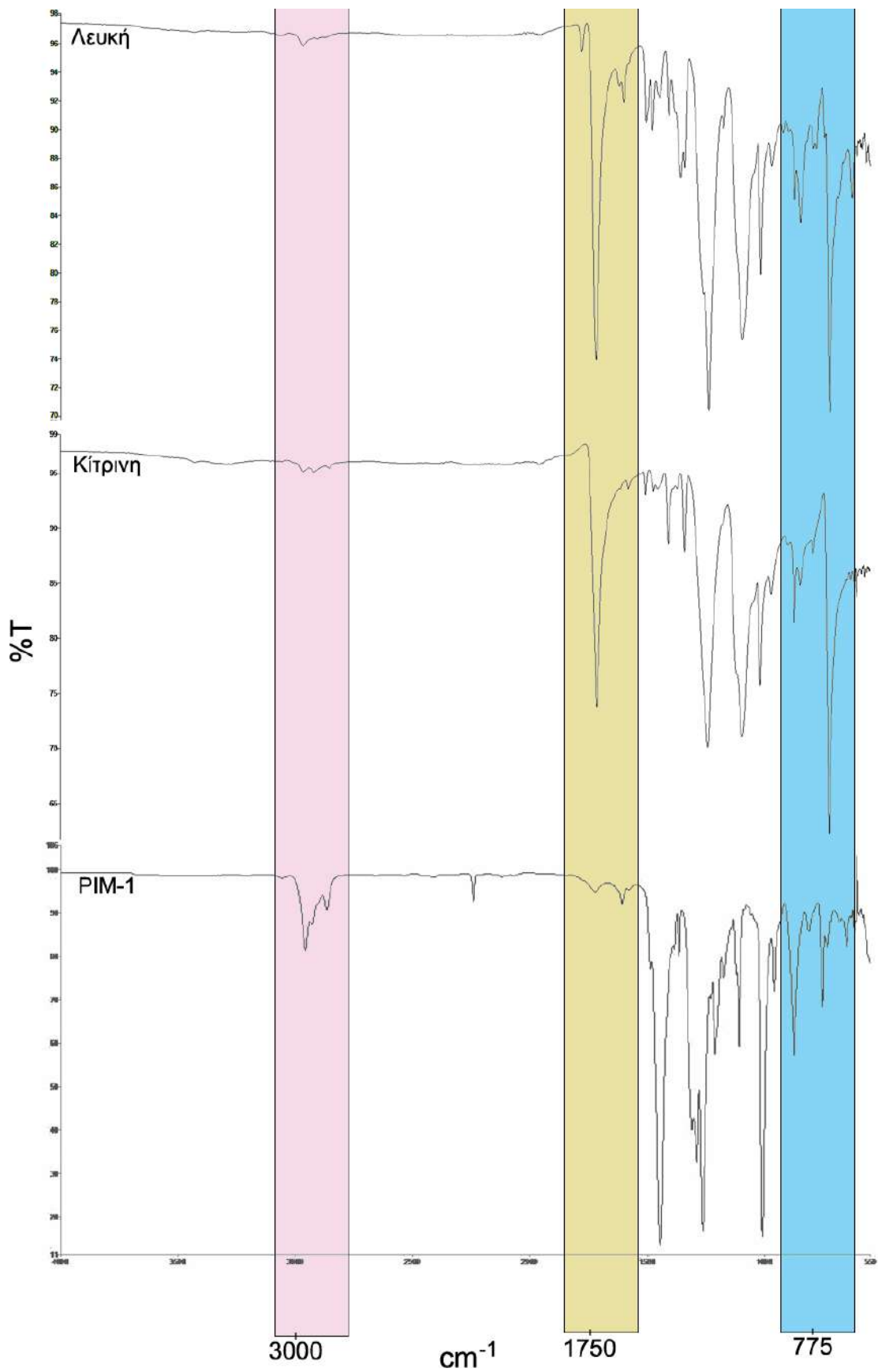
Σε ανάλογο πλαίσιο η Γερμανική πλευρά εργάστηκε σε μεμβράνες από νανοσωλήνες άνθρακα και οξείδιο του γραφενίου, κυρίως στη λειτουργικότητα του γραφενίου και στην κατανόηση της επιφανειακής χημείας, θέτοντας έτσι μία καλή βάση για την περαιτέρω ανάπτυξη τέτοιου είδους μεμβρανών.

Σε συνέχεια των ως άνω προσπαθειών το EMT ανέπτυξε μία εξόχως καινοτομική διεργασία που αφορά την παραγωγή GO και γραφενίου από λιγνίτη και συγκεκριμένα από τα λιγνιτωρυχεία της Δυτικής Μακεδονίας τα οποία τελούν σε καθεστώς δίκαιης αναπτυξιακής μετάβασης στο πλαίσιο της απολιγνιτοποίησης της ΔΕΗ. Το αποτέλεσμα έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον επιχειρηματικών φορέων για περαιτέρω αξιοποίηση της υπόψη ανακάλυψης.

Οι μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν από την Ελληνική πλευρά με διάφορες μεθόδους όπως: 1) FTIR, 2) διαπερατότητα 3) ποροσιμετρία αζώτου, 4) SAXS, 5) XRD, 6) SEM, 7) AFM και 8) γωνία επαφής.

212 FTIR

Μετρήσεις FTIR διενεργήθηκαν με το φασματόμετρο της Perkin-Elmer 2000. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η βάση των μεμβρανών είναι το πολυμερές PIM-1 που έχει όμως υποστεί διαφορετικές κατεργασίες.



Σχ.212-1 Μετρήσεις FTIR για την κίτρινη και τη λευκή μεμβράνη και σύγκριση με την PIM-1.

213 Διαπερατότητα μεμβρανών στο υγρό νερό.

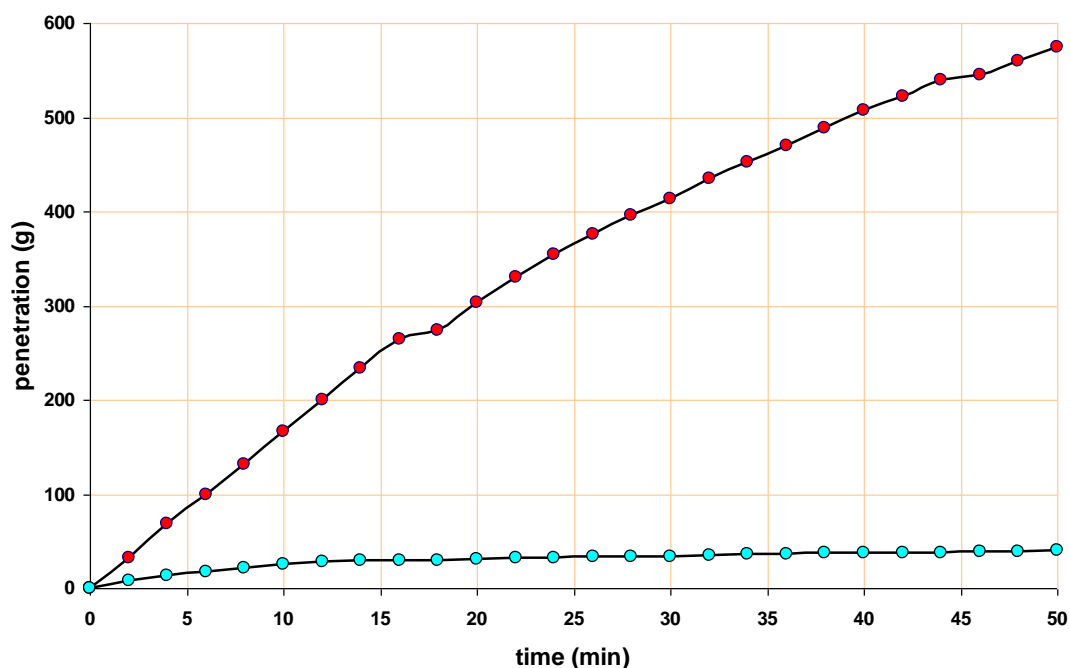
Στο πλαίσιο αυτό κατασκευάστηκε δοκιμαστική συσκευή [5] και εξετάστηκε προκαταρκτικά η διαπερατότητα υγρού νερού από τις μεμβράνες.



Σχ.213-1 Συσκευή δοκιμασίας μεμβρανών (testing device). Η συσκευή φέρει μεταλλικό υπόστρωμα στήριξης των μεμβρανών, πιεσόμετρο και θερμομέτρο και έχει τη δυνατότητα άσκησης πίεσης μέχρι 6 bar και μεταβολή της θερμοκρασίας του υγρού $\Delta\theta$.

Η λευκή μεμβράνη επιτρέπει την διαπερατότητα (penetration) υγρού νερού. Στην περίπτωση του νερού βρύσης με ροή 1.3L/min και πίεση λειτουργίας 6bar (max) η ποσότητα (ροή) του διηθήματος ήταν 53mL σε 30min. Στις ίδιες συνθήκες η διαπερατότητα νερού βρύσης από την κίτρινη μεμβράνη ήταν μηδενική, γεγονός που υποδεικνύει ότι απαιτείται εκτός από πίεση και θερμότητα ($\Delta\theta$).

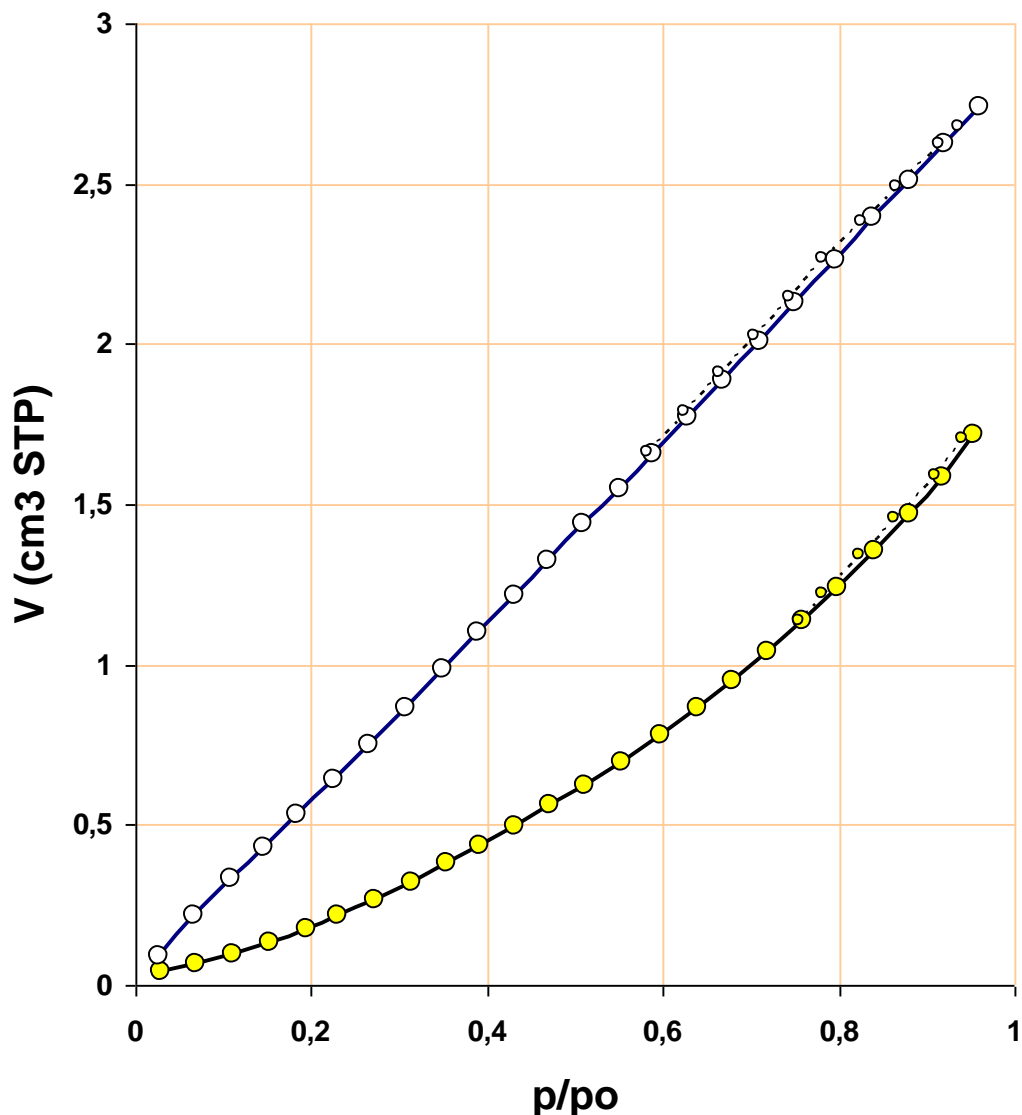
Προς την κατεύθυνση αυτή έγιναν, υπό πίεση 6bar (max) και διαφορά θερμοκρασίας 30°C, δύο δοκιμές με την κίτρινη μεμβράνη: α) με νερό βρύσης και β) με θαλασσινό νερό. Για το νερό βρύσης η διαπερατότητα ήταν περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του θαλασσινού νερού. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζονται οι ροές ανά λεπτό.



Σχ.213-2 Διαπέραση (penetration) νερού βρύσης (κόκκινα σημεία) και θαλασσινού νερού (γαλάζια σημεία) δια μέσου της κίτρινης μεμβράνης. Πίεση λειτουργία 6bar $\Delta\theta=30^{\circ}\text{C}$.

214 Ποροσιμετρία αζώτου

Ισόθερμοι προσρόφησης N_2 στα 77K μετρήθηκαν και για τις δύο μεμβράνες [6]. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο Quantachrome Nova 2200. Μετρήσεις του νεκρού όγκου έγιναν με He. Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται το αποτέλεσμα.



Σχ.214-1 Ισόθερμοι προσρόφησης (adsorption) N_2 στα 77K. Στον κλάδο προσρόφησης (adsorption branch) τα μεγάλα κίτρινα σημεία αντιστοιχούν στη κίτρινη μεμβράνη και τα μεγάλα λευκά σημεία στη λευκή μεμβράνη. Τα μικρότερα σημεία που συνδέονται με διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στον κλάδο εκρόφησης (desorption branch).

Οι ισόθερμες και για τις δύο μεμβράνες είναι τύπου-III σύμφωνα με την ταξινόμηση BDDT. Ο τύπος αυτός είναι χαρακτηριστικός των πολυμερών όπως πχ PTFE και αφορά μη-πορώδη ή εξόχως μικροπορώδη υλικά όπως πχ τα PIMs που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υπόψη μεμβρανών. Σύμφωνα με την εξίσωση των BET:

$$\frac{\frac{p}{p_o}}{V\left(1-\frac{p}{p_o}\right)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} \times \frac{p}{p_o}$$

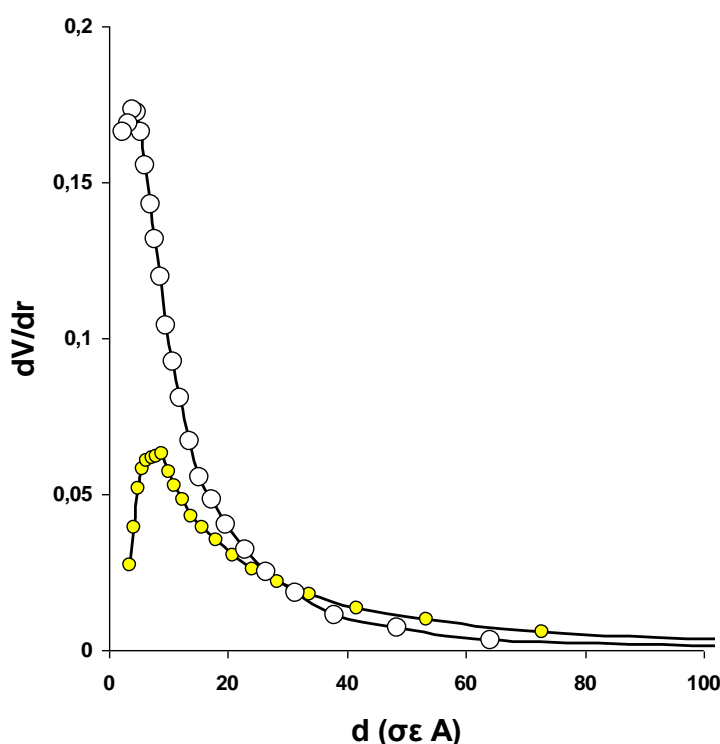
όπου p/p_o είναι η σχετική πίεση V ο όγκος της προσροφημένης ποσότητας, V_m ο όγκος της μονομοριακής στιβάδας (monolayer) και c η σταθερά BET η οποία για ισόθερμες τύπου-III είναι περίπου 1. Σε συνθήκες STP:

$$A(m^2/g) = \frac{V_m}{22400} \times a_{N_2} \times N_A \times 10^{-20}$$

όπου A η επιφάνεια BET σε m^2/g , a_{N_2} η επιφάνεια διατομής του αζώτου ίση με 16.2\AA^2 και N_A ο αριθμός Avogadro. Για την κίτρινη μεμβράνη $A_k=2.5m^2/g$, $V_{m,k}=0,565cm^3/g$ (STP) και $c_k=1.4$ και για τη λευκή $A_\lambda=4.3m^2/g$, $V_{m,\lambda}=1.7cm^3/g$ (STP) και $c_\lambda=3.5$. Θεωρώντας σχισμοειδείς πόρους το μέγεθος d αυτών, σε \AA , υπολογίστηκε από την εξίσωση του Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_o}\right) = -\frac{9.326}{d}$$

Το γράφημα που ακολουθεί δείχνει το αποτέλεσμα. Για την κίτρινη $d_k=8\text{\AA}$ και για τη λευκή $d_\lambda=4\text{\AA}$.



Σχ.214-1 Κατανομή μεγέθους πόρων. Τα κίτρινα σημεία αντιστοιχούν στην κίτρινη μεμβράνη και τα λευκά σημεία στη λευκή μεμβράνη. Μέσο μέγεθος κίτρινη $d_k=8\text{\AA}$ και λευκή $d_\lambda=4\text{\AA}$.

Σημειώνεται ωστόσο ότι η αξία τόσο της εξίσωσης BET όσο και της Kelvin έχουν βαθμό αβεβαιότητας για τις ισόθερμες τύπου-III. Για καλύτερο υπολογισμό του μεγέθους των πόρων υπολογίστηκε η υδραυλική διάμετρος:

$$D_H = \frac{4V_G}{A_{BET}}$$

όπου V_G ο όγκος Gurvitsch της προσροφημένης ποσότητας. Στην προκείμενη περίπτωση ως V_G χρησιμοποιήθηκε ο όγκος του προσροφημένου υγρού αζώτου σε $p/p_0 \sim 1$. Για την κίτρινη μεμβράνη $V_{G,K}=26.6 \times 10^{-10} \text{m}^3/\text{g}$ και $D_{H,K}=42.6 \text{\AA}$, και για τη λευκή $V_{G,L}=42.4 \times 10^{-10} \text{m}^3/\text{g}$ και $D_{dH,L}=39.4 \text{\AA}$. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα.

Μεμβράνη Τύπος-III	A_{BET} m^2/g	C_{BET}	d \AA	D_H \AA
Κίτρινη	2.5	1.4	8	42.6
Λευκή	4.3	3.5	4	39.4

215 Μικρογωνιακή σκέδαση ακτίνων-X

Η μικρογωνιακή σκέδαση ακτίνων-X (SAXS: small angle X-ray scattering) είναι μία ισχυρή μέθοδος μελέτης της δομής των υλικών [7]. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας $I(Q)$ δίδεται από τη σχέση:

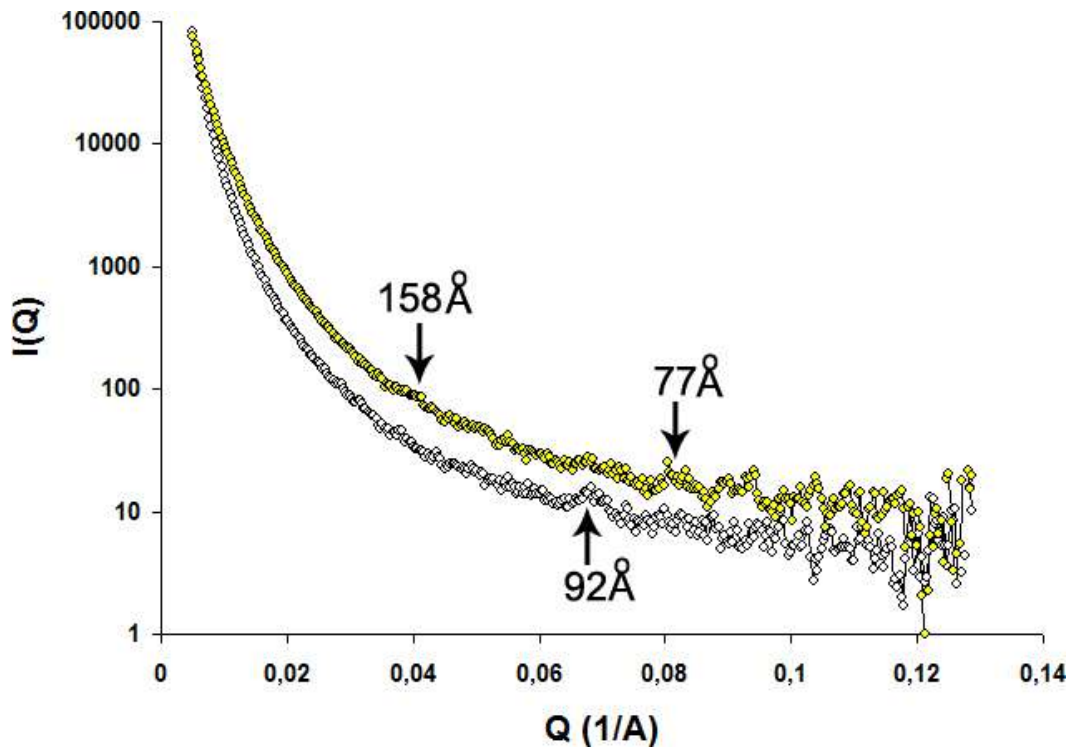
$$I(Q) = I_e(Q) \rho^2 V (1 - \phi) \phi \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin Qr}{r} 4\pi r^2 dr$$

όπου $I_e(Q)$ είναι μία σταθερά, ρ η ηλεκτρονιακή πυκνότητα, V ο συνολικός όγκος (bulk volume), ϕ το πορώδες, $\gamma(r)$ η συνάρτηση συσχέτισης στο σημείο r και Q το διάνυσμα σκέδασης, $Q=4\pi \sin\theta/\lambda$ όπου 2θ η γωνία σκέδασης και λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X με $\lambda=1.54 \text{\AA}$. Σύμφωνα με το νόμο του Bragg:

$$d_{Bragg} = \frac{2\pi}{Q}$$

όπου d_{Bragg} είναι η αρμονική διάσταση. Στην κίτρινη μεμβράνη στο $Q=0,0397 \text{\AA}^{-1}$ υπάρχει ένα εξόγκωμα (bump) που επαναλαμβάνεται στο $Q=0.0813 \text{\AA}^{-1}$. Πέρα απ' αυτά τα Q τα στατιστικά λάθη των σημείων είναι σημαντικά. Το εξόγκωμα αντιστοιχεί σε $d_{Bragg}=158 \text{\AA}$ και επαναλαμβάνεται σε στα $d_{Bragg}=77 \text{\AA}$ (σχεδόν στο ήμισυ του πρώτου). Στη λευκή μεμβράνη εμφανίζεται μία ευρεία κορυφή στο $Q=0.0681 \text{\AA}^{-1}$ που αντιστοιχεί σε $d_{Bragg}=92 \text{\AA}$.

Στο ίδιο σημείο υπάρχει ένα απομεινάρι αυτής της κορυφής στην κίτρινη μεμβράνη. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι και οι δύο μεμβράνες προέρχονται από το ίδιο πρόδρομο υλικό το οποίο όμως έχει υποστεί διαφορετικές επεξεργασίες. Τα φάσματα των δύο μεμβρανών δίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχ.215-1 Καμπύλες σκέδασης σε ημι-λογαριθμική κλίμακα για την κίτρινη και την λευκή μεμβράνη (με αντίστοιχα σημεία).

Σε μεγάλα Q η Εξ.1 ανάγεται στον νόμο του Porod:

$$I(Q) = I_e(Q) \frac{2\pi\rho^2 A}{Q^4}$$

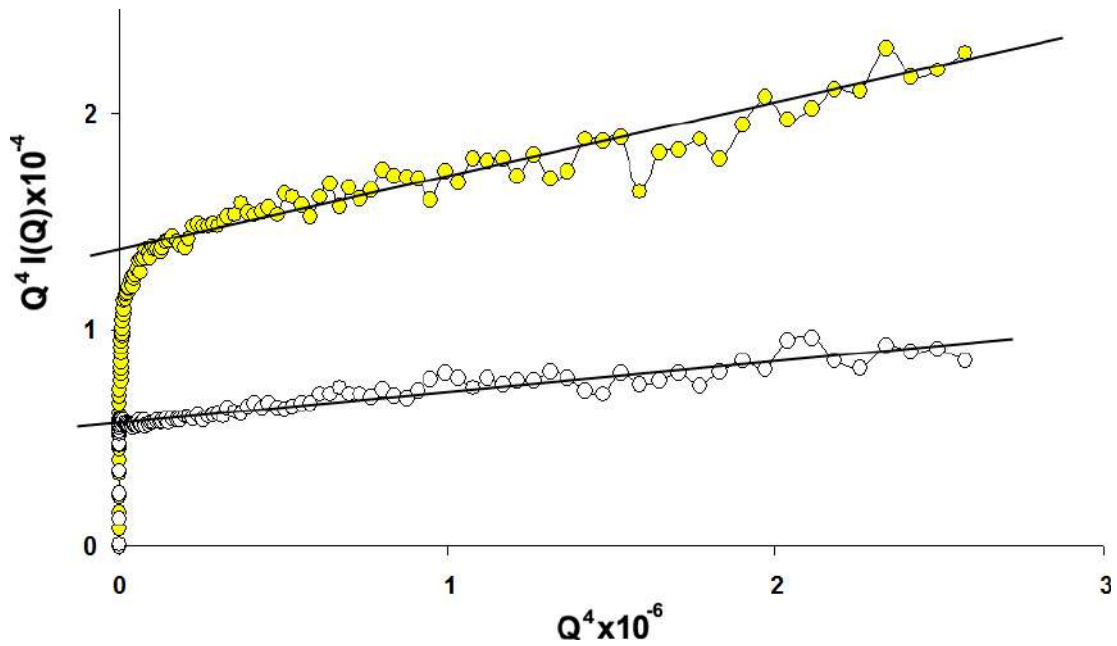
όπου η A η ειδική επιφάνεια ανά μονάδα όγκου του δείγματος. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή η $I(Q)$ φθίνει ακολουθώντας ένα νόμο δύναμης ίσο με -4. Στην περίπτωση όμως που η σκεδαζόμενη επιφάνεια έχει τραχύτητα η φθίνουσα δύναμη αποκλίνει το -4 ως ακολούθως:

$$I(Q) \propto Q^{D-6}$$

όπου D η μορφοκλασματική διάσταση της επιφανείας [8]. Συνεπώς, ένα διάγραμμα $\log I(Q)$ έναντι $\log Q$ θα έχει [κλίση]=D-6. Στην προκείμενη περίπτωση η κίτρινη μεμβράνη εμφανίζει $D_k=2.41$ και η λευκή $D_l=2.16$. Οι αποκλίσεις από τον νόμο του Porod μπορεί να είναι θετικές ή αρνητικές.

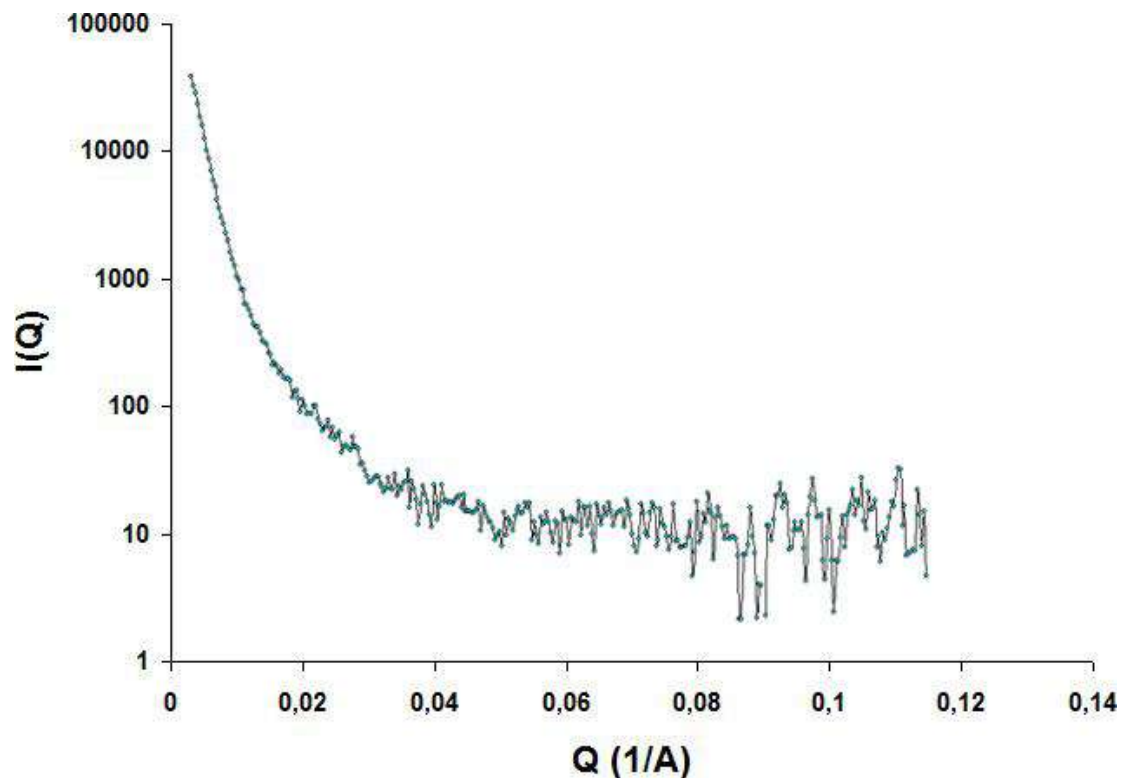
Σε ένα διφασικό σύστημα (πχ στερεό/πόροι) που τα όρια των φάσεων είναι σαφώς καθορισμένα αλλά με μικρο-διακυμάνσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε μία από τις δύο φάσεις, υπάρχει πρόσθετη σκέδαση και αυτό οδηγεί σε θετική απόκλιση από τον νόμο του Porod.

Στην προκείμενη περίπτωση η φάση των πόρων έχει $\rho=0$ συνεπώς μικρο-διακυμάνσεις υπάρχουν στο στερεό και προφανώς προκύπτουν από τον διασκορπισμό των τριφθοροπροπυλικό-σιλικοξάνιο (FPOSS) στη μήτρα του PIM-1. Η απόκλιση είναι εντονότερη στην κίτρινη απ' ότι στη λευκή μεμβράνη γεγονός που υποδεικνύει μικρότερη κρυσταλλικότητα της δεύτερης από την πρώτη.



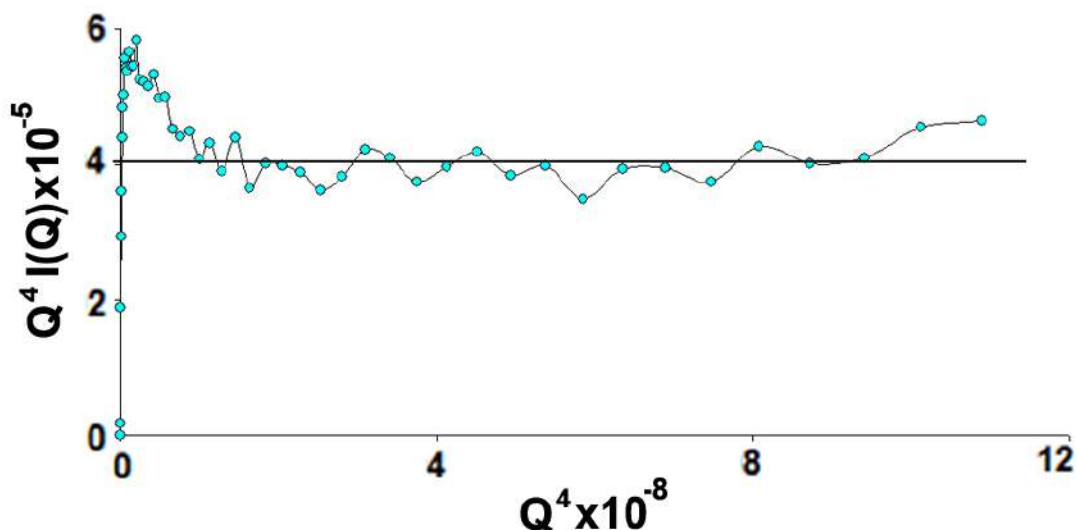
Σχ.215-2 Καμπύλες Porod για την κίτρινη και την λευκή μεμβράνη (με αντίστοιχα σημεία).

Καμπύλη σκέδασης ελήφθη και για τη μεμβράνη Aquarogin. Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει το αποτέλεσμα.



Σχ.215-3 Καμπύλη σκέδασης SAXS για τη μεμβράνη Aquarogin.

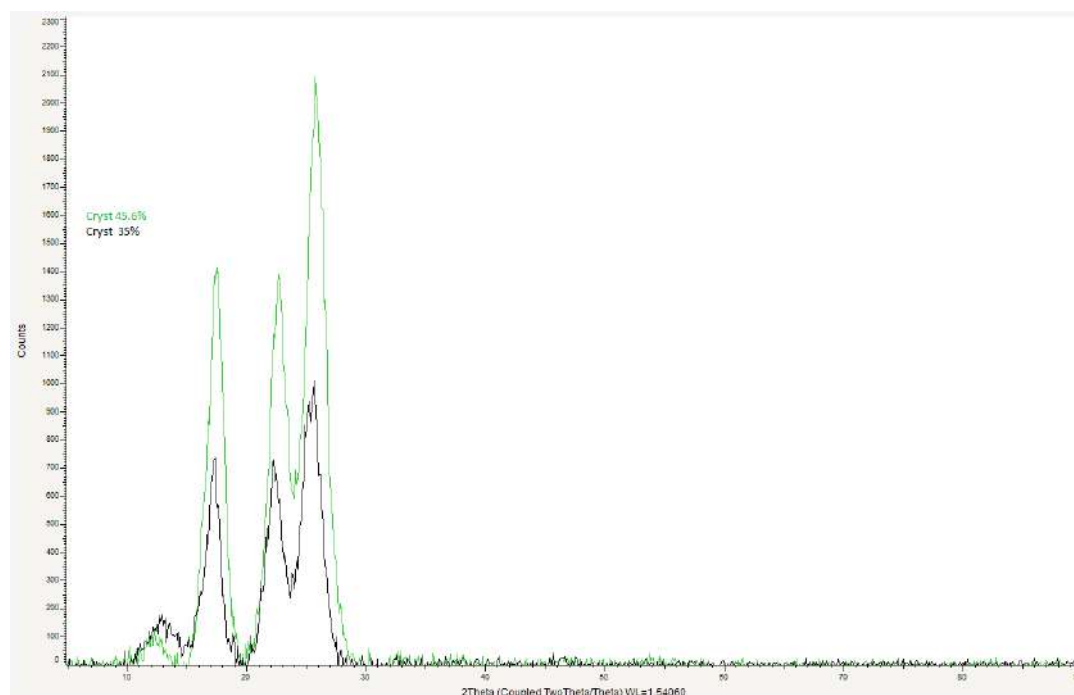
Η ανάλυση του αποτελέσματος δείχνει ότι η επιφάνεια της Aquarogin δεν έχει τραχύτητα, $D=2$. Ομοίως το διάγραμμα Porod δεν έχει απόκλιση από την κανονικότητα.



Σχ.215-4 Διάγραμμα Porod για τη μεμβράνη Aquaporin.

216 XRD

Συμπληρωματικά οι μεμβράνες εξετάστηκαν και με περίθλαση των ακτίνων-Χ. Προς το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το XRD D8 Focus του οίκου Bruker. Το φάσμα που ακολουθεί δείχνει το αποτέλεσμα.

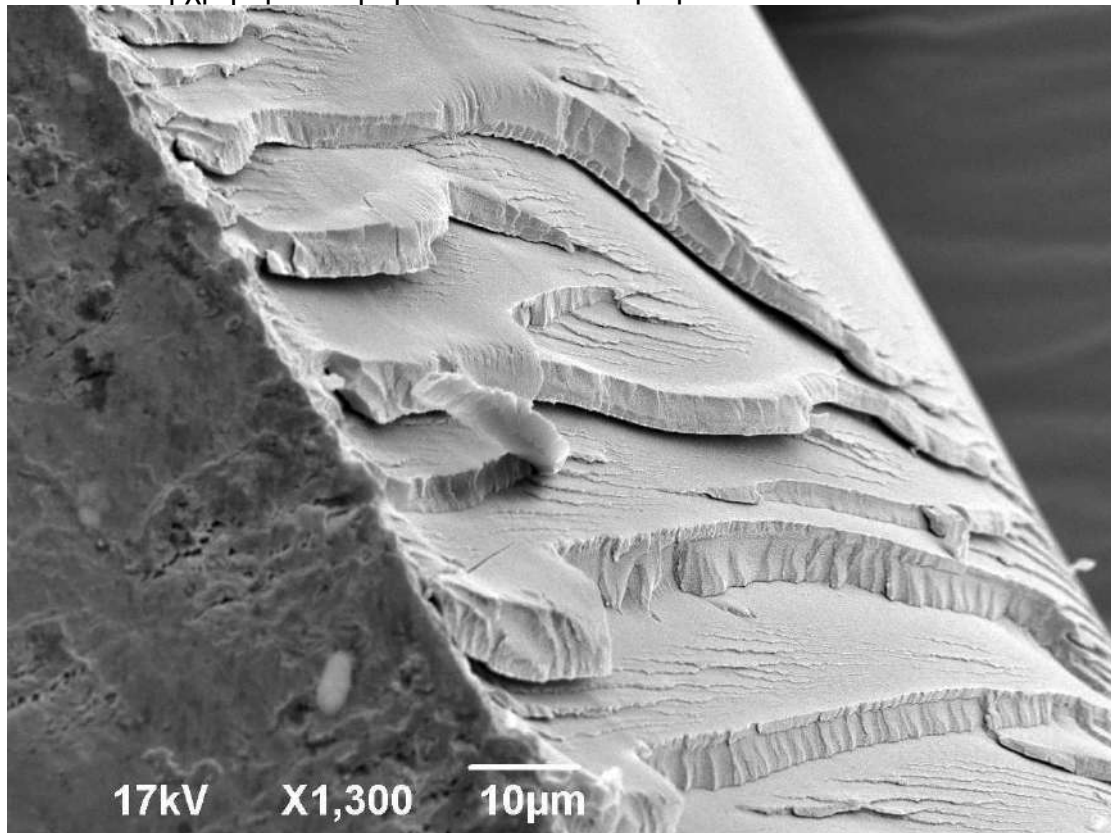


Σχ.216-1 Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ. Το μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στη λευκή μεμβράνη και το πράσινο στην κίτρινη μεμβράνη.

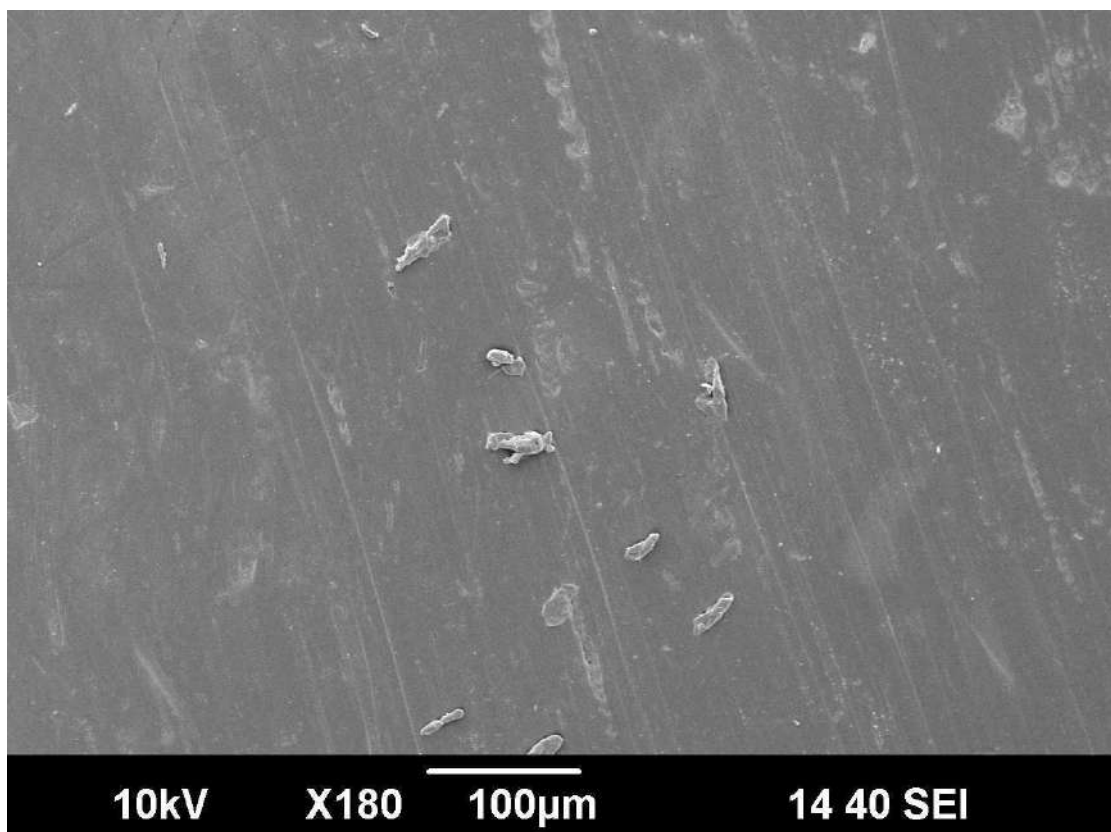
Και οι δύο μεμβράνες είναι άμορφες ωστόσο η κίτρινη μεμβράνη έχει υψηλότερη κρυσταλλικότητα 45.6% από τη λευκή 35%. Ανάλογο αποτέλεσμα προκύπτει και από τα φάσματα SAXS. Η διασπορά μεγαλύτερου ποσοστού κρυστάλλων FPOSS στην PIM-1 για αύξηση της υδροφοβικότητας είναι ο λόγος αυτής της διαφοράς.

217 Μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

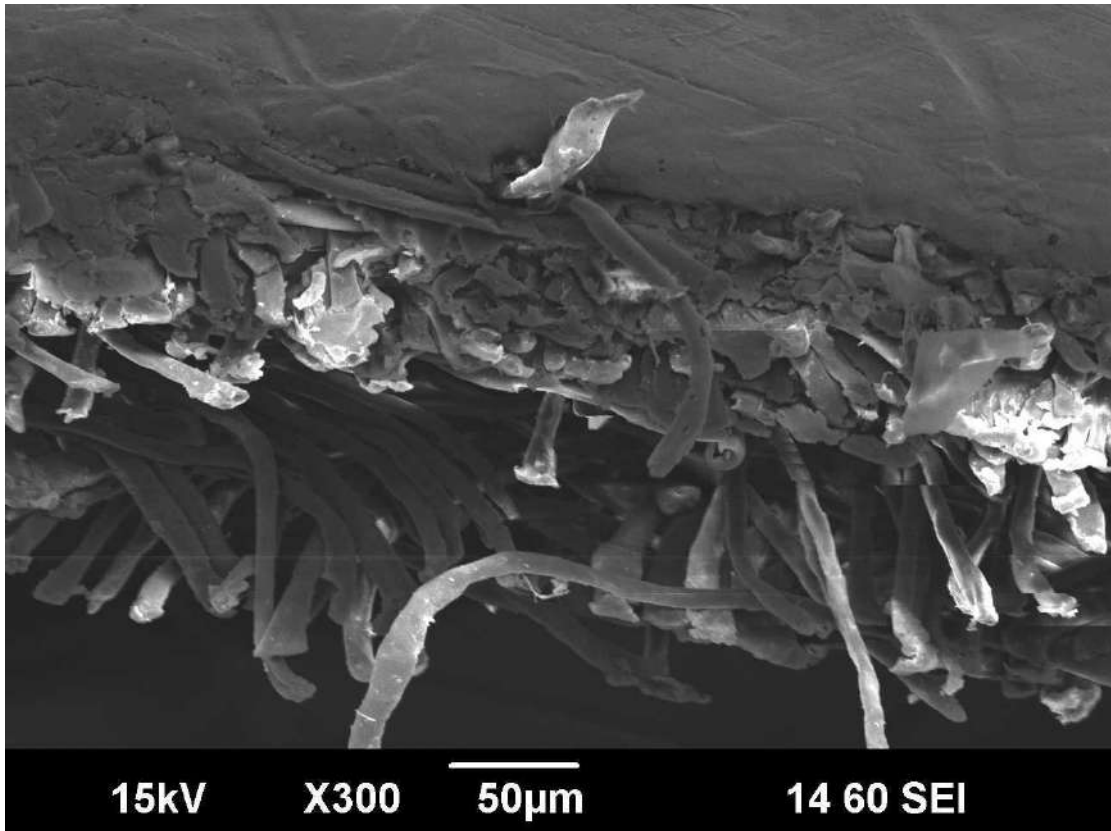
Οι μεμβράνες εξετάστηκαν με μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Προς αυτή την κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκε το JSM-6390 μικροσκόπιο του οίκου JEOL.



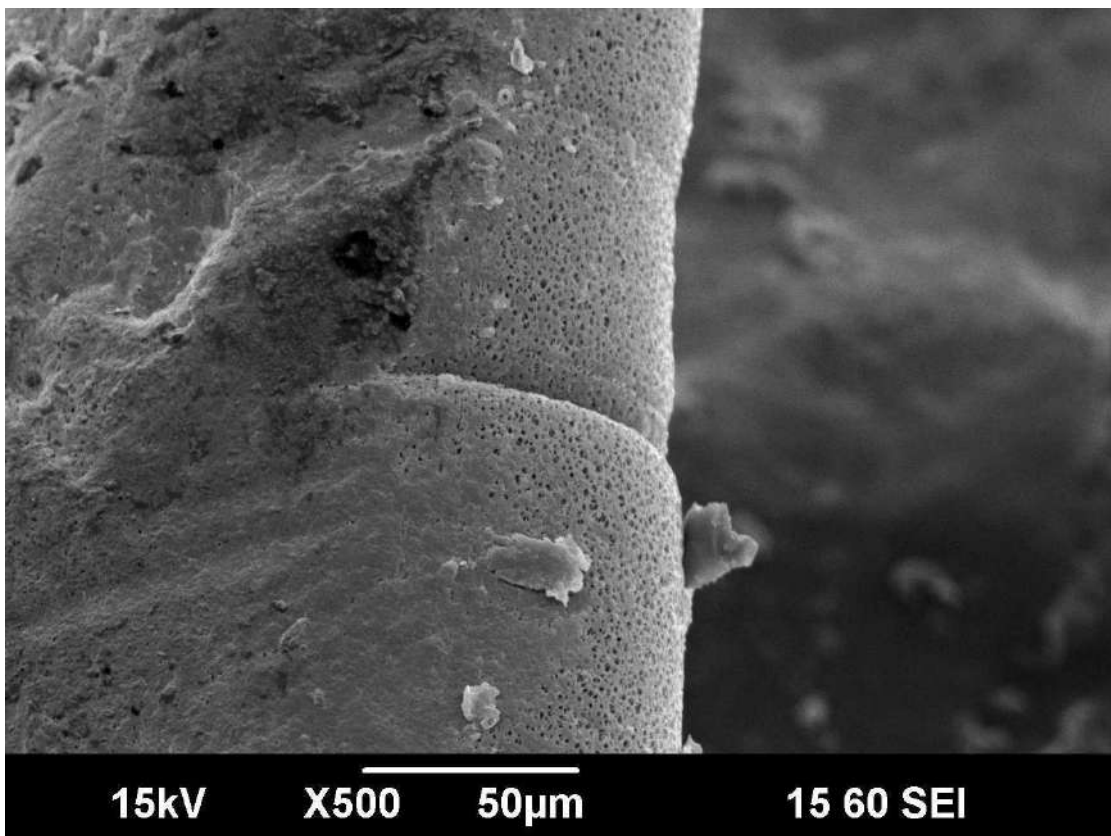
Σχ.217-1 PIM-1.



Σχ.217-2 Λευκή μεμβράνη.



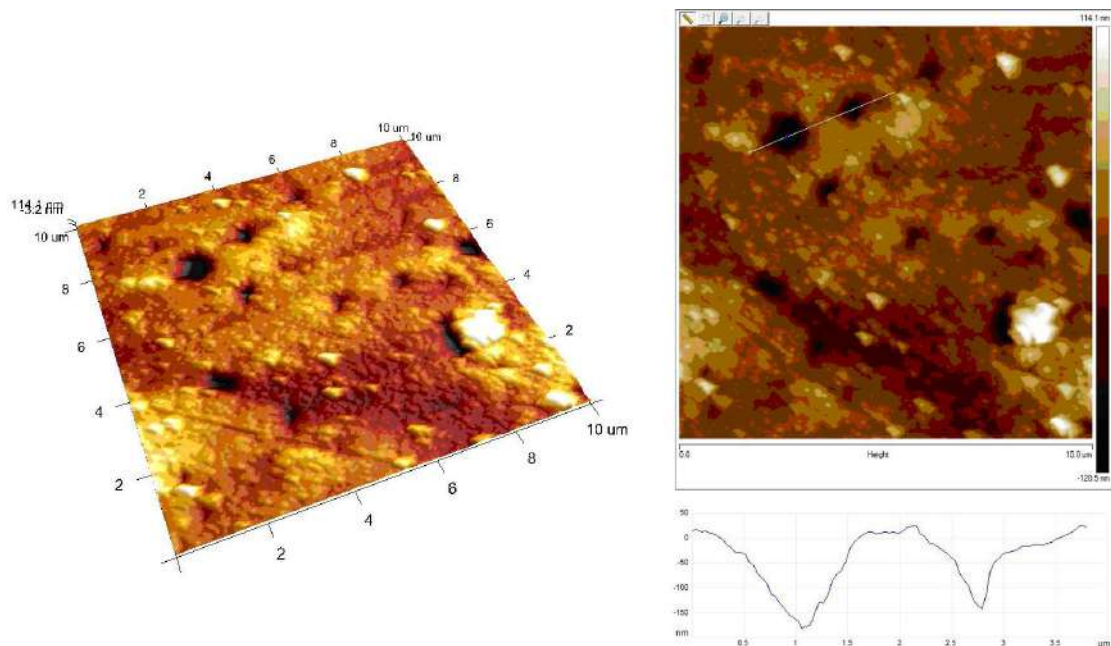
Σχ.217-3 Κίτρινη μεμβράνη



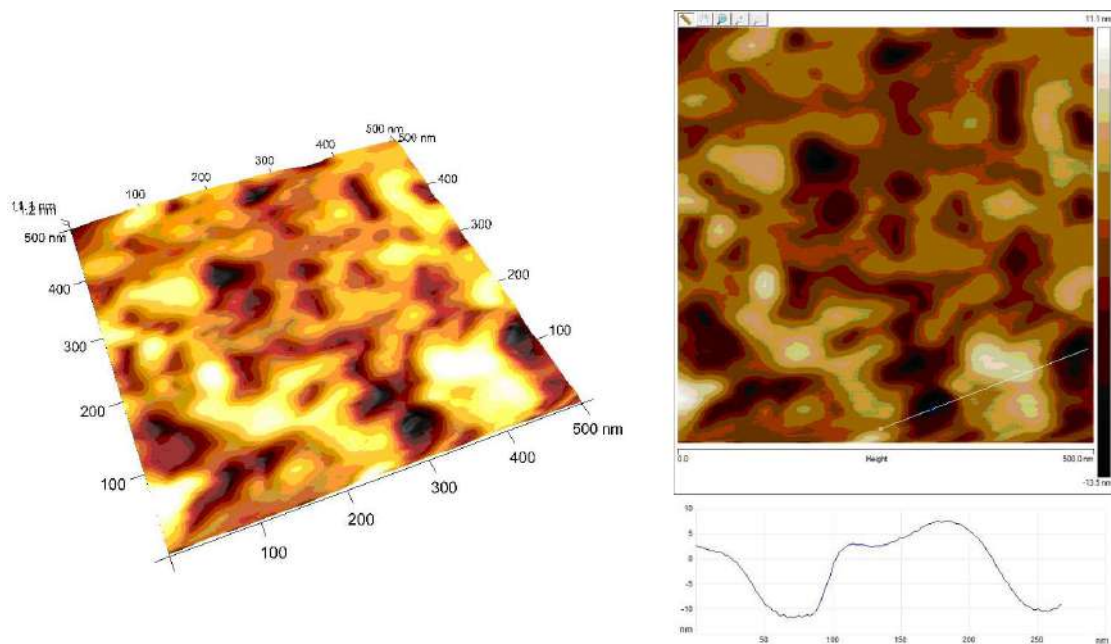
Σχ.217-4 Aquaporin.

218 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης

Η υφή της επιφάνειας των μεμβρανών εξετάστηκε με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης. Προς αυτή την κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκε το Innova AFM του οίκου Bruker. Οι παρακάτω εικόνες δείχνουν το αποτέλεσμα.



Σχ.218-1 Κίτρινη μεμβράνη.



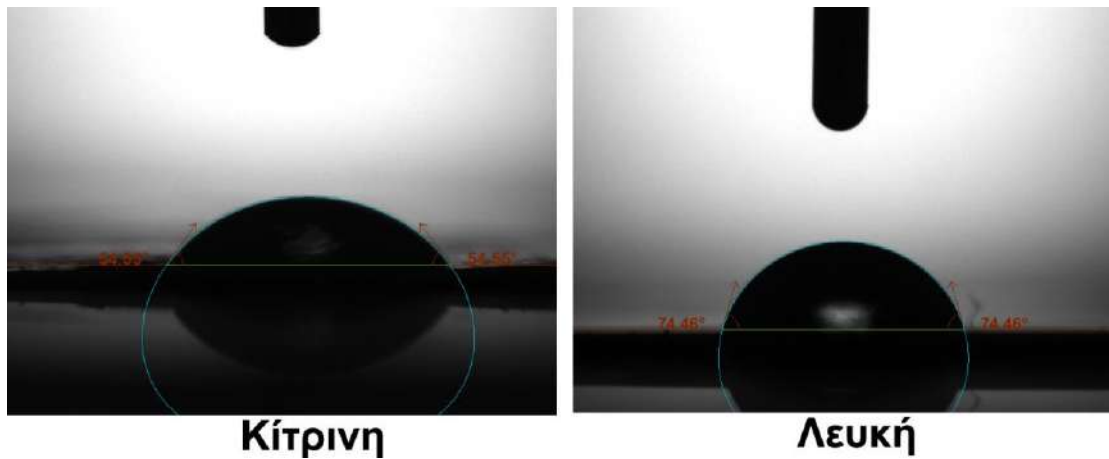
Σχ. 218-2 Λευκή μεμβράνη

Ένα εγγενές χαρακτηριστικό του AFM εξαιτίας της συνέλιξης του καθητήρα με την επιφάνεια του δείγματος είναι τα όρη να φαίνονται ευρύτερα και οπές στενότερες και συχνά λιγότερο βαθιές. Η αδυναμία αυτή φαίνεται στα διαγράμματα ύψους βάθους και για τις δύο μεμβράνες. Ωστόσο η υφή της επιφανείας τους διαφέρει σημαντικά. Η Κίτρινη μεμβράνη έχει προεξέχοντα

χαρακτηριστικά μέσου μεγέθους +17nm και σπές μεγέθους -10nm ενώ η Λευκή +8nm και -10nm.

219 Γωνία επαφής

Σε αυτή την ενότητα εξετάστηκε η γωνία επαφής μίας σταγόνας νερού που έχει ενσταλαχθεί στην επιφάνεια των μεμβρανών. Προς αυτή την κατεύθυνση χρησιμοποιήθηκε το KSV Theta Lite γωνιόμετρο. Το παρακάτω διάγραμμα δείχνει το αποτέλεσμα.

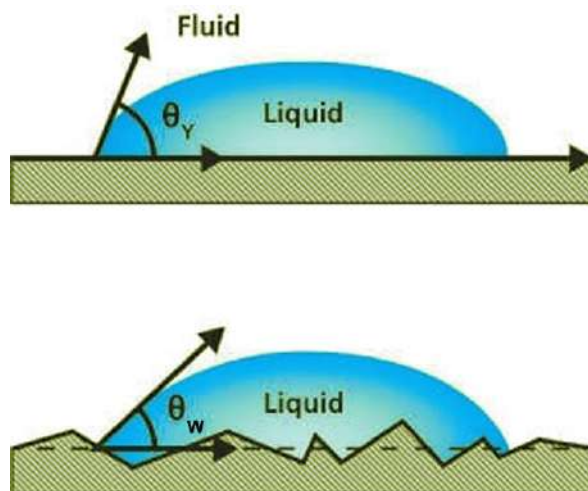


Σχ.219-1 Στιγμιότυπα γωνίας επαφής νερού με τις μεμβράνες. Κίτρινη 54.55°, Λευκή 74.46°.

Σύμφωνα με την εξίσωση του Young ισχύει ότι [9]:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta_Y$$

όπου γ_{sg} , γ_{sl} , γ_{lg} είναι οι επιφανειακές τάσεις στερεού/αερίου, στερεού/υγρού και υγρού/αερίου και θ_Y η γωνία επαφής Young. Η εξίσωση Young είναι κατάλληλη για ιδανικές επιφάνειες, δηλαδή χωρίς τραχύτητα. Ωστόσο οι περισσότερες επιφάνειες ακόμη και αυτές που φαίνονται λείες έχουν μικροσκοπική τραχύτητα που επηρεάζει τη γωνία επαφής.



Σχ.219-2 Γωνία επαφής και διαβροχή τραχείας επιφάνειας κατά Wenzel.

Η πρώτη τροποποίηση της εξίσωσης Young έγινε από τον Wenzel:

$$\cos \theta_W = f_r \cos \theta_Y$$

όπου f_r ο λόγος της πραγματικής επιφάνειας προς τη γεωμετρική, $f_r \geq 1$ και θ_W η γωνία Wenzel. Σημειώνεται ότι η εξίσωση Wenzel ερείδεται στην υπόθεση ότι το υγρό διεισδύει στις αυλακώσεις τραχύτητας.

Μία δεύτερη τροποποίηση έγινε από τους Cassie και Baxter όταν το υγρό δεν εισχωρεί στις αυλακώσεις. Αν η σχέση είναι υλικό-αέρας η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$\cos \theta_{CB} = \sigma_1 (\cos \theta_{CB} + 1) - 1$$

όπου η σ_1 εξαρτάται από την χημεία της επιφανείας και $1 - \sigma_1$ είναι το κλάσμα του αέρα στην επιφάνεια του υλικού με γωνία επαφής 180° και θ_{CB} η γωνία Cassie Baxter.

Στην προκείμενη περίπτωση η γωνία επαφής $\theta_k < \theta_\lambda < 90^\circ$. Με άλλα λόγια υπάρχει βαθμός διαβροχής των αυλακώσεων και η παρατηρούμενη διαφορά έχει να κάνει με την τραχύτητα της επιφανείας. Από τα πειράματα SAXS και AFM προκύπτει ότι η κίτρινη μεμβράνη έχει πιο τραχεία επιφάνεια από τη λευκή. Δεδομένου ότι και οι δύο μεμβράνες έχουν πρόδρομη ύλη το πολυμερές PIM-1, θα ηδύνατο να θεωρήσουμε ότι η θ_Y είναι η ίδια και άρα:

$$\left. \begin{array}{l} \cos \theta_{W, \kappa} = f_{r, \kappa} \cos \theta_Y \\ \cos \theta_{W, \lambda} = f_{r, \lambda} \cos \theta_Y \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\cos \theta_{W, \kappa}}{\cos \theta_{W, \lambda}} = \frac{f_{r, \kappa}}{f_{r, \lambda}} = \frac{\cos 54.55}{\cos 74.46} = 2.165$$

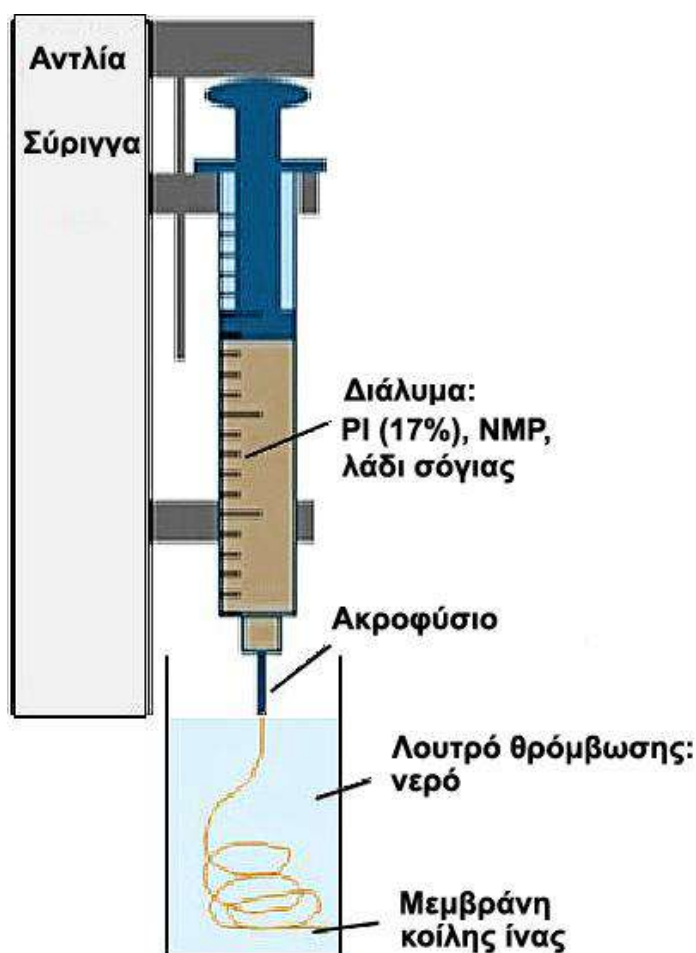
Θεωρώντας 1-D τραχύτητα προκύπτει από το AFM ότι ο λόγος των προεξοχόντων χαρακτηριστικών κίτρινης/λευκή μεμβράνη είναι της ίδιας περίπτωσης τάξεως: $17/8=2.125$.

Task 2.2 The effect of spinning conditions: such as air gap, polymer concentration in extruded solution, take up velocity, etc. in structural and permeation properties of polymeric hollow fiber membranes will be studied. In addition, the effect of pyrolysis environment (heat flow rate, inert gases or vacuum, final pyrolysis temperature) on the microporous structure will be also evaluated.

Παραδοτέο: D2.2. Report on the effect of synthesis conditions

221 Συνθήκες σύνθεσης μεμβρανών κοίλης ίνας

Μεμβράνες κοίλης ίνας παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία βασισμένη στον μηχανισμό αναστροφής φάσεων [10]. Η διαδικασία αυτή συγκριτικά με τις άλλες είναι μια απλουστευμένη μέθοδος χωρίς να απαιτεί σε μεγάλο βαθμό χώρο και εξαρτήματα. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ένα μόνο διάλυμα χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών. Το διάλυμα αποτελείται από τρία συστατικά: α) το πολυμερές, β) το διαλύτη του πολυμερούς και γ) το λάδι. Η νηματοποίηση πραγματοποιείται από την κάθετη και απευθείας εκβολή του διαλύματος σε λουτρό θρόμβωσης νερού μέσω μιας αντλίας-σύριγγας και του ακροφύσιου.



Σχ.221-1 Λουτρό θρόμβωσης για παραγωγή μεμβρανών κοίλης ίνας.

Στο λουτρό θρόμβωσης επιτελείται η αναστροφή φάσεων και η δημιουργία πορώδους μεμβράνης κοίλης ίνας. Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε με

επιτυχία η παρασκευή μεμβρανών κοίλης ίνας PI (polyimide) και PI με CNTs (νανοσωλήνες άνθρακα). Στην πρώτη περίπτωση, το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα μείγμα από το πολυμερές PI (Matrimid), το διαλύτη NMP και το λάδι σόγιας. Στα 10ml PI/NMP (1/5) προστέθηκαν 2ml λαδιού, δηλαδή με αναλογία 5:1. Η τελική αναλογία διαλύματος PI-NMP-SoyOil ήταν περίπου 1:4:1. Στη δεύτερη περίπτωση, η παρασκευή μεμβρανών έγινε με το ίδιο διάλυμα PI μόνο που προστέθηκαν 2g CNTs στα 12ml διαλύματος. Και στις δύο περιπτώσεις η ροή εκβολής ήταν σταθερή στα 50ml/h και η άκρη του ακροφύσιου ήταν βυθισμένη στο λουτρό νερού στα 2cm από την επιφάνεια.

222 Συνθήκες σύνθεσης μεμβρανών γραφενίου

Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε πυρολυτικός γραφίτης ως κάθοδος και ανοξειδωτος χάλυβας ως άνοδος. Τα ιοντικά υγρά (IY) που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρολύτες είναι τα εξής:

1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium.

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [DMIM][Tf2N].

1-methyl- 3-octylimidazolium tricyanomethanide [OMIM][TCM].

1-ethyl- 3-methylimidazolium diethylphosphate [EMIM][DEPO4].

N-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [Bpy][Tf2N].

1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [EMIM][AcO].

Επίσης, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα H_3PO_4 (stage1)- Na_2SO_4 (stage2) σε μια προσπάθεια για σχηματισμό στο 1ο στάδιο παρεμβαλλόμενου γραφίτη (intercalated graphite) με το φωσφορικό οξύ (στάδιο-1 GIC, graphite intercalated compound) και για απολέπιση (exfoliation) του γραφίτη με Na_2SO_4 0.1M στο στάδιο-2. Ορισμένα ιοντικά υγρά δοκιμάστηκαν μαζί με διάλυμα PEI/H₂O 50wt%. Επίσης, έγινε και πείραμα μόνο με διάλυμα PEI/H₂O.

Ηλεκτρολύτης	Τάση	Ένταση	Χρόνος	Παρατηρήσεις
[DMIM][Tf2N]	5V	10mA	10min	Σημαντική παραγωγή γραφενίων
	10V	10mA	1hour	
[DMIM][Tf2N] + PEI/H ₂ O	5V	10mA	10min	Σημαντική παραγωγή γραφενίων
	10V	10mA	1hour	
[OMIM][TCM]	5V	10mA	10min	Πολύ μικρή παραγωγή γραφενίων
	10V	10mA	4hours	
[Bpy][Tf2N] + PEI/H ₂ O	5V	10mA	10min	Καθόλου παραγωγή γραφενίων
	10V	10mA	1hour	
[EMIM][AcO]	4V	20mA	10min	Έντονος αφρισμός στα δύο ηλεκτρόδια όταν η τάση υπερέβαινε τα 5 V. Το ρεύμα ανέβηκε στα 40mA όταν η τάση έγινε 5V. Σημαντική παραγωγή γραφενίων.
	5V	40mA	1hour	

[EMIM][AcO] + [Bpy][Tf2N]	5V	20mA	10min	Πολύ μικρός αφρισμός στα δύο ηλεκτρόδια σε τάση 5V. Περιορισμένος αφρισμός σε τάση 8V. Μικρός αφρισμός στα 10V. Το μίγμα είχε χαμηλή απόδοση παραγωγής γραφενίων.	
	8V	30mA	1hour		
	10V	30mA	4hours		
H3PO4 (1ο στάδιο)	2.2 V	20mA	20min	Καθόλου αφρισμός στα δύο ηλεκτρόδια σε τάση 5V. Έντονος αφρισμός σε τάση 8V. Αρκετά έντονος αφρισμός σε μεγαλύτερες τάσεις. Διάβρωση του ανοξειδωτού χάλυβα και ηλεκτρο-εναπόθεση σιδήρου με μορφή σκουριάς στο ηλεκτρόδιο του γραφίτη. Σχηματισμός και καταβύθιση σκουριάς στο διάλυμα Na ₂ SO ₄ .	
Na2SO4 (2ο στάδιο)	5V	50mA	2hours		
PEI/H2O	5V	10mA	10min	Καθόλου παραγωγή γραφενίων	
	10V	10mA	1hour		
[EMIM][DEPO4]	5V	10mA	10min	Σημαντική παραγωγή γραφενίων	
	10V	10mA	1hour		
[EMIM][DEPO4]	+	5V	10mA	10min	Σημαντική παραγωγή γραφενίων
PEI/H2O		10V	10mA	1hour	

Τα ιοντικά υγρά [DMIM][Tf2N], [EMIM][AcO] και [EMIM][DEPO4] είχαν μακράν την καλύτερη απόδοση σε παραγωγή γραφενίων, με το τελευταίο ΙΥ να έχει την υψηλότερη απόδοση. Τα συστήματα [DMIM][Tf2N]+PEI/H₂O και [EMIM][DEPO4]+PEI/H₂O είχαν εξίσου υψηλή απόδοση σε παραγωγή γραφενίων.

Το ΙΥ [EMIM][AcO] είναι ηλεκτροχημικά δραστικό και μπορεί να διαβρώσει σημαντικά τον ανοξειδωτο χάλυβα (ηλεκτροδιάλυση της ανόδου) σε τάσεις αρκετά μεγαλύτερες από 5V. Χρειάζεται ηλεκτρόδιο πλατίνας για άνοδο, όσον αφορά αυτό το ΙΥ. Σε κάποια Υ είχαμε αλλαγή του χρώματος από κίτρινο σε κοκκινωπό κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.

Γενικά χρειάζεται Pt για άνοδο ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες εντάσεις ρεύματος, που για τα περισσότερα ΙΥ που δοκιμάστηκαν δεν μπορούν αν ανέβουν πάνω από 10mA σε τάση 10V. Επίσης, το πείραμα με H₃PO₄ (στάδιο-1) και Na₂SO₄ (στάδιο-2) χρειάζεται οπωσδήποτε πλατίνα για άνοδο.

223 Συνθήκες σύνθεσης μεμβρανών CNT

Οι μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα (CNT) μπορούν να επιτρέψουν μεγάλες ροές νερού, όπως υποδεικνύεται από πρόσφατα μοριακά δυναμικά μοντέλα που προβλέπουν ότι η ταχύτητα διάχυσης μικρών μορίων μέσω των μεμβρανών CNT είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι στους ζεόλιθους ή σε οποιοδήποτε άλλο νανοπορώδες υλικό με συγκρίσιμο μέγεθος πόρου.

Παράλληλες συστοιχίες νανοσωλήνων (ACNTS) παρήχθησαν με ανοδιωμένη αλουμίνα με νανοπόρους 20nm, χρησιμοποιώντας δύο εσωτερικές διαμέτρους 8 και 5nm. Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων ACNTS έγινε με τη χρήση RAMAN και SEM. Για την μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα, εφαρμόστηκε εναλλάξ κύκλος εναπόθεσης ACNTs με CVD και κύκλος αφαίρεσης του άμορφου άνθρακα με οξείδωση χρησιμοποιώντας CO₂.

Επιπροσθέτως έγινε ανάπτυξη SWNT (single wall) μέσα στους νανοπόρους των κεραμικών μεμβρανών TiO₂ με μέγεθος πόρων 0,9nm. Ωστόσο παρουσιάστηκαν προβλήματα στεγανοποίησης και κατασκευάστηκε νέο σύστημα με φλάντζες γραφίτη για να συνεχισθεί η παραγωγή μεμβρανών SWNT.

224 Συνθήκες σύνθεσης μεμβρανών απόσταξης με CVD και ALD

Η εναπόθεση χημικών ατμών (CVD) και η εναπόθεση ατομικού στρώματος (ALD) χρησιμοποιήθηκαν ανεξάρτητα για να προσαρμόσουν το μέγεθος των νανοπόρων με ακρίβεια ~0.002 και έτσι να παραχθούν μεμβράνες απόσταξης (MD) υψηλής εκλεκτικότητας στο νερό. Το He χρησιμοποιήθηκε ως μόριο ανιχνευτής για την παρακολούθηση της εξέλιξης του μεγέθους των νανοπόρων διότι έχει κινητική διάμετρο (0.26nm) σχεδόν ίση με την κινητική διάμετρο του μορίου του νερού (0.265nm).

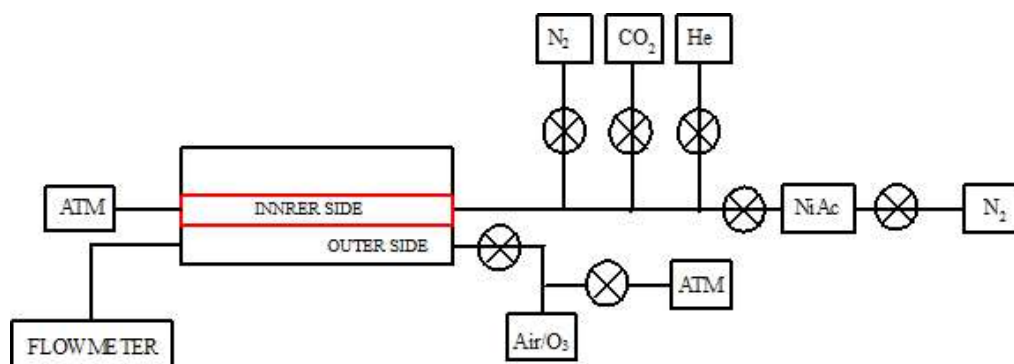
Εναπόθεση χημικών ατμών (CVD) σε σωληνοειδή κεραμική μεμβράνη με χρήση οξικού νικελίου

Στόχος αυτής της μελέτης είναι η τροποποίηση κεραμικών σωληνοειδών μεμβρανών με CVD τετραένυδρου οξικού νικελίου (NiAc) και ξηρού αέρα. Το τετραένυδρο οξικό νικέλιο μπορεί να μετατραπεί σε οξείδιο του νικελίου σε ένα εύρος θερμοκρασιών 250-350°C. Η αποσύνθεση συντελείται σε δύο στάδια. Πρώτα η αφυδάτωση του τετραένυδρου οξικού νικελίου στους 95-150°C και ακολούθως ο σχηματισμός οξειδίου του νικελίου στους 300-350°C με τη χρήση όζοντος ως οξειδωτικού παράγοντα.

Πειραματική διάταξη

Σε όλες τις περιπτώσεις, ένα ρεύμα ατμών N₂/NiAc εισάγεται από την εσωτερική πλευρά της νανοδιήθησης και ένα ρεύμα αέρα/O₃ από την εξωτερική. Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρείται στους 300°C.

Στο πρώτο βήμα κάθε κύκλου CVD, το ρεύμα N₂ κατευθύνθηκε σε έναν θερμοστατούμενο bubbler που περιέχει το υδατικό διάλυμα NiAc σε θερμοκρασία 80°C. Το ρεύμα N₂/NiAc εισήχθη στην εσωτερική πλευρά της μεμβράνης, ενώ η πλευρά στήριξης σαρώθηκε με ξηρό αέρα. Στο δεύτερο βήμα το N₂ σαρώθηκε από την πλευρά της νανοδιήθησης για να αφαιρέσει τυχόν ίχνη NiAc, ενώ η πλευρά στήριξης συνέχιζε να σαρώνεται με ξηρό αέρα. Μετά από κάθε κύκλο CVD, πραγματοποιήθηκαν μεμονωμένες μετρήσεις διαπερατότητας αερίου με N₂, He και CO₂.



Σχ.224-1 Πειραματική διάταξη CVD.

Οι πρόδρομες ροές καθώς και οι χρόνοι που έλαβε χώρα κάθε βήμα αποτυπώνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 224-1: Πειραματικά βήματα

CVD CYCLE NiAc Bubbler temperature 80°C			
Step	Membrane side	Substrate	Flow (mL/min)
NiAc flow	Feed	N ₂ /NiAc	40
	Permeate	Dry air	250
Purge	Feed	N ₂	40
	Permeate	Dry air	250

Πίνακας 224-2: Χρονική διάρκεια πειραματικών βημάτων

Step	Number of CVD cycles				
	1	2	3	4	5
NiAc flow	2 hrs.	46 hrs.	16 hrs.	22 hrs.	14 hrs.
Purge	45min	45min	45min	45min	45min

Αποτελέσματα

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μέτρησης του αδιέξοδου και με $\Delta P=500\text{mbar}$ μεταξύ των πλευρών συγκράτησης και διείσδυσης της μεμβράνης μετρήθηκαν στο τέλος κάθε κύκλου οι ροές των N₂, He, SF₆ και CO₂.

Πίνακας 224-3: Ροές του διαπερνώντος αερίου σε κάθε κύκλο

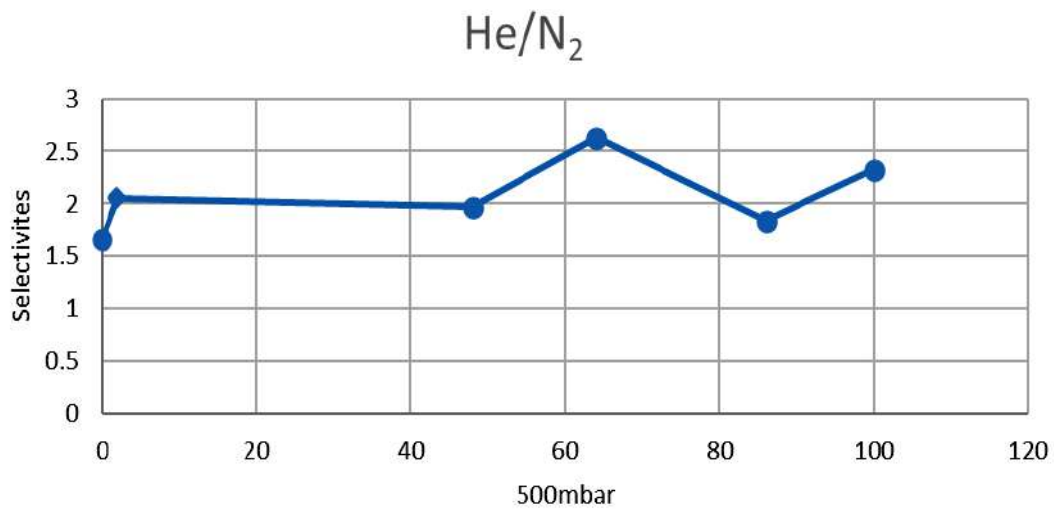
Cycle number	Total CVD time	N ₂ flow (ml/min)	He flow (ml/min)	CO ₂ flow (mL/min)
0	0	34.10	56.61	29.61
1	2	16.61	34.04	14.66
2	48	10.01	19.69	6.09
3	64	7.34	19.28	8.14
4	86	9.89	18.15	8.46
5	100	8.39	19.48	7.29

Χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις ροής του ως άνω πίνακα υπολογίστηκαν οι παρακάτω εκλεκτικότητες.

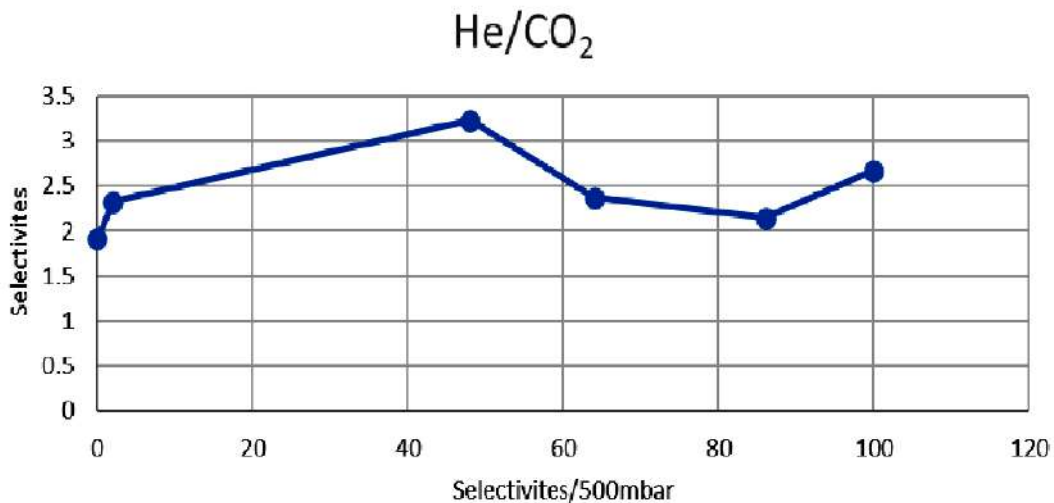
Πίνακας 224-4: Εκλεκτικότητες He/N₂ & He/CO₂ μετά από 100h CVD.

Cycle number	Total time CVD	He/N ₂ selectivity	He/CO ₂ selectivity
0	0	1.66	1.91
1	2	2.05	2.32
2	48	1.97	3.23
3	64	2.63	2.37
4	86	1.84	2.15
5	100	2.32	2.65

Τα αποτελέσματα εκλεκτικότητας He/N₂ και He/CO₂ για τα πειράματα CVD παρουσιάζονται επίσης και στα σχήματα που ακολουθούν.



Σχ.224-2 Εκλεκτικότητα He/N₂



Σχ.224-3 Εκλεκτικότητα He/CO₂

Εναπόθεση ατομικής στιβάδας σε σωληνοειδή κεραμική μεμβράνη χρησιμοποιώντας ακετυλακετόνη και όζον

Στόχος αυτής της μελέτης είναι η τροποποίηση κεραμικών σωληνοειδών μεμβρανών με ALD μεταξύ σκόνης ακετυλακετόνης και όζοντος ως πρόδρομων ουσιών. Το $\text{Cu}(\text{acac})_2$ σε αέρια φάση μπορεί να μετατραπεί σε CuO σε θερμοκρασιακό εύρος $200\text{-}300^\circ\text{C}$. Η εξάχνωση $\text{Cu}(\text{acac})_2$ λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 130°C .

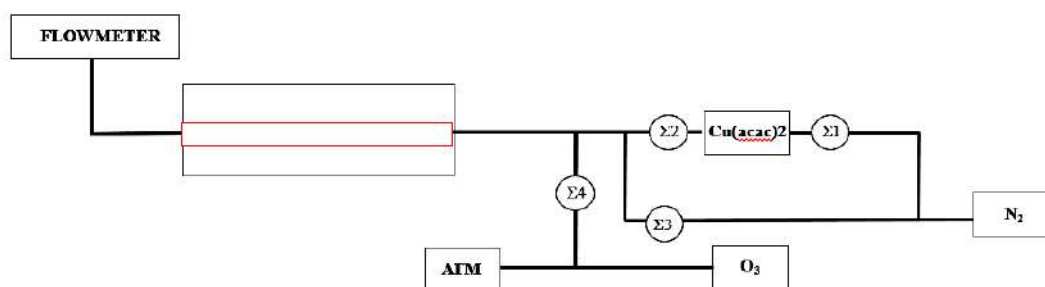
Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διαδικασία της εναπόθεσης ατομικού στρώματος περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα:

Πίνακας 224-5: Πειραματικά βήματα

ALD CYCLE				
Cu(acac) ₂ Bubbler temperature 135°C				
O ₃ concentration: 15mg/L				
Step	Membrane side	Substrate	Flow (mL/min)	Duration (s)
Cu(acac) ₂ flow	Feed	N ₂ /NiAc	30	20
N ₂ Purge	Feed	N ₂	30	5
O ₃ flow	Feed	O ₃	30	20
N ₂ Purge	Feed	N ₂	30	5

Τα πειραματικά βήματα επαναλήφθηκαν για 65 κύκλους χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.

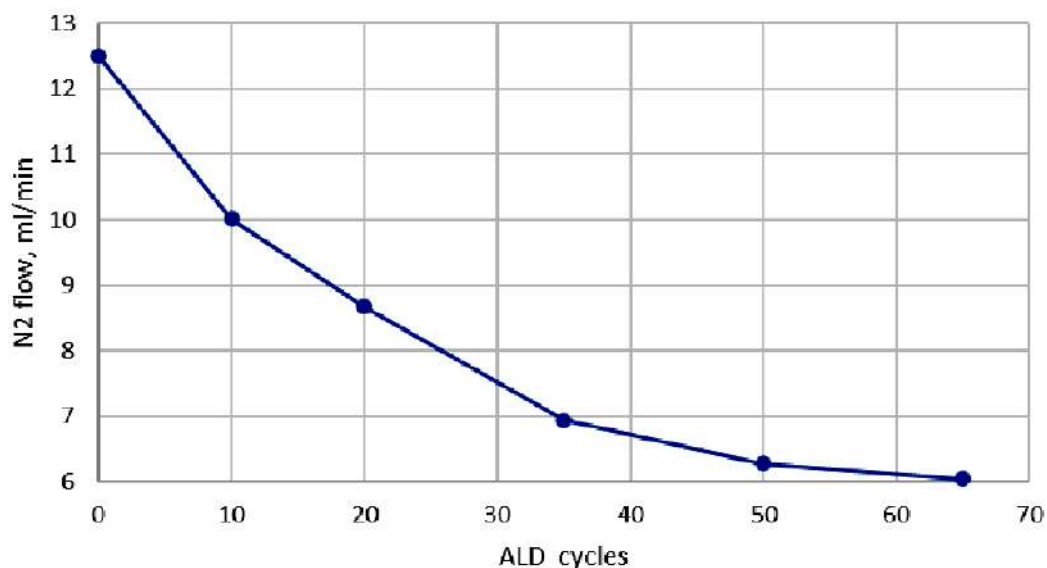


Σχ.224-4 Πειραματική διάταξη ALD

Αποτελέσματα

Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μέτρησης του αδιέξοδου τρόπου λειτουργίας και με $\Delta P=500\text{mbar}$ μεταξύ των πλευρών συγκράτησης και διείσδυσης της μεμβράνης, οι ροές του N_2 μετρήθηκαν μετά από συγκεκριμένο αριθμό πειραματικών βημάτων. Οι μετρούμενες ροές απεικονίζονται επίσης στο παρακάτω σχήμα.

N₂ flow - ALD cycles



Σχ.224-5 Ροές N₂ μετά από ALD κύκλους.

Πίνακας 224-6: Ροές του διαπερνώντος αερίου σε κάθε κύκλο

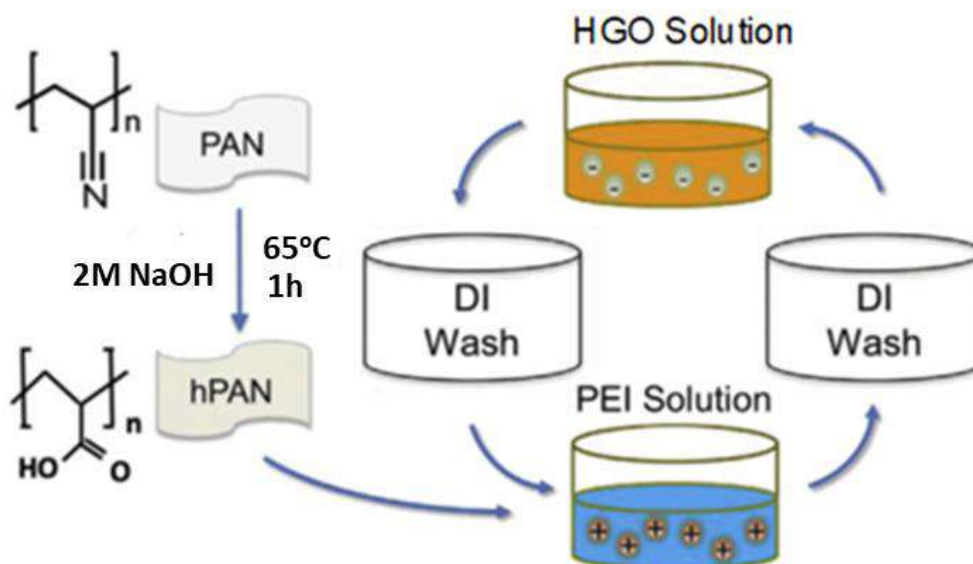
Cycle number	N ₂ flow (mL/min)
0	12.50
10	10.01
20	8.67
35	6.93
50	6.27
65	6.04

Οι τεχνικές CVD και ALD έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή νέων μεμβρανών MD με υψηλή επιλεκτικότητα νερού, κατάλληλες για υψηλές θερμοκρασίες. Η ECOTECH θα συνεχίσει να βελτιώνει περαιτέρω την προσαρμογή των μεμβρανών σε νανοπόρους συνδυάζοντας τις τεχνικές CVD και ALD για την ενίσχυση της επιλεκτικότητας του νερού.

Μεμβράνες LbL (HWPL) υψηλής διαπερατότητας σε νερό
Στόχος αυτής της μελέτης είναι να τροποποιήσει τις μεμβράνες αφενός πολυακρυλονιτριλίου (PAN,) επίπεδες και κοίλες ίνες, με εναπόθεση προσανατολισμένων PEI (πολυαιθυλενιμίνη) και λειτουργικών οξειδίων του γραφενίου PEI-GOs και αφετέρου προσανατολισμένων PEI με λειτουργικές CNT (PEI/CNTs) για την ενίσχυση της απόρριψης πολυσθενών αλάτων στην αφαλάτωση με νανοδιήθηση υφάλμυρου νερού.

Εναπόθεση LbL

Η PEI ως θετικά φορτισμένος πολύ-ηλεκτρολύτης με υψηλή πυκνότητα φορτίου, χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των αρνητικά φορτισμένων νανοφύλλων GO στη σύνδεση LbL των μεμβρανών πολλαπλών στρώσεων GO-πολυηλεκτρολύτη (GPM). Η διαδικασία για τη σύνδεση LbL μιας μεμβράνης GPM απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχ.224-6 Σχηματική απεικόνιση της LbL σύνδεσης σε μεμβράνες GPM.

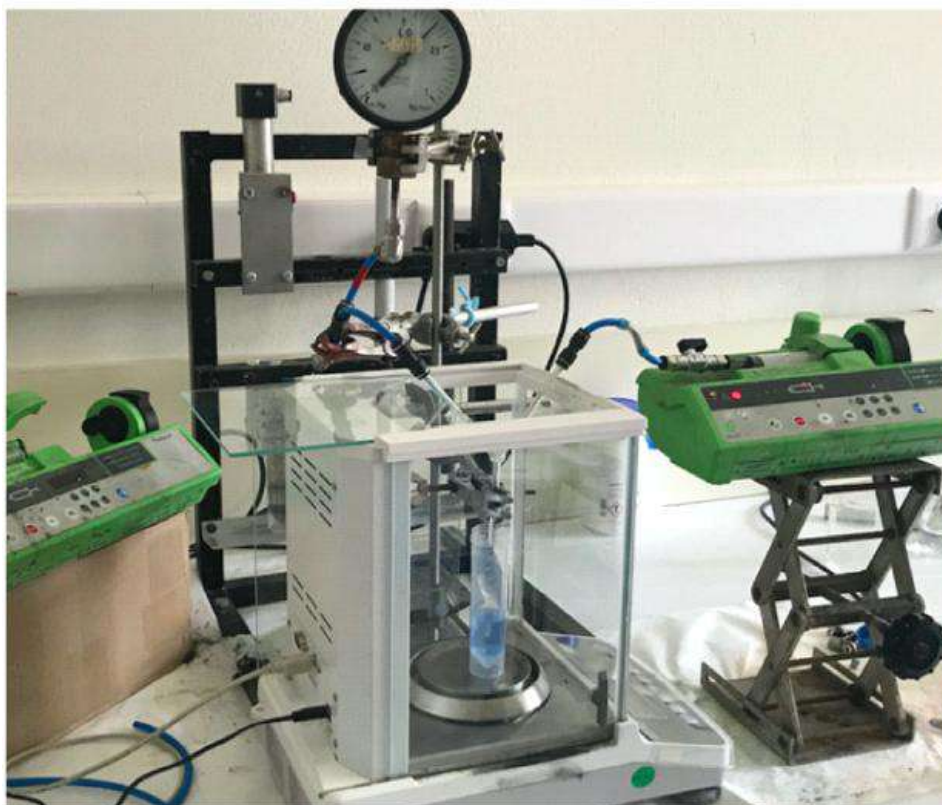
Μετά την υδρόλυση, το αρνητικά φορτισμένο υπόστρωμα μεμβράνης hPAN εμποτίζεται σε διάλυμα PEI για 30 λεπτά, επιτρέποντας έτσι την εναπόθεση του PEI, ακολουθούμενο από σχολαστικό ξέπλυμα του υποστρώματος με απιονισμένο νερό (DIW) για να αφαιρεθεί το τυχόν χαλαρά δεσμευμένο PEI από την επιφάνεια της μεμβράνης. Η μεμβράνη στη συνέχεια εμποτίζεται σε διάλυμα GO για άλλα 30 λεπτά και ακολούθως ξεπλένεται και πάλι με DIW. Κατ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ένα διπλό στρώμα (DL) GO-PEI.

Ο παραπάνω κύκλος εναπόθεσης επαναλαμβάνεται αρκετές φορές προκειμένου να παρασκευαστεί μία μεμβράνη GPM με τον επιθυμητό αριθμό διπλών στρωμάτων.

Απόρριψη άλατος

Η εναπόθεση LbL διεξάγεται με τη χρήση σύριγγας. Η επεξεργασμένη επιφάνεια της μεμβράνης είναι 0.001m^2 .

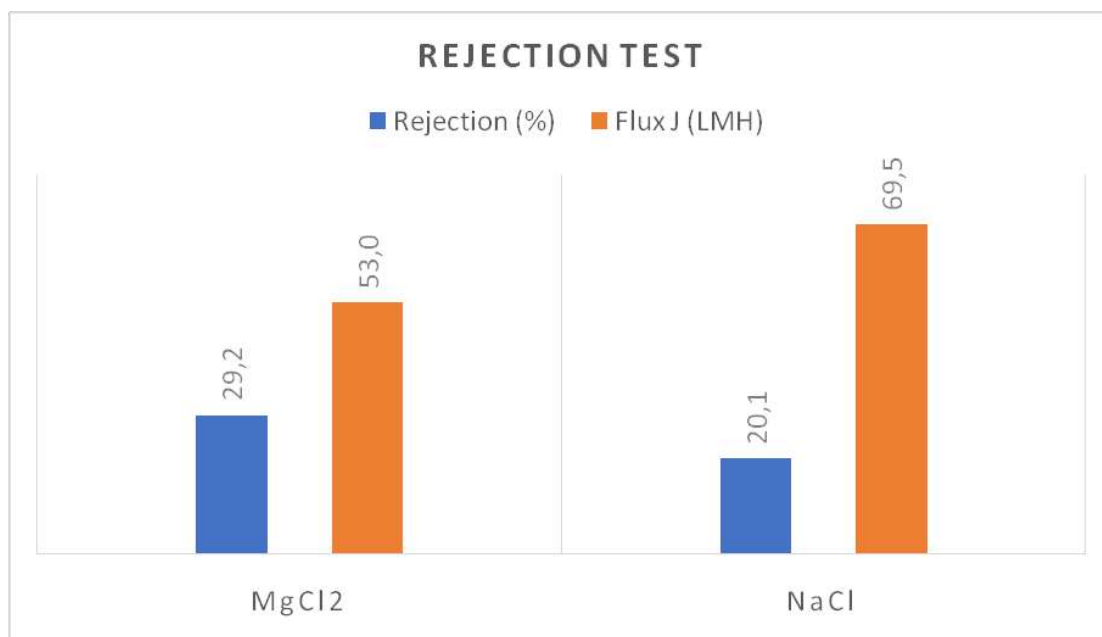
Παρασκευάστηκαν διασπορές οξειδίου του γραφενίου (GO) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, το αρχικό (pristine) γραφένιο ή τα φύλλα γραφενίου που έχουν μετατραπεί χημικά είναι επιρρεπή στο να επανατοποθετηθούν μεταξύ τους μέσω αλληλεπιδράσεων π-π και δυνάμεων van der Waals, προκαλώντας έτσι μειωμένη ειδική επιφάνεια και πολύ χαμηλότερο ρυθμό διάχυσης μάζας. Με αυτόν τον τρόπο, στην πειραματική διαδικασία, οι μεμβράνες κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας διασπορές GO και PEI σε πολλαπλές συγκεντρώσεις, αντίστοιχα.

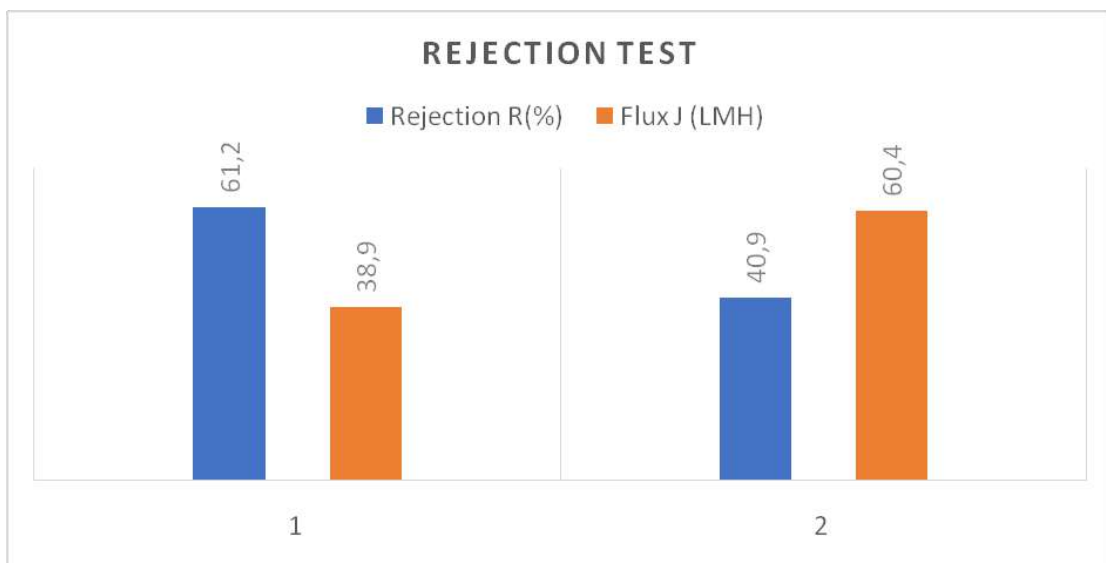
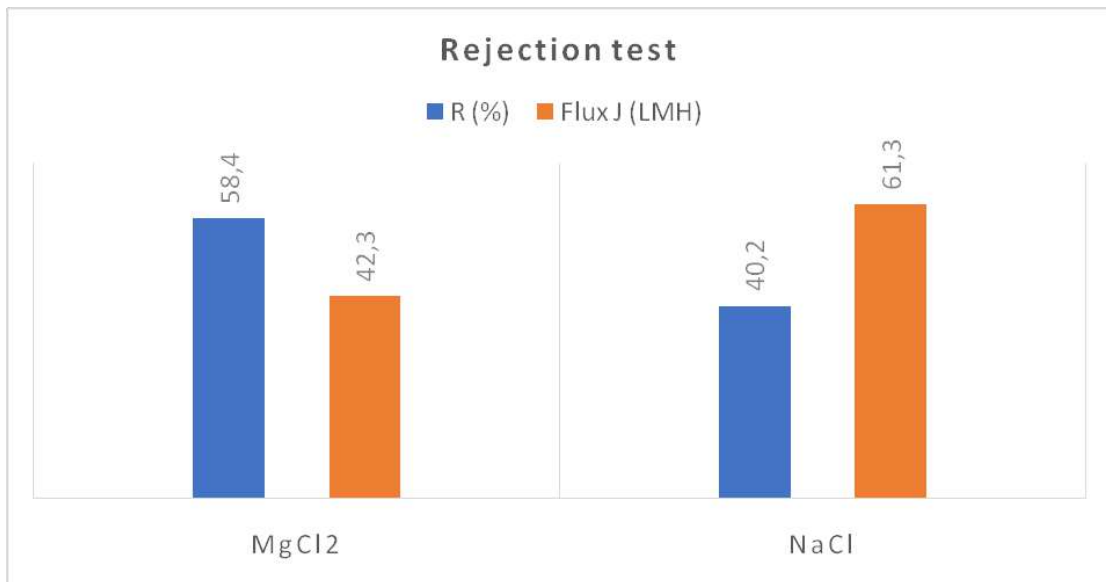
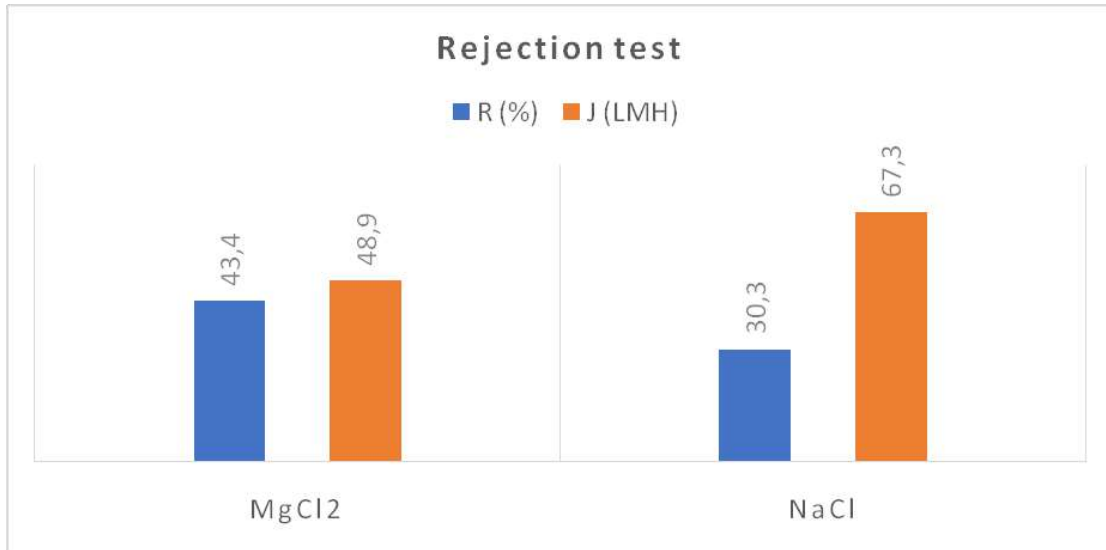


Σχ.224-7 Συσσκευή απόρριψης άλατος

Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα διασποράς GO και PEI (σε διαφορετικές συγκεντρώσεις) παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν. Το ποσοστό απόρριψης άλατος (R%) είναι με μπλε χρώμα και η ροή (J) κάθε δοκιμής με πορτοκαλί χρώμα. Η υψηλότερη απόρριψη $MgCl_2$ είναι 61.2%, η οποία όμως δεν συμμορφώνεται με τις εμπορικές μεμβράνες που εμφανίζουν απόρριψη έως και 98%. Προκύπτει ότι οι συνθήκες των πειραμάτων πρέπει να αλλάξουν για να επιτευχθούν καλύτερα αποτελέσματα.





Σχ.224-8 Διαγράμματα ροής (L/m²/h) απόρριψης άλατος (R%) σε διάφορες συγκεντρώσεις.

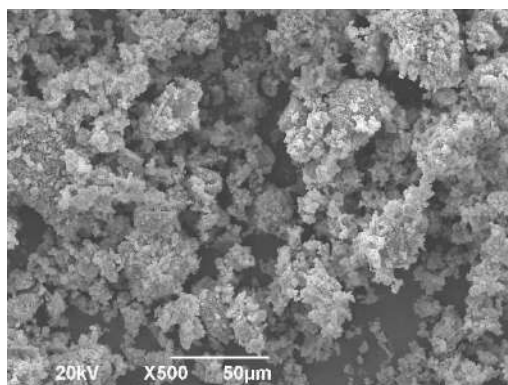
225 Συνθήκες σύνθεσης γραφενίου υψηλής καθαρότητας από λιγνίτη

Η διεργασία παρασκευής γραφενίου υψηλής καθαρότητας από λιγνίτη βασίζεται στη μετατροπή του λιγνίτη σε χουμικό οξύ και μετέπειτα σε οξειδίο του γραφενίου πριν την παρασκευή του τελικού προϊόντος [11].

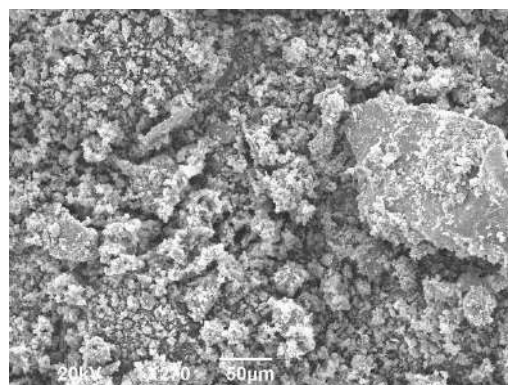
Η διεργασία αυτή επιτρέπει την αξιοποίηση του λιγνίτη που παράγεται σε αφθονία από τις βιομηχανίες ηλεκτρισμού και την μετατροπή του σε γραφένιο. Η μέθοδος που ακολουθείται έχει μικρότερο ενεργειακό κόστος για την τελική σύνθεση, δεδομένου ότι ο αρχικός λιγνίτης μετατρέπεται σε χουμικό οξύ, στη συνέχεια σε οξειδίο του γραφενίου και τελικά σε γραφένιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρακάμπτονται άκρως ενεργειοβόρα ενδιάμεσα στάδια που αφορούν την τυπική μετατροπή του λιγνίτη σε γραφένιο ((α) μετατροπή λιγνίτη σε άνθρακα, (β) ενεργοποίηση του άνθρακα σε ενεργό άνθρακα, (γ) μετατροπή του ενεργού άνθρακα σε γραφίτη, (δ) μετατροπή του γραφίτη σε οξειδίο του γραφίτη, (ε) μετατροπή του οξειδίου του γραφίτη σε οξειδίο του γραφενίου, (στ) αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου σε γραφένιο).

Η διεργασία σύνθεσης είναι η ακόλουθη: Το αρχικό δείγμα λιγνίτη παραλήφθηκε εργοστάσιο τη ΔΕΗ. Αρχικά κοσκινίστηκε (150-mesh) και ξηράθηκε 85°C για 8 ώρες σε φούρνο κενού. Πέντε (5) g από το συγκεκριμένο ξηρό δείγμα λιγνίτη προστέθηκε σε υδατικό διάλυμα NaOH σε θερμοκρασία 60°C. Το στερεό υπόλειμμα και το υπερκείμενο υγρό διαχωρίστηκαν και το στερεό υπόλειμμα ξεπλύθηκε με HCl και DIW. Τα προκύπτοντα διηθήματα οξινίζονται με διάλυμα HCl ώστε να σταθεροποιηθεί η τιμή του pH μεταξύ 1 και 2. Το μίγμα διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση ώστε να παραληφθεί το στερεό κλάσμα καταβύθισης (χουμικό οξύ). Η απόδοση της παραλαβής χουμικού οξέος είναι περίπου 45%. Στη συνέχεια, η σκόνη χουμικού οξέος θερμαίνεται στους 1000°C για 1 ώρα και ακολουθεί επιπλέον θέρμανση μέχρι τους 1800°C. Το δείγμα μετά ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το συγκεκριμένο στερεό χρησιμοποιείται ως πρόδρομο υλικό πλέον για την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Το στερεό που παραλαμβάνεται κατεργάζεται με υπερήχους και μετά από κρουσήρανση παραλαμβάνεται το οξειδίο του γραφενίου (88%). 1g του οξειδίου θερμαίνεται στους 900°C και το αναγόμενο γραφένιο παραλαμβάνεται μετά από ψύξη με καθαρότητα 77%.

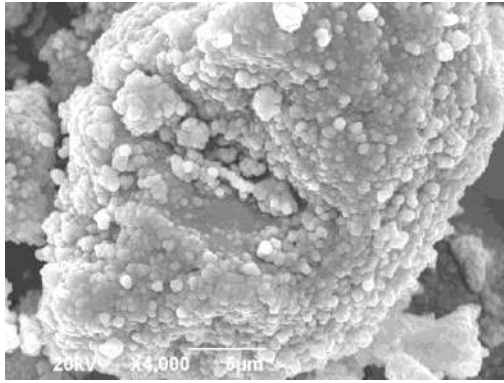
Όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα (χουμικό οξύ, οξειδίο του γραφενίου) τακτοποιήθηκαν με τεχνικές χαρακτηρισμού FTIR και SEM, όπως επίσης και ο αρχικός λιγνίτης και το τελικό προϊόν γραφενίου.



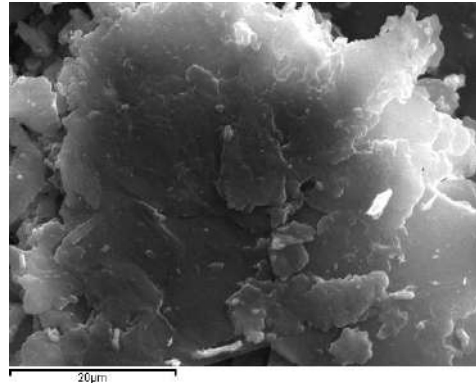
(α)



(β)



(γ)



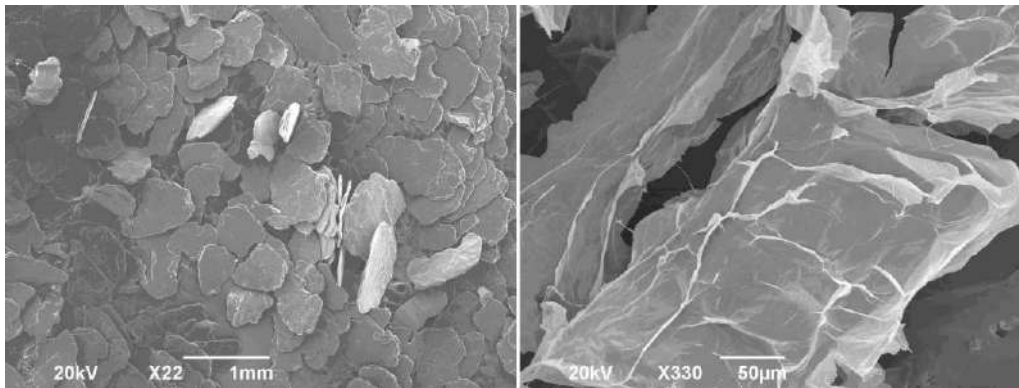
(δ)

Σχ.225-1 Μικρογραφίες SEM. α) λιγνίτης, β) χουμικό οξύ, γ) GO, δ) γραφενίο.

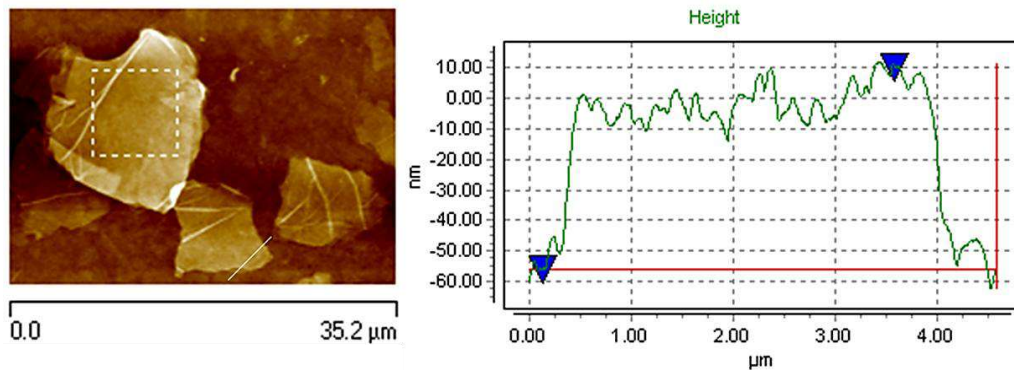
226 Χαρακτηρισμός πρόσθετων υλικών GO

SEM και AFM

Η απεικόνιση της μορφολογίας και η απόκτηση τοπογραφικών χαρακτηριστικών του γραφίτη και του GO επιτεύχθηκε με SEM και AFM. Οι ακατέργαστες νιφάδες γραφίτη έχουν ακανόνιστου σχήματος πλακοειδή δομή με μεταλλική λάμψη και το GO σχηματίζεται σε μεγάλα στρώματα που μοιάζουν με φύλλα με τυπική λεία επιφάνεια και μερικές πτυχωσείς (Σχ.226-1). Τα τραπεζοειδή νανοπλακίδια GO έχουν πάχος έως ~40nm και μέση τραχύτητα $4.2 < Ra < 12.1 \text{ nm}$, όπως προκύπτει από την ανάλυση του προφίλ AFM (Σχ.226-2), μετά από επεξεργασία με υπερήχους συχνότητας 20 kHz.



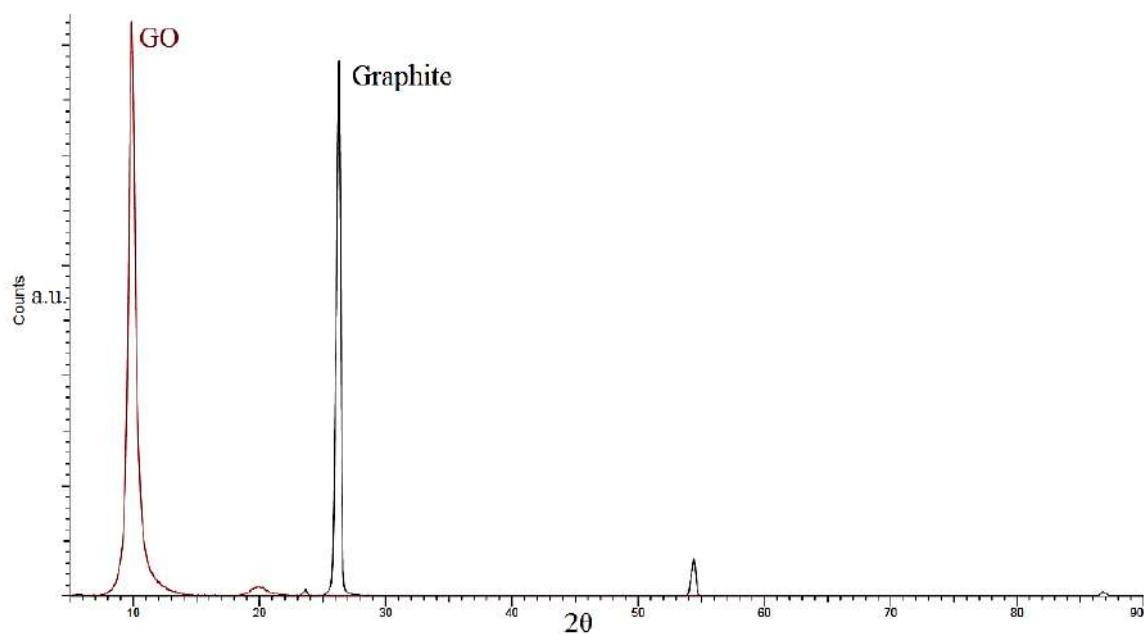
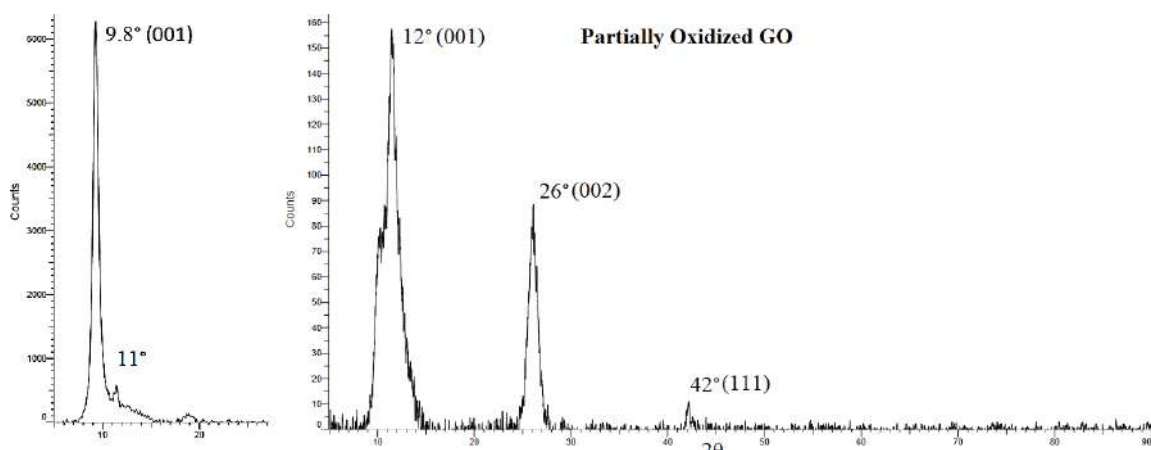
Σχ.226-1 Μικρογραφίες SEM: αριστερά νιφάδες (flakes) γραφίτη και δεξιά GO νανοπλακίδια (nanoplatelets).



Σχ.126-2 Τοπογραφία και προφίλ GO με AFM ύστερα από υπερήχους στα 20kHz.

XRD και EDX

Οι ακτίνες-X παρείχαν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη δομή των προϊόντων. Η σύνθεση υψηλής ποιότητας GO είναι αρκετά δύσκολη, καθώς η πλήρης οξείδωση του ακατέργαστου γραφίτη, ο οποίος είναι σε μορφή νιφάδας ή σκόνης με μικρό ή μεγάλο μέγεθος και έχει υποστεί ή όχι προ-επεξεργασία, είναι μια πολυεξαρτώμενη διαδικασία όπου: i) η θερμοκρασία, ii) η διάρκεια της οξείδωσης, iii) τα οξειδωτικά και iv) ο ρυθμός απόσβεσης είναι κρίσιμες παράμετροι. Ακόμη και μικροσκοπικές παραλλαγές επηρεάζουν τις ιδιότητες, τον βαθμό οξείδωσης και την κρυσταλλικότητα του GO. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ένα μερικώς οξειδωμένο GO όπου η κορυφή $2\theta=12^\circ$ αντιστοιχεί στο (001) επίπεδο του GO, ενώ η κορυφή $2\theta=26^\circ$ στο (002) επίπεδο του γραφίτη. Η κορυφή στις $2\theta=42^\circ$ αντιστοιχεί στο επίπεδο (111) του GO. Περιστασιακά, η ατελής οξείδωση οδηγεί σε διατεταγμένες περιοχές μεγέθους λίγων nm με επικαλυπτόμενες γραφιτικές περιοχές από δύο γειτονικά στρώματα GO. Αυτή η διασπασμένη διπλοστοιβάδα παρουσιάζει ένα ασθενές σήμα κοντά στις $2\theta=11^\circ$.



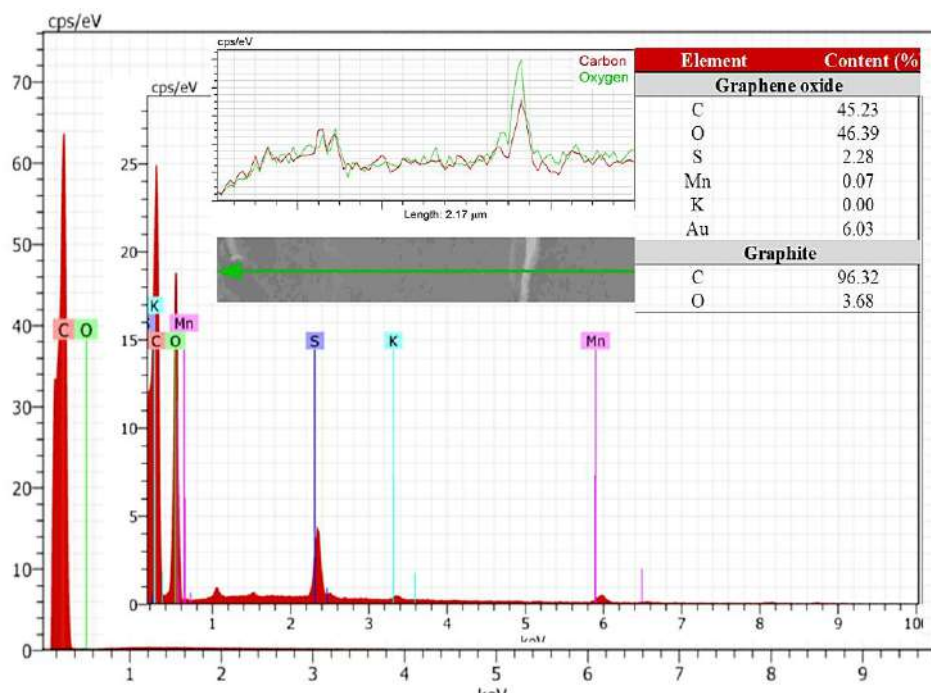
Σχ. 226-2: Φάσμα XRD: πάνω αριστερά μερικώς οξειδωμένο, δεξιά ατελώς οξειδωμένο GO, κάτω GO και γραφένιο συγκριτικά.

Η απόσταση μεταξύ των στρώσεων (d) του γραφίτη προσδιορίζεται συνήθως στα 0.335nm, ενώ αυτή του GO, λόγω της δημιουργίας ομοιοπολικά συνδεδεμένων λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, μπορεί να κυμαίνεται από 0.6 έως 1.1nm και είναι ανάλογη του βαθμού οξειδωσης. Χρησιμοποιώντας το νόμο του Bragg για $2\theta=9.52^\circ$ η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων είναι $d=0.929\text{nm}$. Η πλήρης απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του γραφίτη επιβεβαιώνει το ομοιόμορφο επίπεδο οξειδωσης που είναι απαραίτητο για την απολέπιση του GO. Η οξύτητα της κορυφής υποδηλώνει υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας του GO (70.3%). Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του ακατέργαστου γραφίτη ήταν ~92%. Η ευρεία κορυφή χαμηλής έντασης με κέντρο $2\theta=20^\circ$, η οποία είναι χαρακτηριστική γωνία των άμορφων υλικών, αντιστοιχεί στις οξειδωμένες περιοχές με ακανόνιστη δομή. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη (S) υπολογίστηκε με την εξίσωση Scherrer η οποία όταν διαιρείται με την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων (d) δίνει τα στρώματα ανά κρυσταλλίτη.

$$D = \frac{K_s \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

όπου K_s είναι η σταθερά ($K_s=0,94$ για $\text{CuK}\alpha$), λ (nm) είναι το μήκος κύματος (0.15405nm για $\text{CuK}\alpha$), B είναι το πλάτος κορυφής του ημι-μέγιστου (rad) και θ είναι η γωνία περίθλασης.

Η φασματοσκοπία ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDS), η οποία καλύπτει ένα εύρος βάθους αρκετών μικρομέτρων κάτω από την επιφάνεια, εξετάζει τον βαθμό οξειδωσης του GO καθώς και τη σύνθεση/καθαρότητα του γραφίτη. Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε τον υψηλό βαθμό οξειδωσης του GO (περιεκτικότητα σε άνθρακα ~45%), σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (ένθετο στο Σχ.226-4).



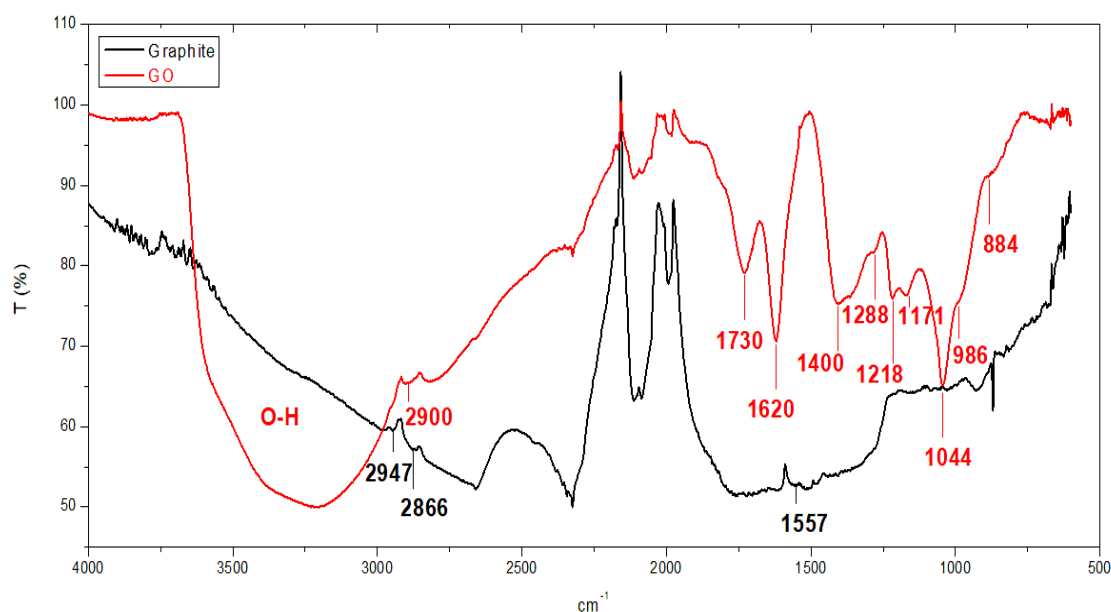
Σχ.226-4 Στοιχειακή ανάλυση γραφίτη με χρήση EDX (ένθετο: EDX GO με τις κορυφές οξυγόνου και άνθρακα πάνω από μία πτύχωση του υλικού).

Σύμφωνα με τις συνθήκες Hummers, ο λόγος C/O του GO θα πρέπει να είναι έως και 2.9. Επίσης, τα ίχνη θείου, ως θειικά άλατα, είναι αναπόφευκτα. Από την άλλη πλευρά, οι διαδοχικές πλύσεις με νερό απομακρύνουν τα ανόργανα άλατα καλίου και μαγγανίου, ενώ το Mn δεν σχηματίζει λειτουργικές ομάδες με μεγάλη διάρκεια ζωής στα βασικά επίπεδα του GO.

FTIR

Παρόλο που η δομή του γραφίτη έχει καθοριστεί πριν από δεκαετίες (στοιχισμένα εξαγωνικά sp_2 στρώματα), η δομή του GO παραμένει εμπειρικά χαρτογραφημένη λόγω της μη-στοιχειομετρικής ατομικής σύνθεσης που κυμαίνεται από $C_8O_2H_3$ έως $C_8O_4H_5$. Το GO αποτελείται από sp_2 -υβριδισμένες περιοχές που περιβάλλονται από μη-τακτικές οξειδωμένες περιοχές (sp_3 C\C).

Η φασματοσκοπία υπερύθρου διευκρινίζει τη χημεία και τις αλληλεπιδράσεις των δεσμών, υποδεικνύοντας την άφθονη οξείδωση του γραφίτη (Σχ.226-5). Το φάσμα του γραφίτη παρουσιάζει τις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις διάταξης των C-H στα 2947 και 2866cm^{-1} και τη χαρακτηριστική ζώνη δονήσεων διάταξης των δεσμών C=C της ακόρεστης αρωματικής δομής στα $\sim 1557\text{cm}^{-1}$.



Σχ.226-3 Φάσμα FTIR γραφίτη και GO με τις χαρακτηριστικές τους κορυφές

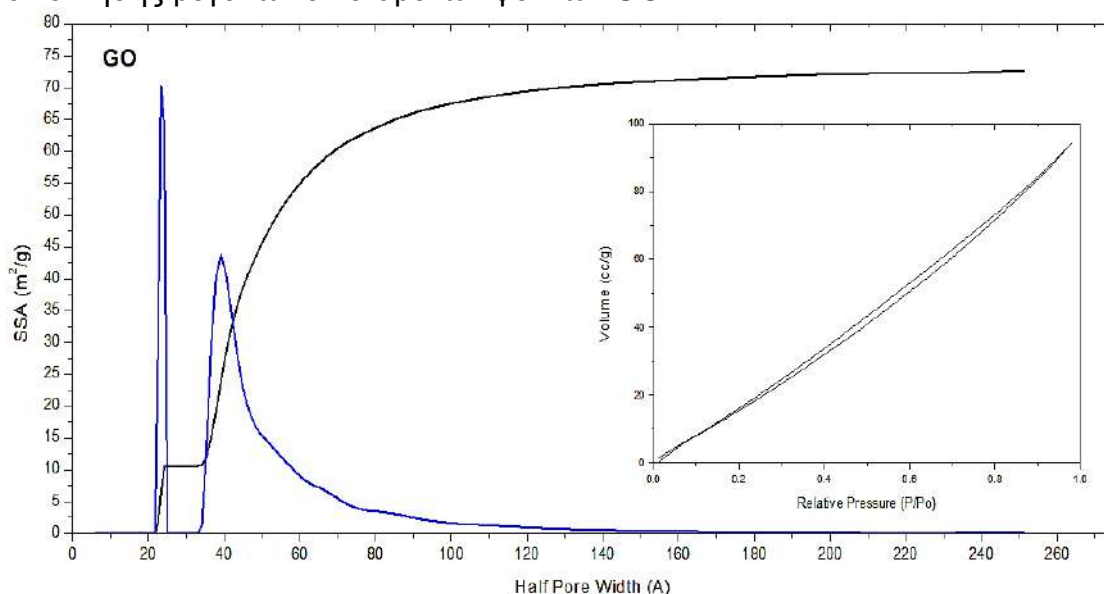
Μετά την οξείδωση, μια μεγάλη ευρεία κορυφή μεταξύ $3000-3600\text{cm}^{-1}$ υποδηλώνει τις διατακτικές δονήσεις των ενσωματωμένων υδροξυλίων (O-H). Οι διατακτικές μεθυλικές ομάδες (C-H) βρίσκονται στα $\sim 2900\text{cm}^{-1}$. Η κορυφή στα 1730cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των διατακτικών δονήσεων των καρβοξυλικών ομάδων (C=O) και η κορυφή στα 1620cm^{-1} αναφέρεται στη μη οξειδωμένη sp_2 ραχοκοκαλιά άνθρακα (C=C) και στις δονήσεις ψαλιδισμού O-H-O των παρεμβαλλόμενων μορίων νερού. Η ευρεία ζώνη με κέντρο τα 1400cm^{-1} αφορά την έκταση των καρβοξυλίων (C-OH του O=C-OH) μαζί με τη συμμετρική έκταση των ομοιοπολικών θειικών καταλοίπων (S=O). Η ζώνη στα 1288cm^{-1} προκύπτει από την επιμήκυνση των εποξειδίων (C-O). Η κορυφή στα 1218cm^{-1} περιλαμβάνει τις συμμετρικές διατακτικές δονήσεις του εποξειδίου (C-O) και τις ασύμμετρες διατακτικές δονήσεις των θειικών αλάτων

(S=O). Η ζώνη στα 1171cm^{-1} προέρχεται από την παραμόρφωση των εποξειδικών (C-O) και στα 1044cm^{-1} από την τάνυση των αλκοξυομάδων (C-O). Οι κορυφές στα 986 και 884cm^{-1} προκύπτουν από τις δονήσεις των εποξειδικών ομάδων και την ασύμμετρη διάτασή τους (C-O), αντίστοιχα.

Ποροσιμετρία N₂

Μια παρενέργεια της οξειδωσης του γραφίτη είναι ο σχηματισμός ατελειών που σταδιακά οδηγούν σε ανοργάνωτο πορώδες. Η αύξηση του πορώδους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της επιφάνειας. Σε γενικές γραμμές, το GO που συντίθεται με την αρχική ή με τη βελτιωμένη/τροποποιημένη μέθοδο Hummers έχει ειδική επιφάνεια (SSA) έως $50\text{ m}^2/\text{g}$.

Το GO απαερώθηκε στους 110°C υπό κενό για 5 ώρες και η ανάλυση του μεγέθους των πόρων έγινε με τη λειτουργική θεωρία πυκνότητας στερεών με απόσβεση (QSDFT). Η ισόθερμη του GO είναι χωρίς χαρακτηριστικά και δεν υπάρχουν ενδείξεις μακροπόρωδους δομής. Το παραγόμενο GO έχει ειδική επιφάνεια $\text{SSA}=72.66\text{m}^2/\text{g}$ και όγκο πόρων $\sim 0.135\text{cm}^3/\text{g}$ με ακτίνα πόρων που κυμαίνεται από 2.4-14 nm. Αξίζει να αναφερθεί ότι το τυπικό SSA του γραφίτη είναι $\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ ενώ αυτό ενός μεμονωμένου στρώματος γραφενίου είναι $\sim 2600\text{m}^2/\text{g}$. Το σχετικά υψηλό SSA και ο όγκος πόρων μαζί με τον υψηλό χώρο μεταξύ των στρωμάτων αποκαλύπτουν τη δυνατότητα απόκτησης μεγάλων/εκτεταμένων φύλλων GO.



Σχ.226-6 Ειδική εσωτερική επιφάνεια GO (μαύρη καμπύλη) και κατανομή μεγέθους πόρων (μπλε καμπύλη). Η ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης/εκρόφησης φαίνεται στο ένθετο.

Task 2.3. In-situ rotational SAXS: Simulation and characterization of liquid flow within the porous media will be undertaken.

Παραδοτέο: D2.3. Report on simulation of liquid flow

Η ροή των ρευστών (υγρών ή/και αερίων) δια μέσου πορωδών υλικών είναι εξόχως σημαντική για τον σχεδιασμό νέων μεμβρανών και την αριστοποίηση του προσδωκόμενου αποτελέσματος από τη χρήση τους. Η διαδρομή δια μέσου ενός πορώδους φίλτρου είναι μεανδροειδής (tortuosity) [12].

$$T = \frac{L_e}{L_o} \geq 1$$

όπου T είναι η υδραυλική (hydraulic) tortuosity, L_e το μέσο μήκος της διαδρομής του ρευστού και L_o το γεωμετρικό μήκος του δείγματος. Εμπειρικά το tortuosity δίνεται ως συνάρτηση του πορώδους (porosity) ϕ :

$$T(\phi) = [1 + \beta(1 - \phi)]^2$$

όπου το β εξαρτάται από τη γεωμετρία των πόρων. Προκύπτει ότι όσο μικρότερο είναι το ϕ τόσο μεγαλύτερη είναι η $T(\phi)$. Για να υπερκεράσει κανείς αυτό το πρόβλημα απαιτούνται: α) μεμβράνες λεπτού υμενίου προκειμένου να έχουν μία λειτουργική ροή και β) μεμβράνες με προσανατολισμένους πόρους προκειμένου το L_e να ελαχιστοποιηθεί.

Στην παρούσα ενότητα έμφαση δόθηκε στην κατανόηση του τρόπου ροής ατμών και αερίων δια μέσου πορωδών υλικών. Η έρευνα περιλαμβάνει:

- α) Επί τόπου συνδυασμό SAXS και προσρόφησης ατμών υπό περιστροφή.
- β) Προσρόφηση αερίων υπό περιστροφή.

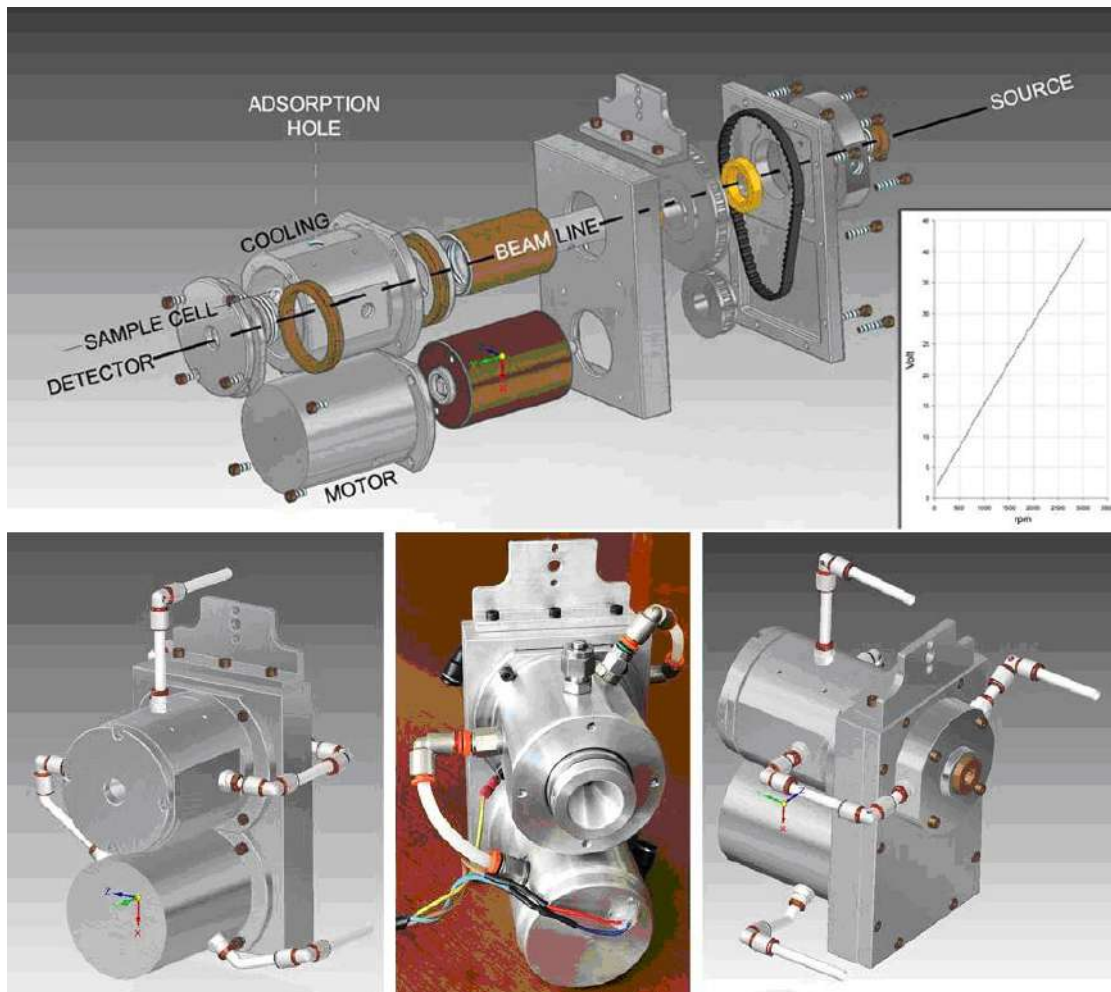
Για τη μελέτη των φαινομένων σχεδιάστηκαν και αναπτύχθηκαν: α) ένα ειδικό κελίο ως δειγματοφορέας για μετρήσεις με SAXS και β) μία ειδική διάταξη που επιτρέπει την πραγματοποίηση ισόθερμων μετρήσεων προσρόφησης με την ταυτόχρονη περιστροφή του συστήματος.

231 SAXS

Για το πείραμα με τη χρήση SAXS, εξετάστηκε η επίδραση του περιστροφικού πεδίου στην προσρόφηση ατμών [13]. Ως υλικό προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε τεμάχιο από πορώδη ύαλο Vycor 7930, ενώ ως προσροφούμενη ουσία το CH_2Br_2 .

Η επιλογή του ως άνω συνδυασμού έγινε για την επίτευξη της τεχνικής εξομοίωσης των αντιθέσεων (contrast matching), όπου απαιτείται η ουσία που προσροφάται να έχει παρόμοια ηλεκτρονιακή πυκνότητα με το προσροφητικό μέσο.

Για μετρήσεις SAXS χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω σύστημα. Η ταχύτητα περιστροφής για όλες τις μετρήσεις διατηρήθηκε σταθερή στα 2150rpm.

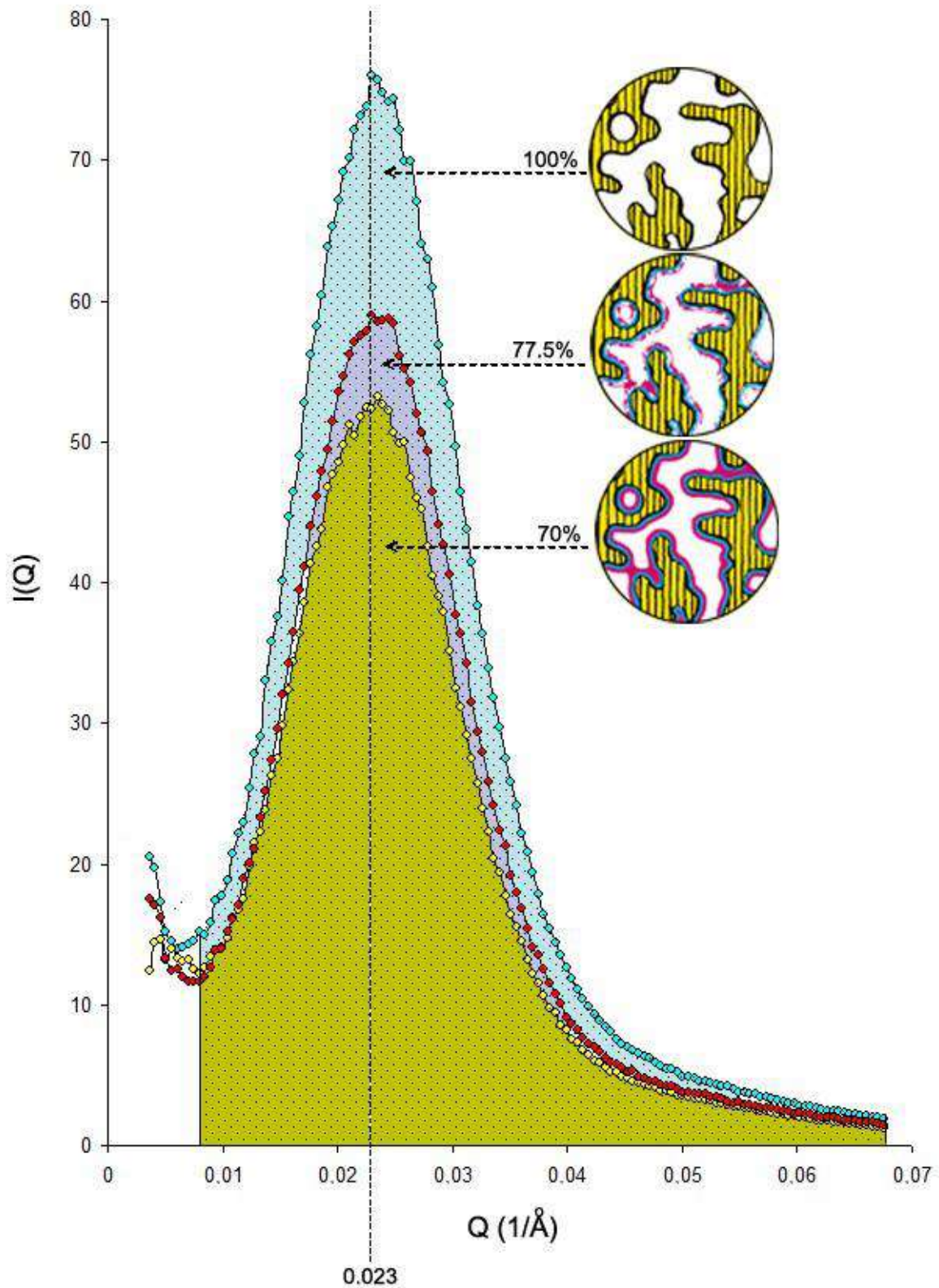


Σχ.231-1 Κυψελίδα για επιτόπου μέτρηση φάσματος SAXS σε συνδυασμό με προσρόφηση ατμών CH_2Br_2 σε πορώδη ύαλο Vycor 7930 σε διαφορετικές σχετικές πιέσεις και υπό περιστροφή. Το ενσωματωμένο διάγραμμα στην πάνω εικόνα δείχνει τη σχέση της τάσης με τις περιστροφές ανά λεπτό. Στην κάτω εικόνα αριστερά: πρόσθια όψη του κελίου, κέντρο: πραγματική φωτογραφία, δεξιά: πίσω όψη του κελίου, οι σωληνώσεις δείχνουν το υδρόψυκτο σύστημα διατήρησης της ισοθέρμου.

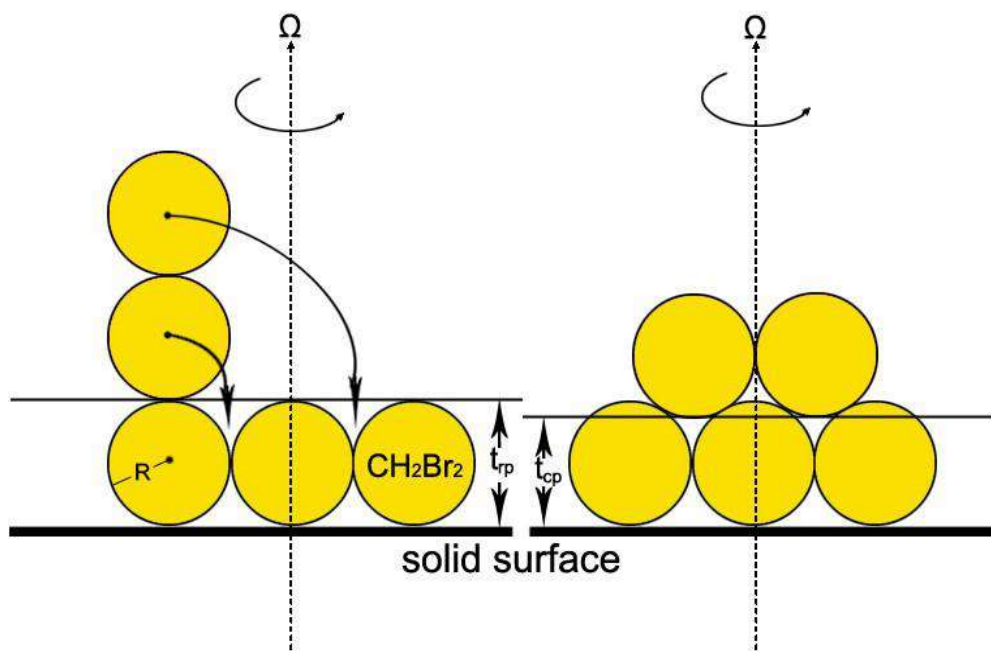
Έγιναν μετρήσεις σε 3 διαφορετικές καταστάσεις:

1. Ξηρό δείγμα ύαλου χωρίς περιστροφή (dry-S).
2. Διαβρεγμένο δείγμα ύαλου σε $p/p_0=0.4$ χωρίς περιστροφή (wet-S).
3. Διαβρεγμένο δείγμα ύαλου σε $p/p_0=0.4$ με περιστροφή (wet-R).

Παρατηρούνται τα εξής: η κύρια κορυφή λαμβάνεται στην τιμή $Q=0.0248\text{\AA}^{-1}$. Η σύγκριση των λαμβανόμενων φασμάτων για τις περιπτώσεις του μερικώς πληρωμένου Vycor (wet-S και wet-R) υποδεικνύει ότι η περιστροφή δημιουργεί επιπλέον ελεύθερο χώρο αυξάνοντας έτσι την προσροφητική ικανότητα του πορώδους κατά $\sim 13\%$. Οι υπολογισμοί για την μορφοκλασματικότητα (fractality) των επιφανειών έχουν ως εξής: $D_{\text{dry-S}}=2.37$, $D_{\text{wet-S}}=2.25$ και $D_{\text{wet-R}}=2.37$ γεγονός που υποδεικνύει την αναδιάταξη των μορίων του CH_2Br_2 κατά τέτοιο τρόπο ώστε να καταλαμβάνουν το μικρότερο δυνατό χώρο μέσα στο πορώδες. Στα γραφήματα που ακολουθούν παρατίθενται τα αποτελέσματα.



Σχ.231-2 Διάγραμμα έντασης ακτινοβολίας $I(Q)$ και διανύσματος σκέδασης Q για τις τρεις περιπτώσεις: 1) dry-S (γαλάζια σημεία), 2) dry-R (κίτρινα σημεία), 3) wet-R (κόκκινα σημεία). Στα παράπλευρα σκίτσα απεικονίζεται η συμπεριφορά του προσροφημένου υμενίου.



Σχ.231-3 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού αναδιάταξης των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια των πόρων. Τα προσροφημένα μόρια έχουν διαφορετική διάταξη πάνω στην επιφάνεια του υλικού πριν και μετά την περιστροφή. Η περιστροφή συντελεί στην αναδιάταξη των μορίων με τον τρόπο που υποδεικνύουν τα βέλη. Η διάταξη στα δεξιά είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη από αυτή στα αριστερά.

Spinning

Εκτός από τους ατμούς με τη χρήση μικρογωνιακής σκέδασης (SAXS), μελετήθηκε και η επίδραση της περιστροφής στην προσρόφηση αερίων σε διάφορες αρχικές πιέσεις και θερμοκρασίες. Η διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων έγινε με τη χρήση ειδικής διάταξης η οποία επιτρέπει την περιστροφή του δείγματος αφού έχει επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα [14].

Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας ειδικής εσωτερικής επιφάνειας $\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ και μεγέθους κόκκων $\sim 100\mu\text{m}$. Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με την εισαγωγή CO_2 σε αρχική πίεση 5bar. Περιληπτικά, η πειραματική μεθοδολογία περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

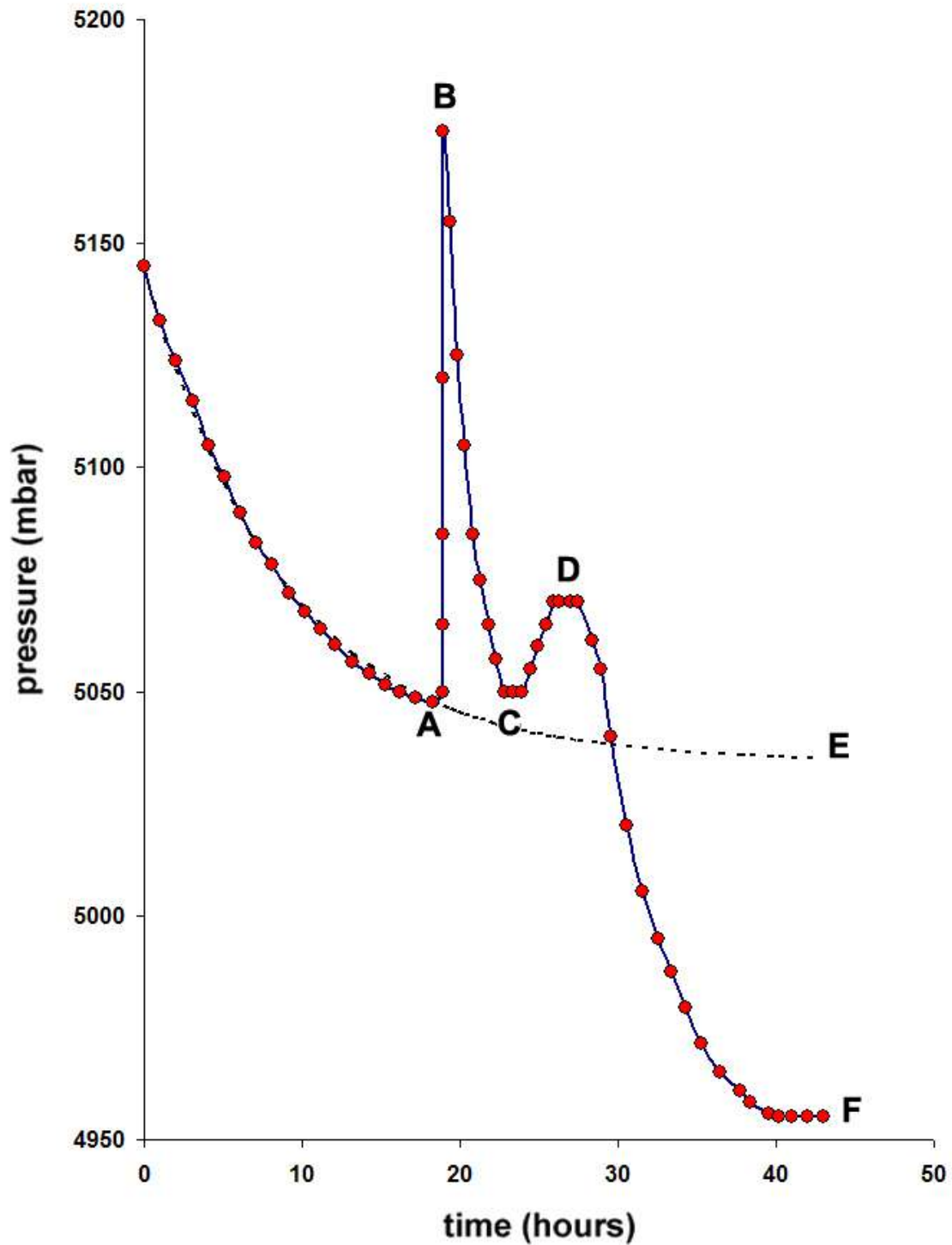
1. Εισαγωγή στο κελίο 3.6g ενεργού άνθρακα (AC).
2. Μετά τη στεγανοποίηση του δοχείου, μία αντλία αναρρόφησης τίθεται σε λειτουργία για 14h για την επίτευξη κενού.
3. Αφού δημιουργηθεί το απαραίτητο κενό, γίνεται εισαγωγή του CO_2 για 1min.
4. Ύστερα από την εισαγωγή του αερίου η παροχή κλείνει και το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει σε σταθερή θεοκρασία 20°C .
5. Όταν η ισορροπία επιτευχθεί, πραγματοποιείται περιστροφή στα 5000 rpm για 60s.
6. Το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει εκ νέου.
7. Καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, η θερμοκρασία παρακολουθείται και η πίεση καταγράφεται κάθε 1s.



Σχ.231-4 Συσκευή RAM (Rotational Adsorption Machine) που επιτρέπει την ταυτόχρονη μέτρηση ισόθερμης προσρόφησης και περιστροφής του δείγματος.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η εφαρμογή περιστροφικού πεδίου σε διεργασίες προσρόφησης επιδρά στα χαρακτηριστικά της ροής και εναπόθεσης των ρευστών που διαπερνούν τα πορώδη μέσα.

Στο σημείο A επιτυγχάνεται ισορροπία προσρόφησης. Η κινητική είναι πρώτης τάξεως σύμφωνα με την καμπύλη AE. Ως αποτέλεσμα, η πίεση μέσα στους πόρους είναι ίση με την πίεση έξω από τους πόρους, $p_A = P_A$ (όπου p η πίεση μέσα στους πόρους και P στο bulk). Στο σημείο B η περιστροφή αλλάζει την κατανομή του αερίου μεταξύ των πόρων και του bulk με τρόπο που: το $P_A < P_B$, δηλαδή λαμβάνει χώρα εκρόφηση από τους πόρους στο bulk, άρα και το $p_B < P_B$. Εξάλλου η περιστροφή ωθεί τα μόρια που είναι στο bulk να κινηθούν στην εξωτερική ζώνη του κελίου. Μετά το πέρας της περιστροφής το αέριο από την εξωτερική ζώνη παίρνει το δρόμο της επιστροφής προς τις εσωτερικές ζώνες. Αρχικά, καταλήγει στο σημείο C όπου επιτυγχάνεται μια προσωρινή ισορροπία $P_C = P_A$. Ωστόσο, μέσα στους πόρους υπάρχει κακή κατανομή με κάποιους πόρους να έχουν $p_C > P_C$ και κάποιους άλλους με $p'_C < P_C$. Οι πόροι με μεγαλύτερη πίεση p_C αδειάζουν στο bulk, ενώ οι πόροι με χαμηλότερη πίεση p'_C προσροφούν από το bulk, αλλά με διαφορετικές κινητικές. Ως αποτέλεσμα, το σύστημα φτάνει στο σημείο D όπου συνολικά $P_D = P_D > P_C$. Δεδομένου ότι οι πόροι βρίσκονται σε χαμηλότερη πίεση από την ισορροπία προσρόφησης ($p_D < P_A$), προσρόφηση λαμβάνει χώρα προς το σημείο F. Αν και λόγω της περιστροφής κάποια μόρια αερίου ωθούνται έξω από τους πόρους, κάποια άλλα ωθούνται σε προηγουμένως απρόσιτες θέσεις μέσα στους πόρους. Ως αποτέλεσμα, οι συνολικές θέσεις προσρόφησης αυξάνονται και έτσι αυξάνεται η προσρόφηση στο σημείο F.



Σχ.231-5 Επίδραση της περιστροφής στους 20°C.

Οι χρόνοι που απαιτούνται για να ισορροπήσει το σύστημα έχουν ως εξής: Από το σημείο A στο B είναι περίπου 3min, διότι η αύξηση της πίεσης συνεχίζει και μετά τη διακοπή της 1min περιστροφής, από το σημείο B στο C είναι περίπου 4h, από το C στο D 3h και από το D στο F 12h. Η περιστροφή προκαλεί ανακατανομή της πίεσης μεταξύ του κέντρου και της άκρης του περιστρεφόμενου στοιχείου:

$$P(0) = P_{in} \frac{\varepsilon}{e^\varepsilon - 1}, \quad P(r) = P(0)e^{-\varepsilon} \quad \text{and} \quad \varepsilon = \frac{M\omega^2 r^2}{2RT}$$

όπου P_{in} είναι οι αρχική πίεση, $P(0)$ και $P(r)$ είναι οι πιέσεις στο κέντρο του άξονα περιστροφής και σε απόσταση r από αυτόν, αντίστοιχα, και (ε) είναι ο εκθέτης περιστροφής με M το μοριακό βάρος του περιστρεφόμενου αερίου, ω τη γωνιακή ταχύτητα, R τη παγκόσμια σταθερά των αερίων και T την απόλυτη θερμοκρασία. Για το συγκεκριμένο πείραμα $P_{in}=5.145\text{bar}$, $\varepsilon=0.005$, $P(0)=5.132\text{bar}$ $P(r_0)=5.157\text{bar}$ όπου $r_0=4.5\text{cm}$ είναι η ακτίνα του περιστρεφόμενου κελιού. Συνεπώς η οδηγούσα δύναμη είναι 25mbar γεγονός που δικαιολογεί τους μεγάλους χρόνους αποκατάστασης της ισορροπίας. Εξάλλου η μέση ελεύθερη διαδρομή του CO_2 στους 20°C και πίεση $\sim 5\text{bar}$ είναι περίπου 170\AA . Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο μέσος κόκκος AC έχει διάμετρο $100\mu\text{m}$, η μέση ακτίνα των διάκενων είναι περίπου $1\mu\text{m}$. Προκύπτει ότι τα μόρια του CO_2 συγκρούονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα η αποκατάσταση της ισορροπίας να είναι ακόμη πιο αργή αργή.

Από την άλλη μεριά όμως η μέση ακτίνα των ενδοπόρων είναι περίπου 16\AA . Προκύπτει ότι τα μόρια του CO_2 συγκρούονται με τα τοιχώματα των ενδοπόρων. Συνεπώς ο επιπλέον χρόνος που απαιτεί για την εκρόφηση των μορίων από το εσωτερικό των πόρων θα είναι ανάλογος των συγκρούσεων με τα τοιχώματα των πόρων και κατ' επέκταση με το tortuosity αυτών. Θεωρώντας την ταχύτητα των μορίων σταθερή προκύπτει ότι $T(\varphi)_{intra} = L_e/L = t_{BC}/1\text{min} = 3$. Το πορώδες των ενδοπόρων μετρήθηκε από τις ισόθερμες αζώτου $\varphi_{intra} = 56\%$. Το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τις μετρήσεις των Reale και Smith [15] οι οποίοι για όμοιο πορώδες βρήκαν tortuosity 2.8. Από την εξίσωση $T(\varphi) = [1 + \beta(1 - \varphi)]^2$ προκύπτει ότι για $T(\varphi) = 3$ το $\beta = 1.7$. Εφαρμόζοντας αυτό το β στις μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν στο παρόν έργο και είχαν $\varphi < 1\%$, προκύπτει $T(\varphi)_{max} = 7.3$.

Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Τόσο από τα πειράματα SAXS όσο και από τα πειράματα spinning προκύπτει ότι οι προσροφούμενες ουσίες, με την άσκηση περιστροφικού πεδίου, «κολλάνε» στα τοιχώματα των πόρων. Φυσικά η περιστροφή αυξάνει την πίεση ακτινωτά (radially) αλλά τα φαινόμενα είναι τα ίδια και για την μετωπική διείσδυση δια μέσου των μεμβρανών. Δηλαδή, οι προσροφούμενες ουσίες «κολλάνε» στην πορώδη μήτρα και έτσι οδηγούν στη ρύπανση (fouling) των μεμβρανών. Ο μηχανισμός αυτός είναι θερμοδυναμικά αυθόρμητος και συνεπώς η αναστροφή του έχει ενεργειακό κόστος. Ωστόσο ο βαθμός επικόλλησης εξαρτάται από τη γωνιακή ταχύτητα (ή την ασκούμενη πίεση στην περίπτωση της μετωπικής διείσδυσης). Όσο πιο μικρή είναι η γωνιακή ταχύτητα (ή η πίεση) τόσο ελαφρότερη είναι η επικάλυψη.

Έχοντας αποκτήσει μία θερμοδυναμική εικόνα για τον μηχανισμό ρύπανσης των πορωδών μέσων εξετάσαμε την απορρύπανση των μεμβρανών που χρησιμοποιήσαμε στο παρόν έργο μετά από εκπλύσεις, με νερό βρύσης και με νερό με NB. Στην περίπτωση της FO όπου οι ασκούμενες πιέσεις είναι μικρές, η έκπλυση με NB είχε μεν καλύτερο αποτέλεσμα από το νερό βρύσης, ωστόσο και το νερό βρύσης είχε βαθμό αποτελεσματικότητας. Στην περίπτωση του NF και MD όπου οι ασκούμενες πιέσεις ήταν μεγαλύτερες, η έκπλυση με NB είχε καλύτερο αποτέλεσμα από το νερό

βρύσης.

Οι μεμβράνες που παρασκεύασαν οι Γερμανοί εταίροι, εξαιτίας του μεγάλου tortuosity που έχουν, συγκρατούν νερό στην πορώδη μήτρα γεγονός που μειώνει την αποτελεσματικότητά τους. Χρειάζεται να γίνει ευθυγράμμιση των πόρων προκειμένου οι νέες αυτές μεμβράνες να έχουν καλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη απόρριψη άλατος.

Work package number: 3

Work package title: Hybrid lab pilot unit

Activity Type: RTD

1. EMT- 21,15 PM
2. ECO- 16 PM
3. HZG- 4 PM
4. FCAR- 0 PM

Objectives: The major goal of this WP is the development of a hybrid lab pilot unit integrated with TEIEMT's reviewable energy infrastructure. Existing MD and NF/UF membranes will be evaluated and further developed in WP2, thereafter two different types one NF/UF and one MD membrane will be selected, up-scaled and integrated in the NF/MD hybrid desalination lab-pilot unit. Moreover, development of a testing-facility for water vapor permeability and characterization of the membranes for their MD application performance.

Description of work

Task 3.1 Design of a hybrid desalination lab-pilot unit

Task 3.2 Development of a hybrid desalination lab-pilot unit

Task 3.3 Integration with TEI-EMT's renewable-energy infrastructure

Task 3.4 Testing of the hybrid desalination lab-pilot unit

Deliverables

D3.1 Report on the Lab pilot unit designs

D3.2 Lab pilot unit

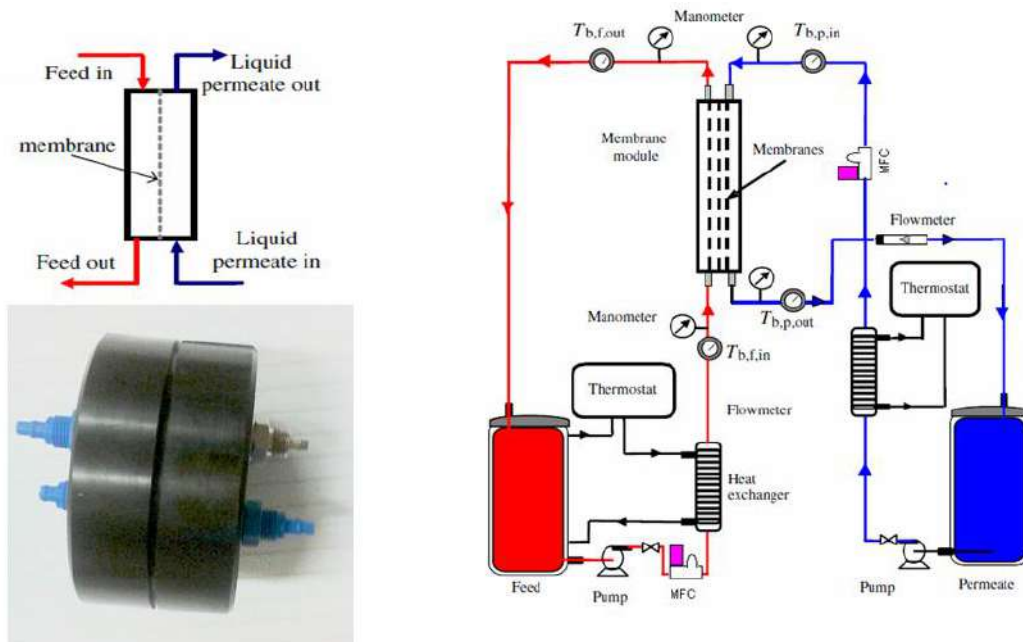
D3.3. Report on integration of the lab pilot unit with renewable infrastructure

D3.4. Report on the results of the lab unit

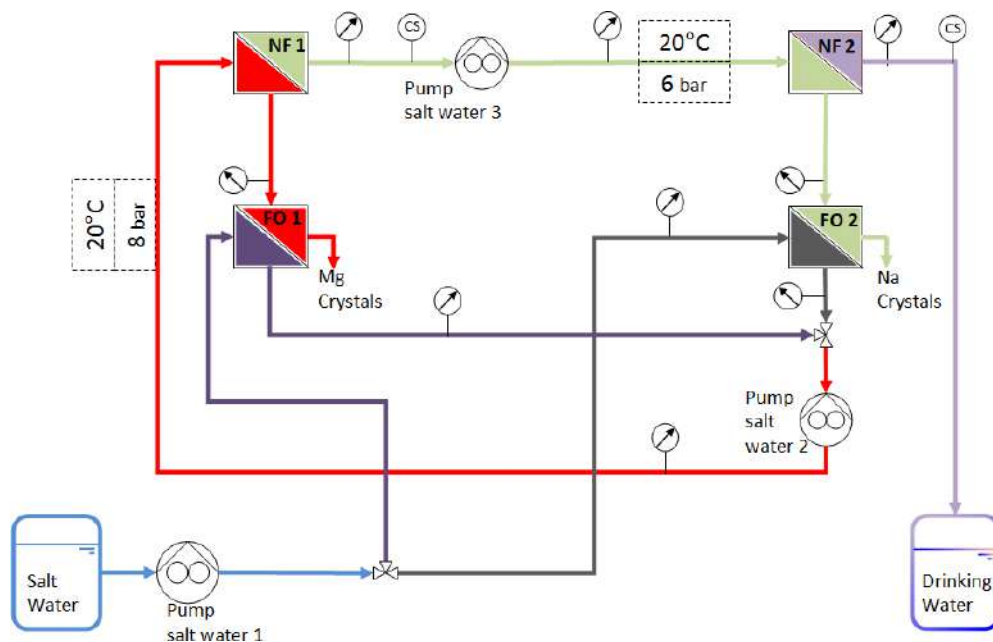
Task 3.1 Design of a hybrid desalination lab-pilot unit

Παραδοτέο: D3.1 Report on the Lab pilot unit designs

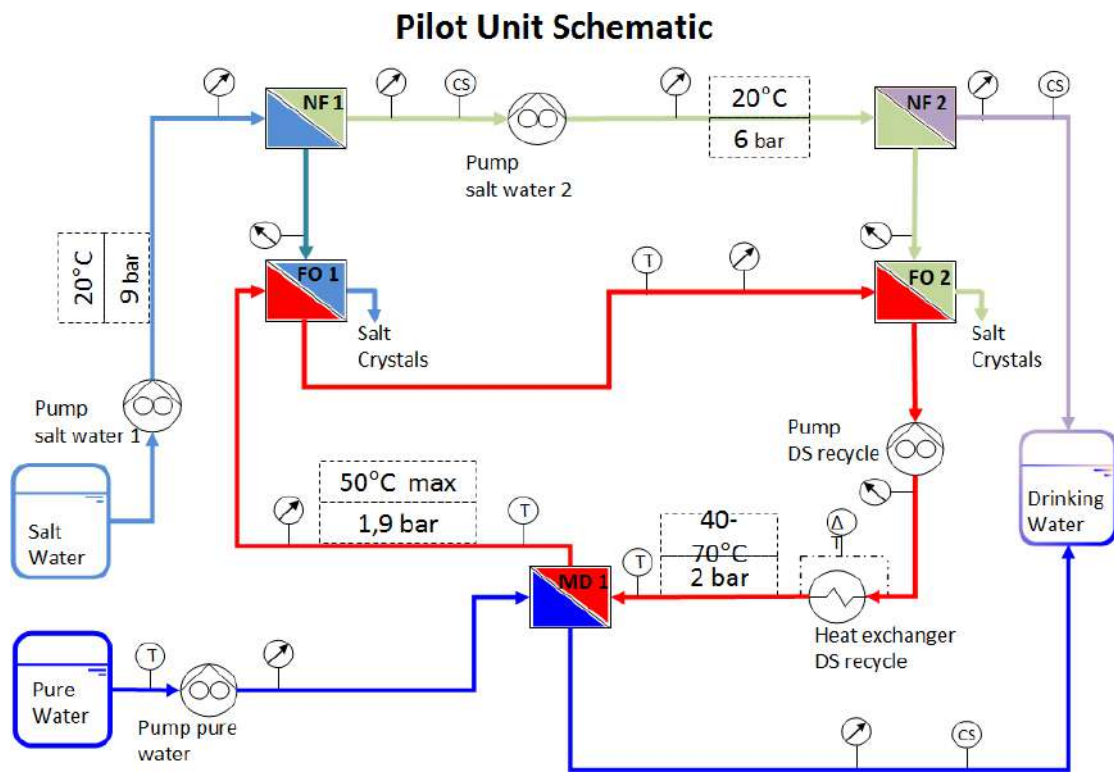
Για τον σχεδιασμό της πιλοτικής μονάδας προτάθηκαν διάφορες διατάξεις, ανάλογα και με την πρόοδο στην παραγωγή των μεμβρανών. Τελικά οι Γερμανοί εταίροι δεν κατάφεραν να παρασκευάσουν μεμβράνες εμπρόσθιας ώσμωσης με αποτέλεσμα να χρησιμοποιηθούν εμπορικές του οίκου Aquarogin. Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζονται οι προταθείσες διατάξεις.



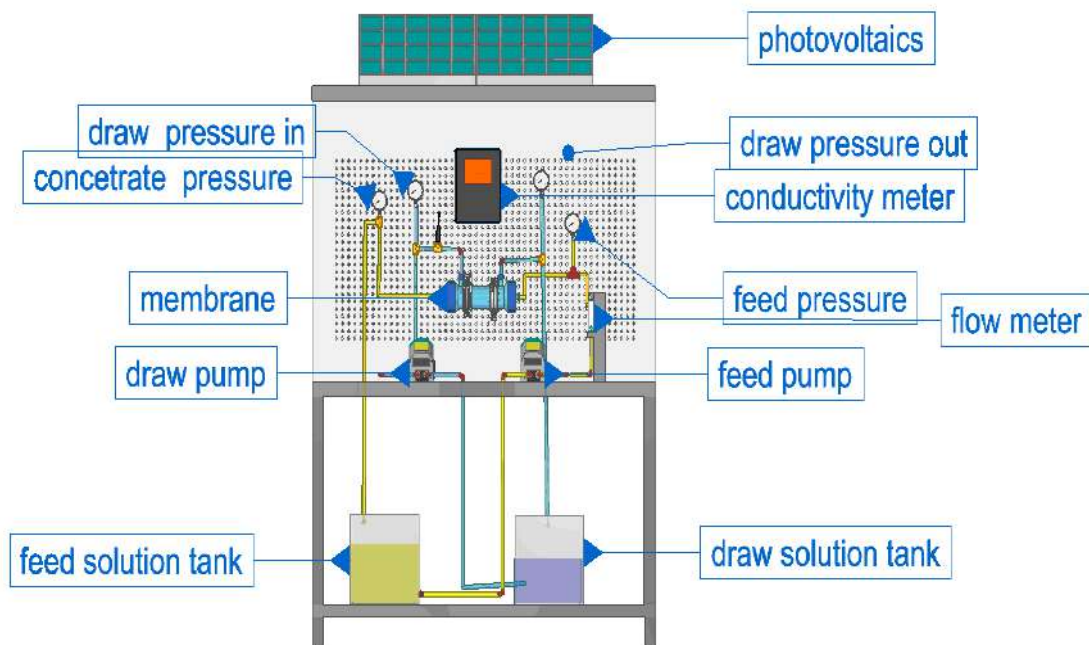
Σχ.31-1 Διάταξη αφαλάτωσης μίας μεμβράνης (FO).



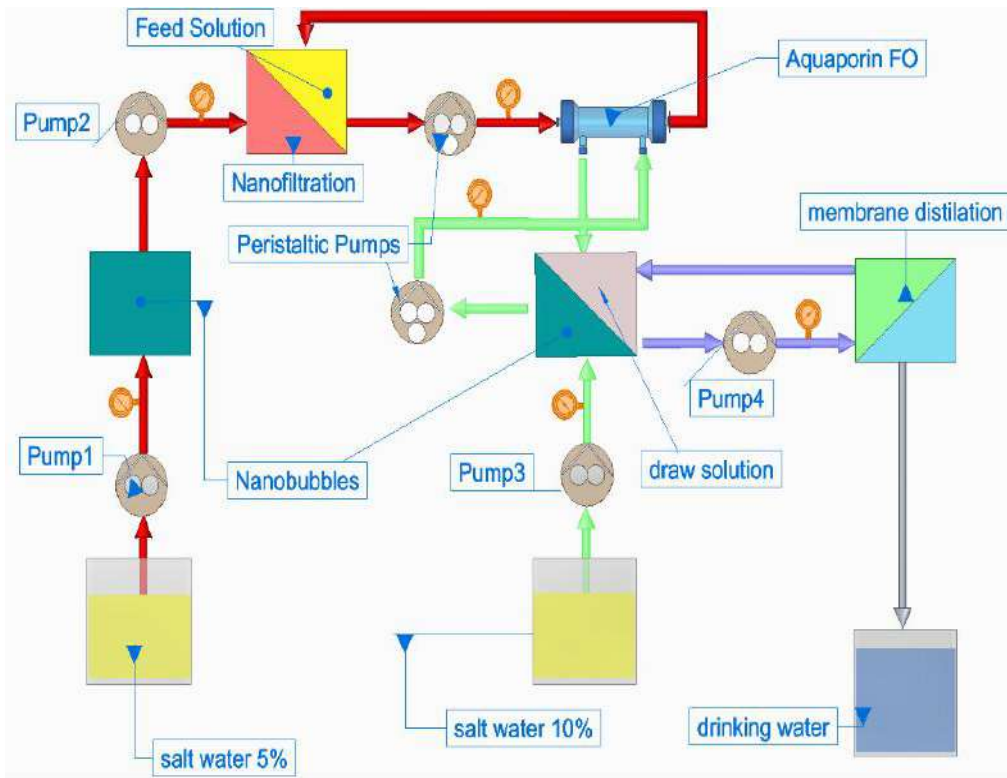
Σχ.31-2 Διάταξη αφαλάτωσης δύο μεμβρανών (NF-FO).



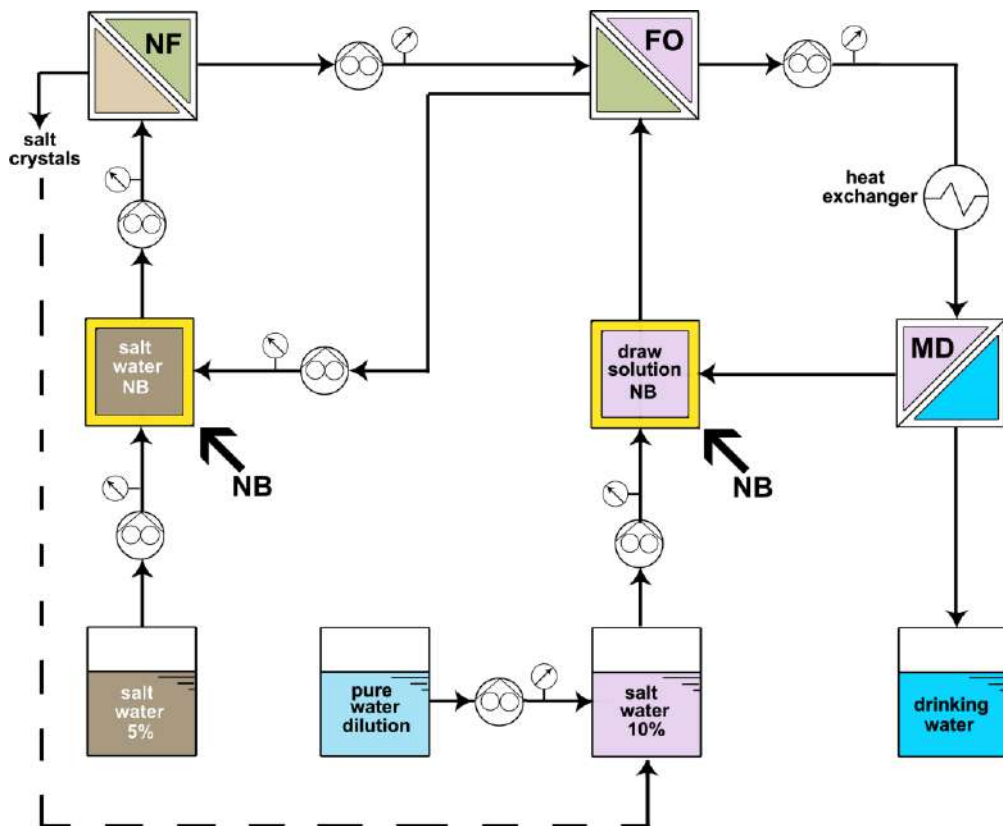
Σχ.31-3 Διάταξη αφαλάτωσης τριών μεμβρανών (NF-FO-MD).



Σχ.31-4 Διάταξη αφαλάτωσης με σύνδεση φωτοβολταϊκού συστήματος.



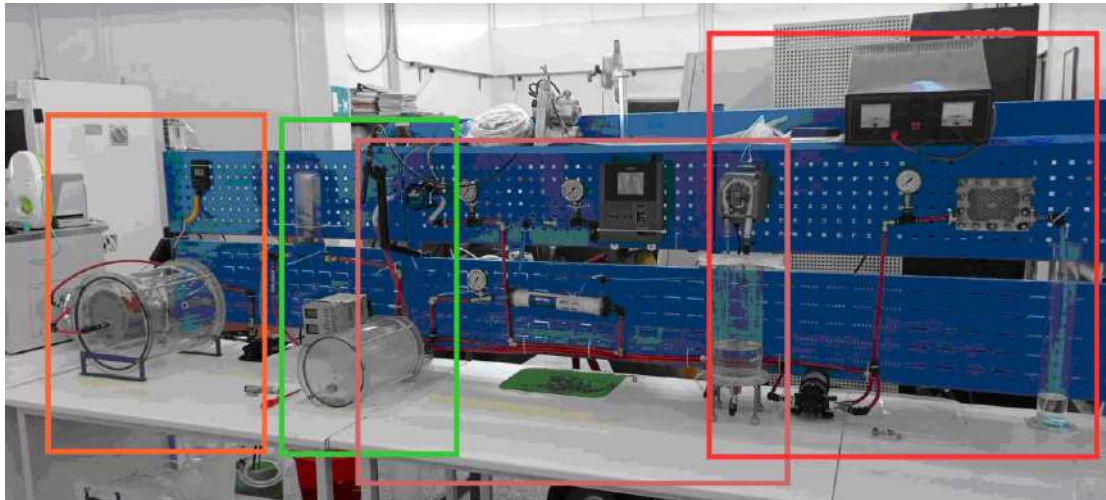
Σχ.31-5 Διάταξη αφαλάτωσης με εισαγωγή νανοφισαλίδων.



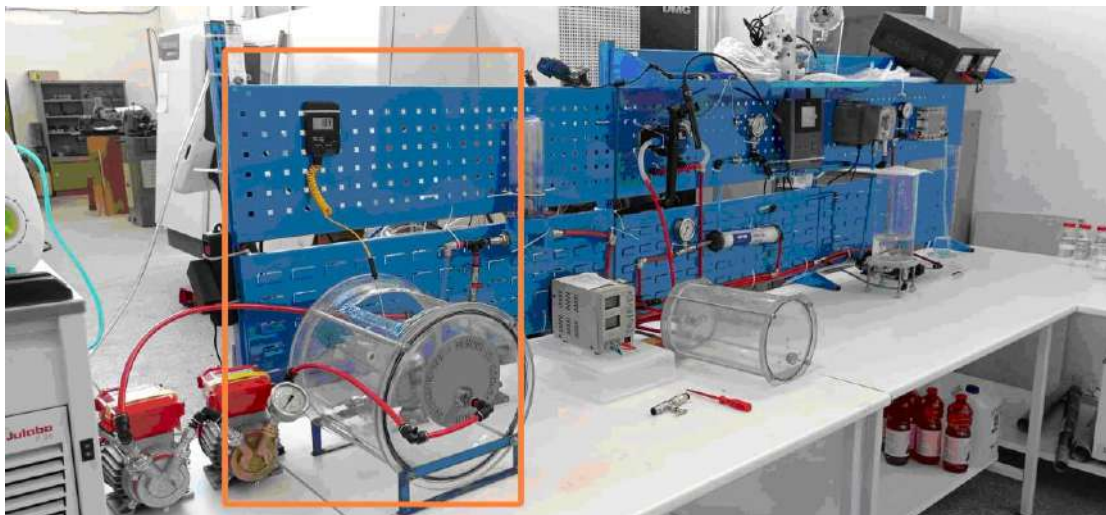
Σχ.31-6 Διάταξη αφαλάτωσης.

Task 3.2 Development of a hybrid desalination lab-pilot unit

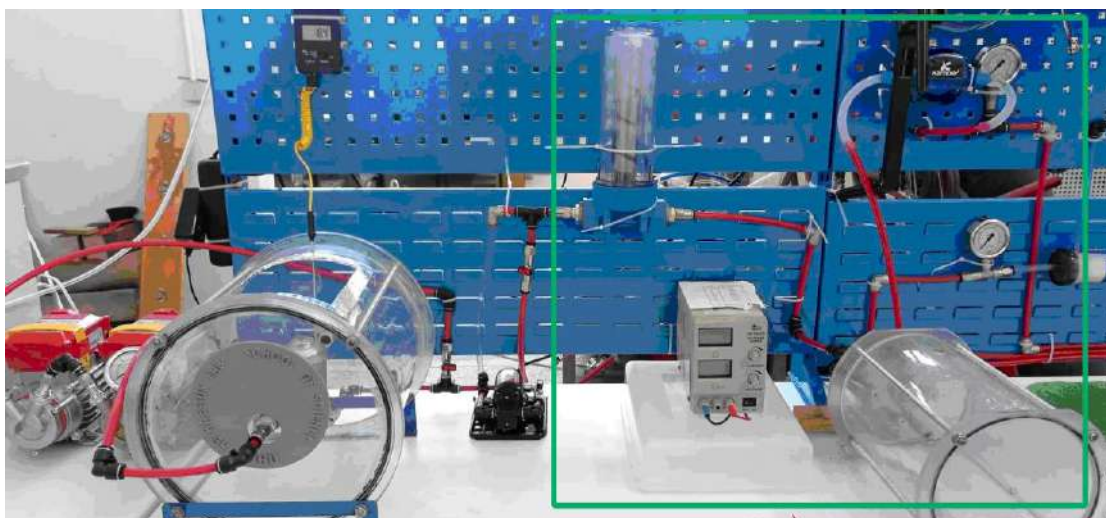
Παραδοτέο: D3.2 Lab pilot unit



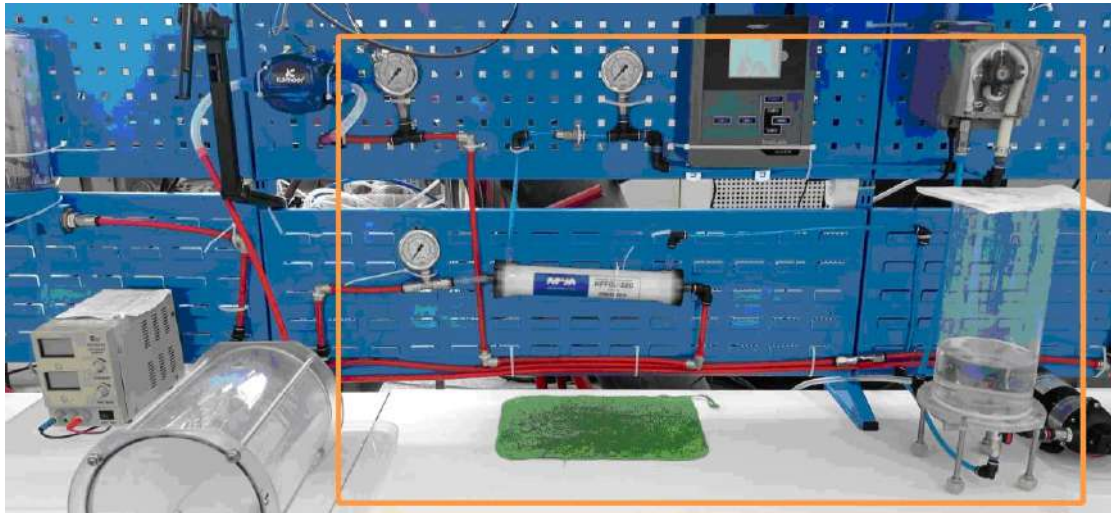
Σχ.32-1 Διαταξη αφαλάτωσης με NB.



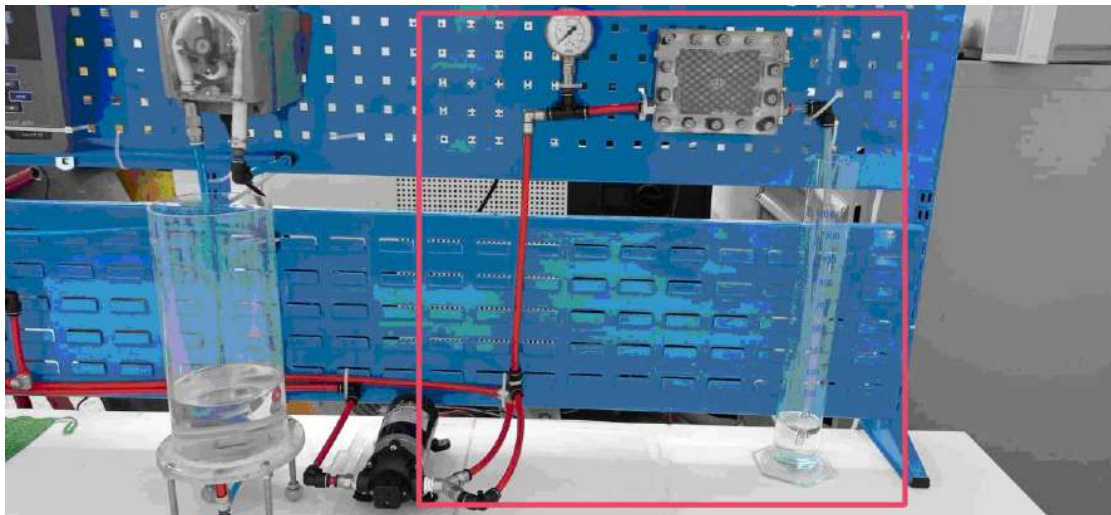
Σχ.32-2 Στάδιο επεξεργασίας του θαλασσινού νερού με NB ατμοσφαιρικού αέρα.



Σχ.32-3 Στάδιο NF με χρήση λευκής μεμβράνης.



Σχ.32-4 Στάδιο FO με χρήση μεμβράνης aquaporin.



Σχ.32-5 Στάδιο MD με χρήση κίτρινης μεμβράνης.

Task 3.3 Integration with TEI-EMT's renewable-energy infrastructure

Παραδοτέο: D3.3. Report on integration of the lab pilot unit with renewable infrastructure

Σύνδεση της πιλοτικής μονάδας με φωτοβολταϊκό σύστημα.



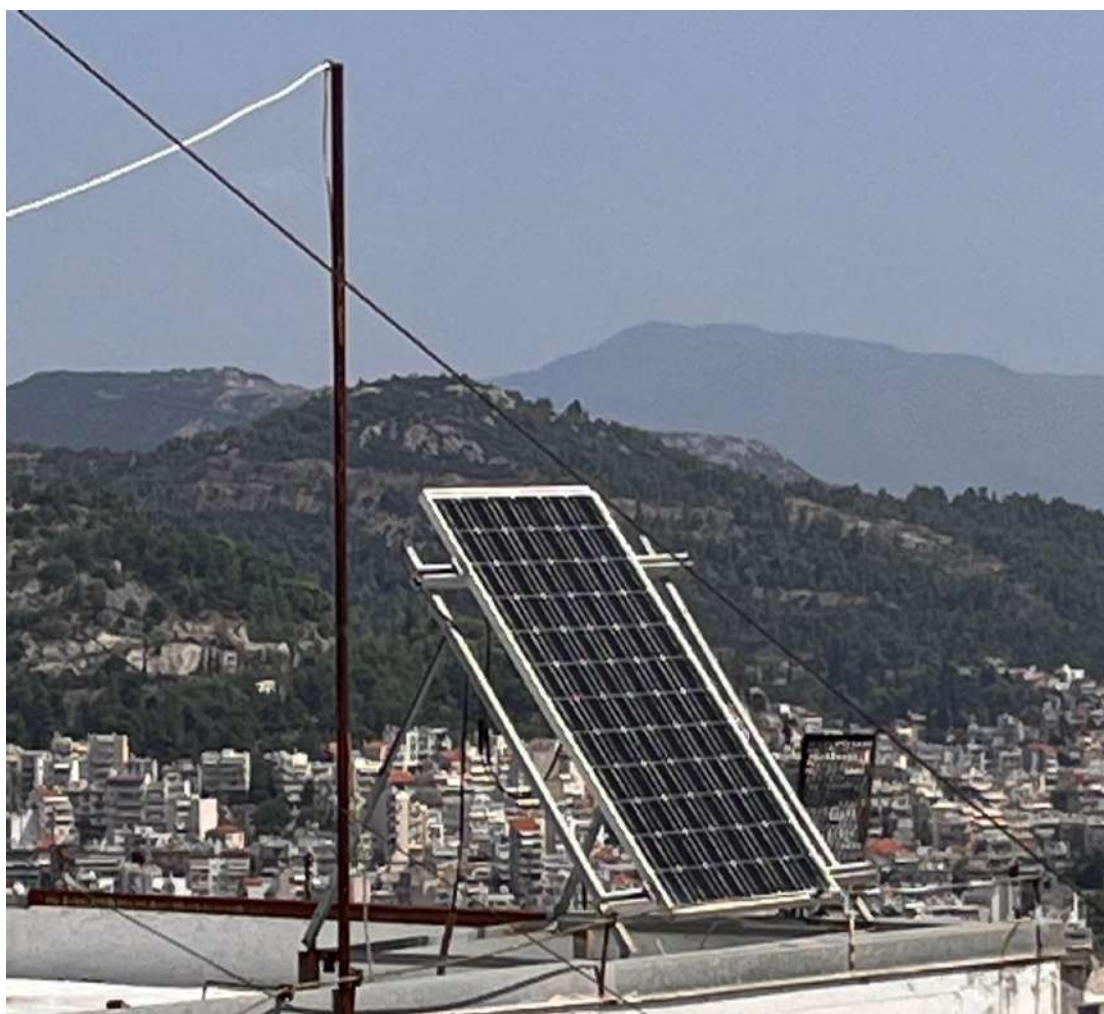
Σχ.33-1 Διάταξη αφαλάτωσης στο εργαστήριο.



Σχ.33-2 Σύνδεση με το φωτοβολταϊκό στοιχείο.



Σχ.33-3 Μπαταρίες φωτοβολταϊκού συστήματος.



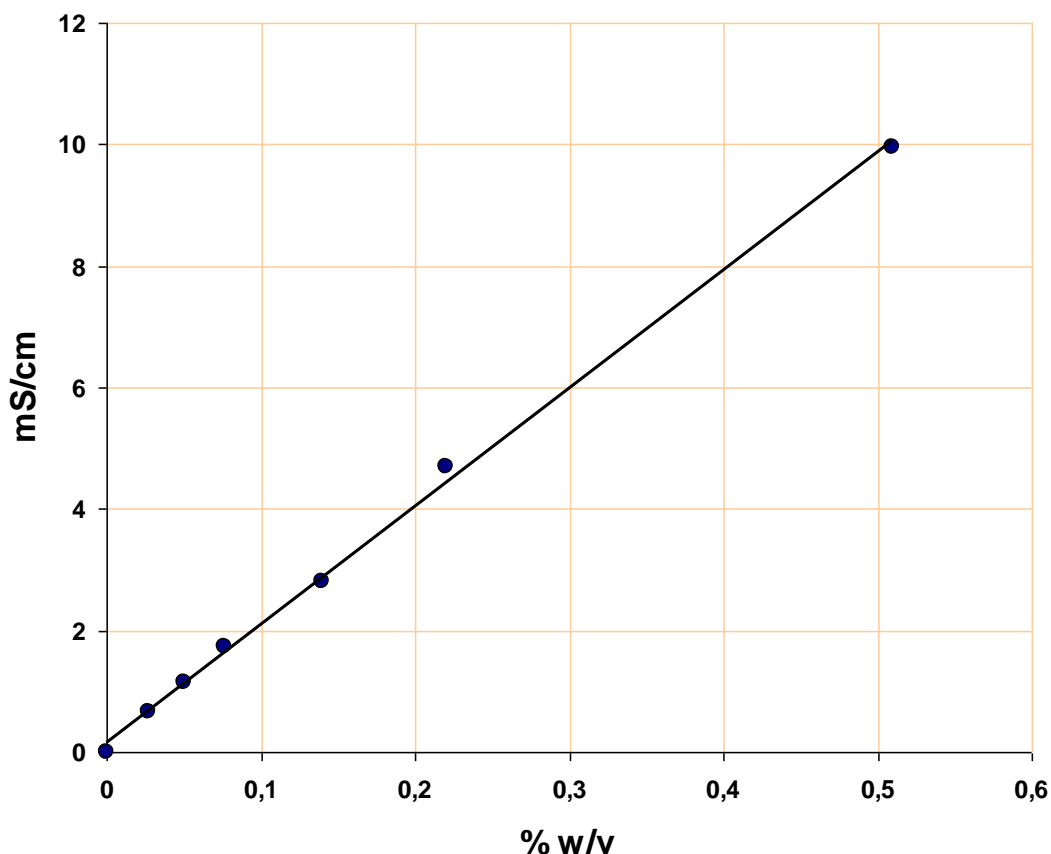
Σχ.33-4 Πάνελ.

Task 3.4. Testing of the hybrid desalination lab-pilot unit

Παραδοτέο: D3.4. Report on the results of the lab unit

341 Βαθμονόμηση διαλυμάτων και διάταξη NAMED.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης του άλατος σε $C=\%w/v$ με την αγωγιμότητα $c=mS/cm$ είναι γραμμική και ακολουθεί την εξίσωση: $c=19.42 \cdot C+0.16$.



Σχ.341-1 Βαθμονόμηση αγωγιμότητας διαλυμάτων.

Η διάταξη αφαλάτωσης NAMED (βλ. Σχ.32-1) περιλαμβάνει:

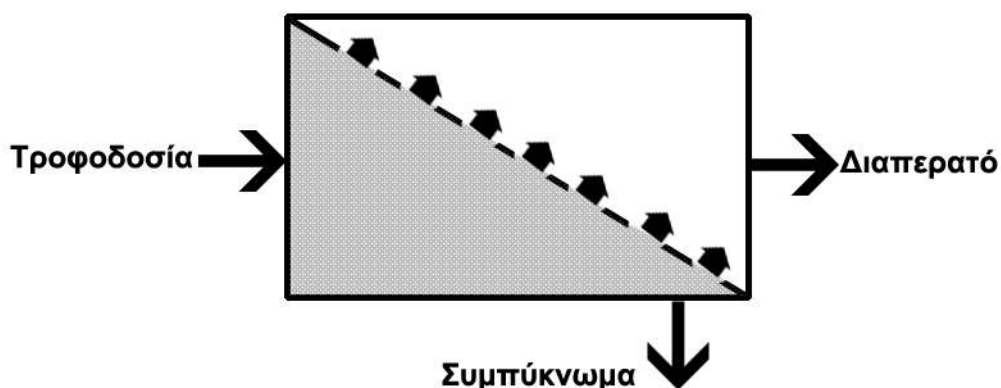
1. Τη διάταξη NF που περιέχει τη λευκή μεμβράνη.
2. Το σύστημα FO της βιομιμητικής μεμβράνης aquaporin με δύο περισταλτικές αντλίες, για την κυκλοφορία των υδατικών διαλυμάτων τροφοδοσίας (feed solution) και έλξης (draw solution), δύο αγωγιμόμετρα για την καταγραφή της αγωγιμότητας που αυξάνεται στο διάλυμα τροφοδοσίας καθώς συμπυκνώνεται και μειώνεται στο διάλυμα έλξης καθώς αραιώνεται, μανόμετρα.
3. Τη διάταξη MD που περιέχει την κίτρινη μεμβράνη, αναδευτήρα (stirrer) με θέρμανση του υδατικού διαλύματος στους $60^{\circ}C$ για την διαπέραση των ατμών και τη συλλογή καθαρού νερού.
4. Τη γεννήτρια παραγωγής NB.

342 Διάταξη NF



Σχ.342-1 Διάταξη NF.

Η διάταξη περιέχει ένα ψηφιακό τροφοδοτικό DC για την λειτουργία μιας αντλίας 12/24V παροχής 2-4.3LPM και πίεσης 35-70PSI. Ένα φίλτρο όπου τοποθετήθηκε η λευκή μεμβράνη επιφάνειας 100cm². Η διάταξη τροφοδοτείται με υφάλμυρο (ή θαλασσινό νερό).

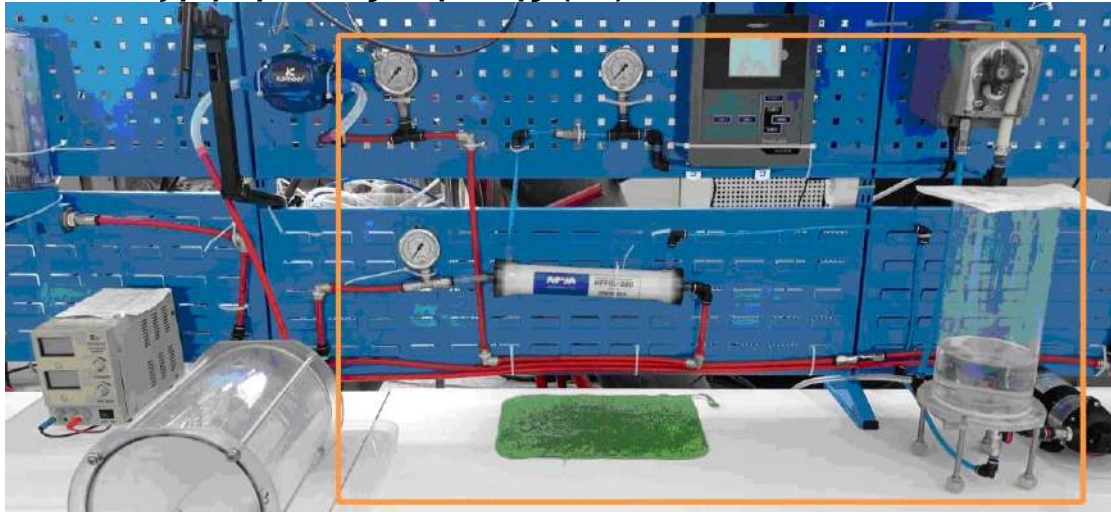


Σχ.342-1 Απεικόνιση λειτουργίας της μεμβράνης NF.

Η in-situ επιδόσεις της λευκής μεμβράνης έχουν ως εξής:

1. Πίεση λειτουργίας $P=2.5\text{bar}$.
2. Ισχύς αντλίας 30W.
3. Η επιφάνεια της μεμβράνης στη βαθμίδα είναι $A=100\text{cm}^2$.
4. Για την παραγωγή $V=27\text{mL}$ νερού απλής διέλευσης (single pass) από τη μεμβράνη απαιτούνται $t=11\text{min}$ και η αγωγιμότητα από $c_{in}=9.11\text{mS/cm}$ μειώνεται σε $c_{out}=8.86\text{mS/cm}$.
5. Ροή νερού (water flux) $F=14.7\text{LMH}$
6. Ενέργεια λειτουργίας για 1h λειτουργίας $30\text{W}\cdot 1\text{h}$ ή $E=0.03\text{kWh}$
7. Με μεμβράνες 1m^2 παράγονται 14.7L νερού. Συνεπώς η απαιτούμενη ενέργεια θα είναι $0.03/14.7$ ή $E=0.002\text{kWh/L}$.

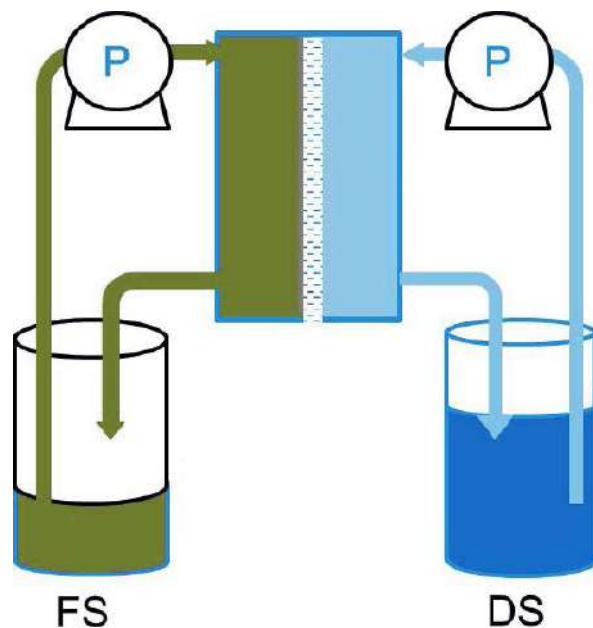
343 Διάταξη εμπρόσθιας ώσμωσης (FO)



Σχ.343-1 Διάταξη εμπρόσθιας ώσμωσης (FO).

Η διάταξη έχει δύο περισταλτικές αντλίες ισχύος 13W και παροχής από 1.5L/min έως 100L/min. Η περισταλτική αντλία στην αριστερή θέση τροφοδοτεί (βλ. κόκκινη σωληνογραμμή) την βιομιμητική μεμβράνη με υφάλμυρο νερό από το διάλυμα τροφοδοσίας (feed solution). Η περισταλτική Αντλία στην δεξιά θέση τροφοδοτεί (βλ. μπλε σωληνογραμμή) την βιομιμητική μεμβράνη με αλμυρό νερό από το διάλυμα έλξης στους 15°C. Τα διαλύματα τροφοδοσίας και έλξης έχουν αντίθετη φορά. Τα δύο αγωγιμόμετρα μετρούν την αλλαγή της αγωγιμότητας στα δύο υδατικά διαλύματα.

Από τα πειράματα που διεξήχθησαν στην διάταξη της εμπρόσθιας ώσμωσης παρατηρούμε την συμπεριφορά των διαλυμάτων τροφοδοσίας (Feed solution) και έλξης (Draw solution), όπου αυξάνεται η αγωγιμότητα του πρώτου λόγω της συμπύκνωσης που υφίσταται και αντίστοιχα μειώνεται στο δεύτερο λόγω της αραίωσης από το νερό που έλκεται από το πρώτο διάλυμα [16].

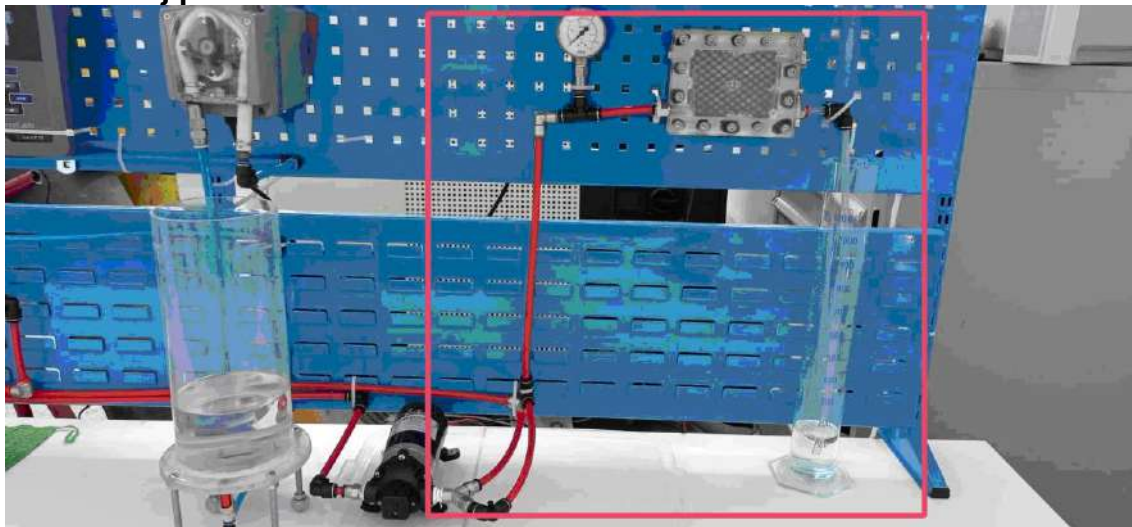


Σχ.343-2 Απεικόνιση λειτουργίας της μεμβράνης FO.

Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε η εμπορική μεμβράνη HFFO Aquaporin. Οι in-situ επιδόσεις της μεμβράνης έχουν ως εξής:

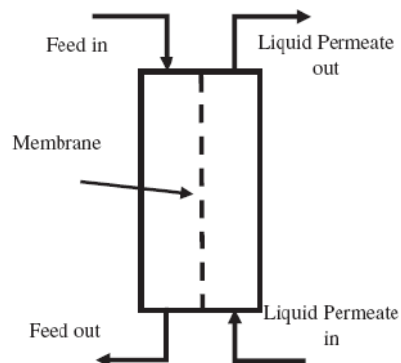
1. Επιφάνεια μεμβράνης 2.3m^2 .
2. Διάλυμα έλξης (draw solution) $V=1\text{L}$ αγωγιμότητας $c=28.5\text{mS/cm}$.
3. Διάλυμα τροφοδοσίας (feed solution) αγωγιμότητας $c=3.63\text{mS/cm}$.
4. Μετά $t=10\text{min}$ λειτουργίας της μεμβράνης ο όγκος του διαλύματος έλξης αυξήθηκε $V=1.3\text{L}$ και η αγωγιμότητα του μειώθηκε σε $c=19.3\text{mS/cm}$. Αντίστοιχα η αγωγιμότητα το διαλύματος τροφοδοσίας αυξήθηκε σε $c=4.07\text{mS/cm}$.
5. Ροή νερού (water flux) $F=0.78\text{LMH}$.
6. Επιστροφή αλάτων (specific reverse salt flux) $FR=0.14\text{g/L}$.
7. Ενέργεια λειτουργίας για 1h $E=0.026\text{kWh}$.
8. Με μεμβράνες 1m^2 μεταφέρονται 0.78L καθαρού νερού. Συνεπώς η απαιτούμενη ενέργεια είναι $0.026/0.78$ ή **$E=0.033\text{kWh/L}$** .

344 Διάταξη MD



Σχ.344-1 Διάταξη απόσταξης (MD).

Η διάταξη έχει μία αντλία παροχής 5.5L/min τάσης 12VDC έντασης 10A και πίεσης 170PSI , καθώς επίσης και ένα κελίο στο οποίο τοποθετείται η κίτρινη μεμβράνη επιφάνειας 100cm^2 . Το διάλυμα τροφοδοσίας (Feed solution) θερμαίνεται στους 60°C , οι ατμοί διέρχονται από την μεμβράνη MD (κίτρινη) και ακολούθως γίνεται υγροποίησή τους στην έξοδο.



Σχ.344-2 Απεικόνιση λειτουργίας της μεμβράνης MD.

Γενικές απαιτήσεις.

1. Για τη θέρμανση 1L νερού από $\theta=25^{\circ}\text{C}$ σε $\theta=60^{\circ}\text{C}$ απαιτούνται $t=12\text{min}$ λειτουργίας του θερμαντικού σώματος (heater) με αναδευτήρα ισχύος $HP_{\text{heater}}=550\text{W}$. Δηλαδή: $550\text{W}\cdot 12\text{h}/60 E=0.110\text{kWh/L}$.
2. Ισχύς αντλίας πίεσης $HP_{\text{pump}}=50\text{W}$.
3. Συντελεστής πόλωσης: $\tau=(T_{\text{fm}}-T_{\text{pm}})/(T_{\text{fb}}-T_{\text{pb}})$, όπου $T_{\text{fm}}=50^{\circ}\text{C}$ η θερμοκρασία στην πλευρά της μεμβράνης, $T_{\text{pm}}=40^{\circ}\text{C}$ η θερμοκρασία στη διαπερατή πλευρά της μεμβράνης, $T_{\text{fb}}=60^{\circ}\text{C}$ η θερμοκρασία στη λεκάνη τροφοδοσίας και $T_{\text{pb}}=10^{\circ}\text{C}$ η θερμοκρασία στη λεκάνη συλλογής.

Στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη που παρασκεύασαν οι Γερμανοί εταίροι (κίτρινη). Οι in-situ επιδόσεις της μεμβράνης έχουν ως εξής:

Κίτρινη μεμβράνη.

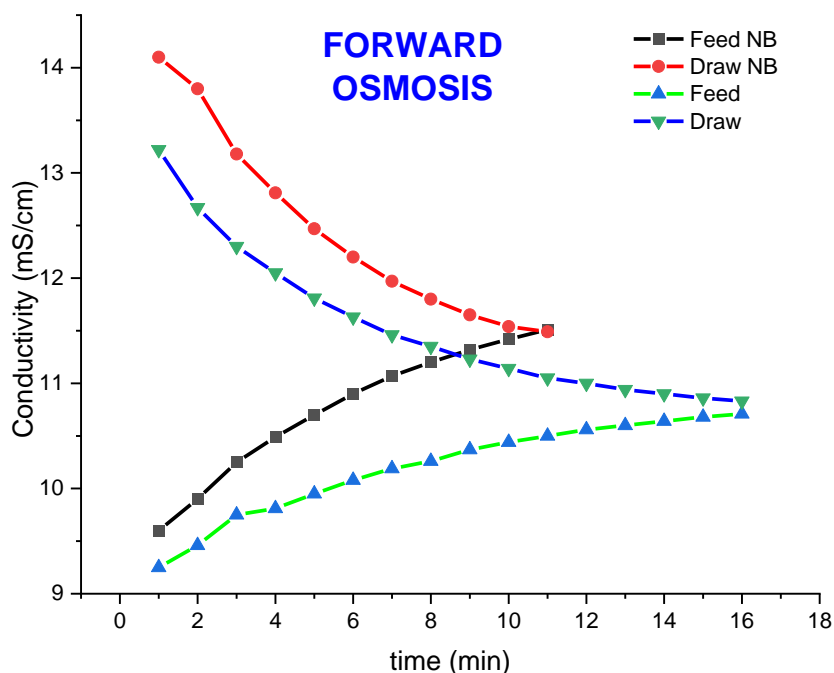
1. Πίεση λειτουργίας $P=6\text{bar}$.
2. Η επιφάνεια της μεμβράνης στη βαθμίδα είναι $A=100\text{cm}^2$.
3. Για την παραγωγή $V=26\text{mL}$ νερού απλής διέλευσης (single pass) από τη μεμβράνη απαιτούνται $t=9.5\text{min}$ και η αγωγιμότητα από $c_{\text{in}}=3.18\text{mS/cm}$ μειώνεται σε $c_{\text{out}}=2.63\text{mS/cm}$.
4. Ροή νερού (water flux) $F=16.4\text{LMH}$
5. Συντελεστής πόλωσης $\tau=0.2$.
6. Ενέργεια για 1h λειτουργίας $50\text{W}\cdot 1\text{h}$ ή $E=0.05\text{kWh}$.
7. Με μεμβράνες 1m^2 παράγονται 16.4L πόσιμου νερού. Συνεπώς η απαιτούμενη ενέργεια θα είναι $0.05/16.4$ ή **$E=0.003\text{kWh/L}$** .
8. Αν σε αυτή προστεθεί και η προθέρμανση του νερού $E=0.110\text{kWh/L}$ τότε το $E_{\text{ολ}}=0.113\text{kWh/L}$.

345 Εφαρμογές νανοφουσαλίδων (NB)

Επίδραση των NB στη διάταξη εμπρόσθιας ώσμωσης (FO)

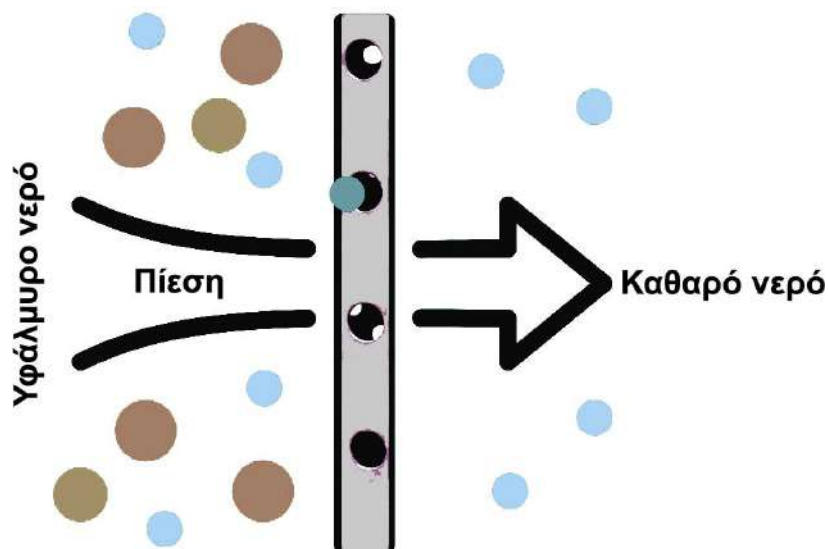
Εμπλουτίσαμε με NB τα διαλύματα τροφοδοσίας (Feed solution) και έλξης (Draw solution) στη διάταξη της εμπρόσθιας ώσμωσης και παρατηρήσαμε ότι ο ρυθμός εναλλαγής του νερού που μεταφέρεται από το ένα διάλυμα στο άλλο επιταχύνθηκε με αποτέλεσμα η διαδικασία να γίνεται κατά περίπου 31% ταχύτερα. Οι in-situ επιδόσεις της μεμβράνης FO με διαλύματα εμπλουτισμένα με NB έχουν ως εξής:

1. Επιφάνεια μεμβράνης 2.3m^2 .
2. Διάλυμα έλξης (draw solution) $V=1\text{L}$ αγωγιμότητας $c=30.6\text{mS/cm}$.
3. Διάλυμα τροφοδοσίας (feed solution) αγωγιμότητας $c=3.75\text{mS/cm}$.
4. Μετά $t=6.9\text{min}$ λειτουργίας της μεμβράνης ο όγκος του διαλύματος έλξης αυξήθηκε $V=1.3\text{L}$ και η αγωγιμότητα του μειώθηκε σε $c=24.6\text{mS/cm}$. Αντίστοιχα η αγωγιμότητα το διαλύματος τροφοδοσίας αυξήθηκε σε $c=4.88\text{mS/cm}$.
5. Ροή νερού (water flux) $F=1.13\text{LMH}$. Αύξηση ροής νερού $\sim 45\%$.
6. Επιστροφή αλάτων (specific reverse salt flux) $FR=0.45\text{g/L}$.
7. Ενέργεια λειτουργίας για 1h: $E=0.026\text{kWh}$.
8. Με μεμβράνες 1m^2 μεταφέρονται 1.13L καθαρού νερού. Συνεπώς η απαιτούμενη ενέργεια είναι $0.026/1.13$ ή **$E=0.023\text{kWh/L}$** . Μείωση ενέργειας $\sim 30\%$.



Σχ.345-1 Επίδραση των NB στα διαλύματα διαλυμάτα τροφοδοσίας και έλξης.

Για συγκριτικούς λόγους εξετάστηκαν και οι επιδόσεις μίας εμπορικής μεμβράνης αντίστροφης ώσμωσης.



Σχ.345-2 Απεικόνιση λειτουργίας μεμβράνης RO (Re: sciencenotes.org).

Επιδόσεις RO:

1. Για την παραγωγή 1L πόσιμο νερού $c=0.325\text{mS/cm}$ απαιτούνται 5.5min λειτουργίας της μεμβράνης με αντλία πίεσης ισχύος 237W.
2. Ενέργεια $E=0.022\text{kWh/L}$.

Επεξεργασία νερού βρύσης με NB

Η επεξεργασία με NB του νερού της βρύσης δείχνει μείωση της αγωγιμότητας κατά 38%. Συγκεκριμένα, σε 4L νερού βρύσης έγινε εισαγωγή ατμοσφαιρικού αέρα 0.8L/min δια μέσου της γεννήτριας NB. Αρχικά η αγωγιμότητα του νερού ήταν 465 μ S/cm, μετά την επεξεργασία μειώθηκε στα 290 μ S/cm και εμφανίζεται ιζανοποίηση των αλάτων μαγνησίου και ασβεστίου. Μείωση λαμβάνει χώρα και στα βαρέα μέταλλα, εκτός από αυτά που συμβάλλουν στο πορώδες βύσμα της γεννήτριας.

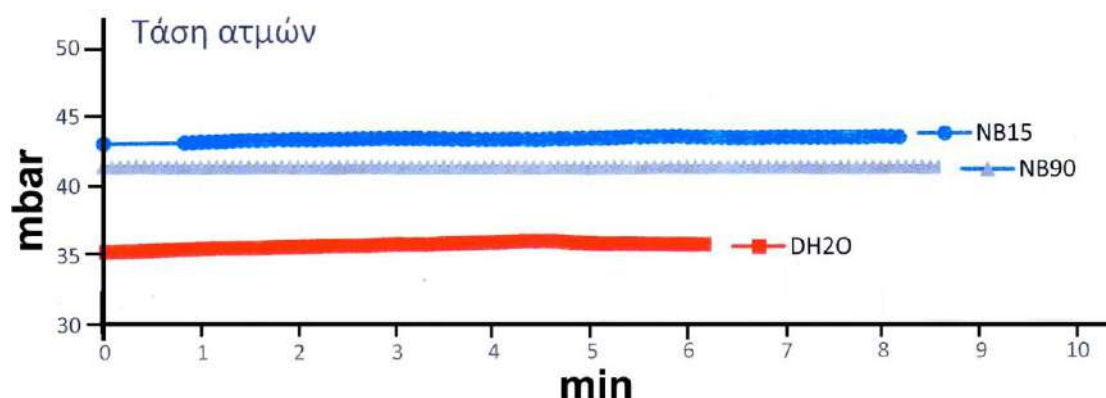
ω/α	Κωδικός δείγματος	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ (μg/L)											
		7Li	9Be	11B	27Al	51V	53Cr	55Mn	56Fe	59Co	60Ni	63Cu	66Zn
1.	TAP WATER	4.7	0.0	4.4	0.6	0.6	2.0	0.6	5.3	0.3	1.8	20.9	7092
2.	RESIDUAL WATER	5.6	0.0	6.8	25.6	0.5	1.2	3.4	-2.7	0.3	37.9	2154	1195
3.	TREATED WATER	5.0	0.0	5.6	7.8	0.5	0.6	1.6	-2.6	0.3	41.8	3813	1180

ω/α	Κωδικός δείγματος	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ (μg/L)										
		66Zn	75As	77Se	88Sr	95Mo	111Cd	137Ba	202Hg	208Pb	209Bi	238U
1.	TAP WATER	7092	0.6	0.3	211.3	2.2	0.4	13.2	0.1	10.1	0.0	1.5
2.	RESIDUAL WATER	1195	0.4	0.3	105.6	2.4	0.0	12.8	0.1	5.1	0.0	0.5
3.	TREATED WATER	1180	0.4	0.2	100.4	2.2	0.0	8.5	0.1	2.2	0.0	0.4

Σχ.345-2 Επεξεργασία βαρέων μετάλλων νερού βρύσης με NB. Μέθοδος ανάλυσης ICP-MS

Επίδραση των NB στην τάση ατμών

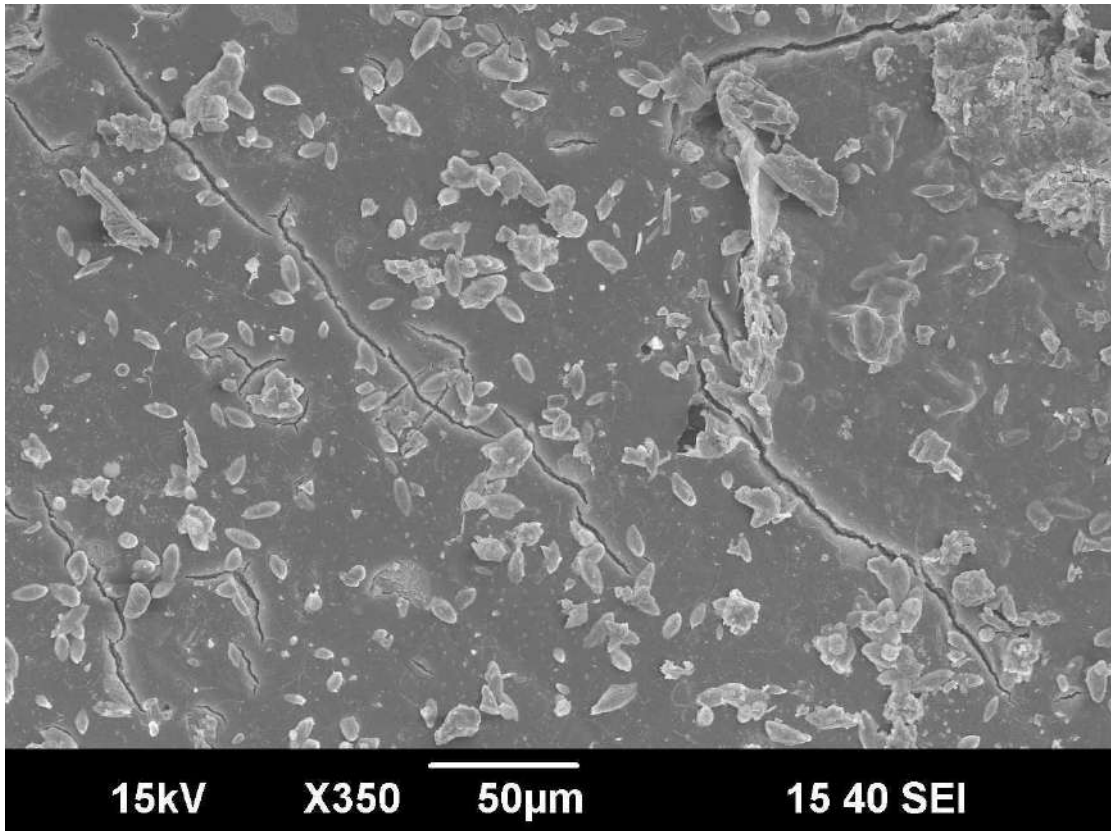
Η παρουσία NB στο νερό αυξάνει την τάση ατμών με αποτέλεσμα να κάνει φθηνότερη τη διαδικασία απόσταξης με μεμβράνες (MD). Από το διάγραμμα που ακολουθεί προκύπτει ότι η NB αυξάνουν την τάση ατμών από αυτή που αντιστοιχεί στους 25°C σε αυτή που αντιστοιχεί στους 30°C. Δηλαδή η διεργασία κερδίζει περίπου 5°C.



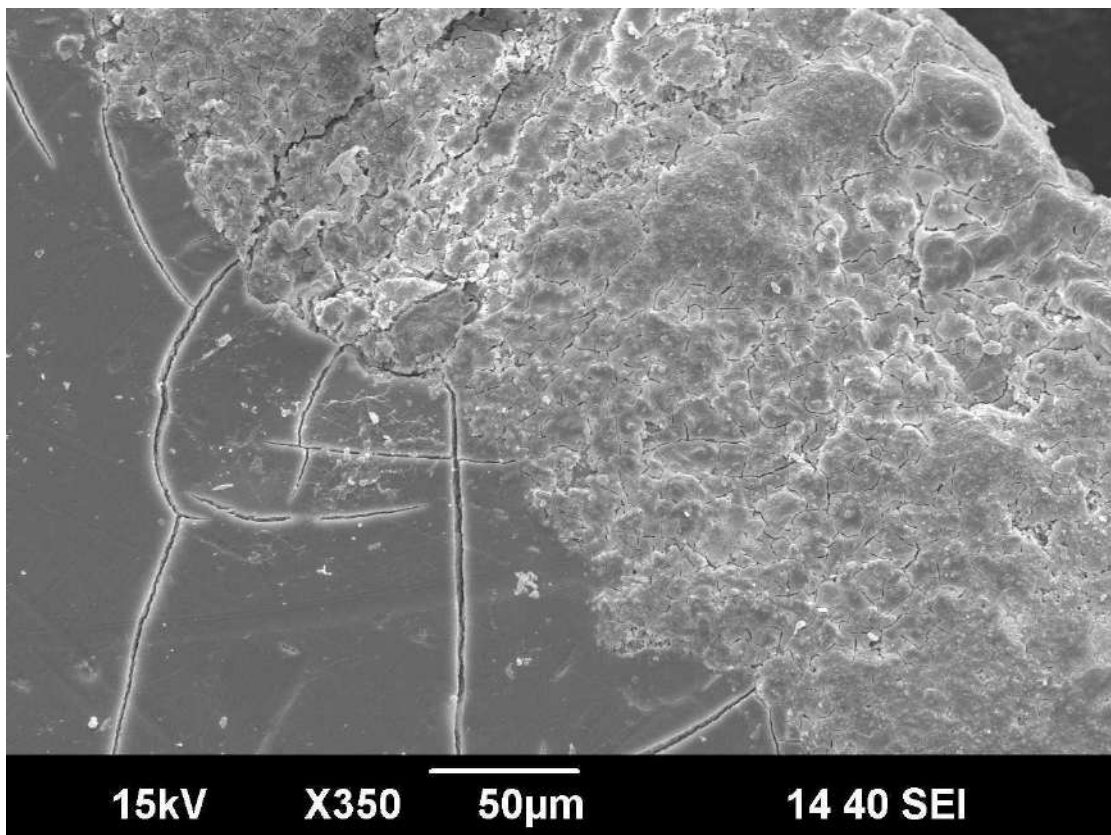
Σχ.345-3 Τάση ατμών στους 25°C για DIW, DIW με NB 90min παραγωγής, και DIW με NB 15min παραγωγής.

Επίδραση NB στον καθαρισμό των μεμβρανών: SEM

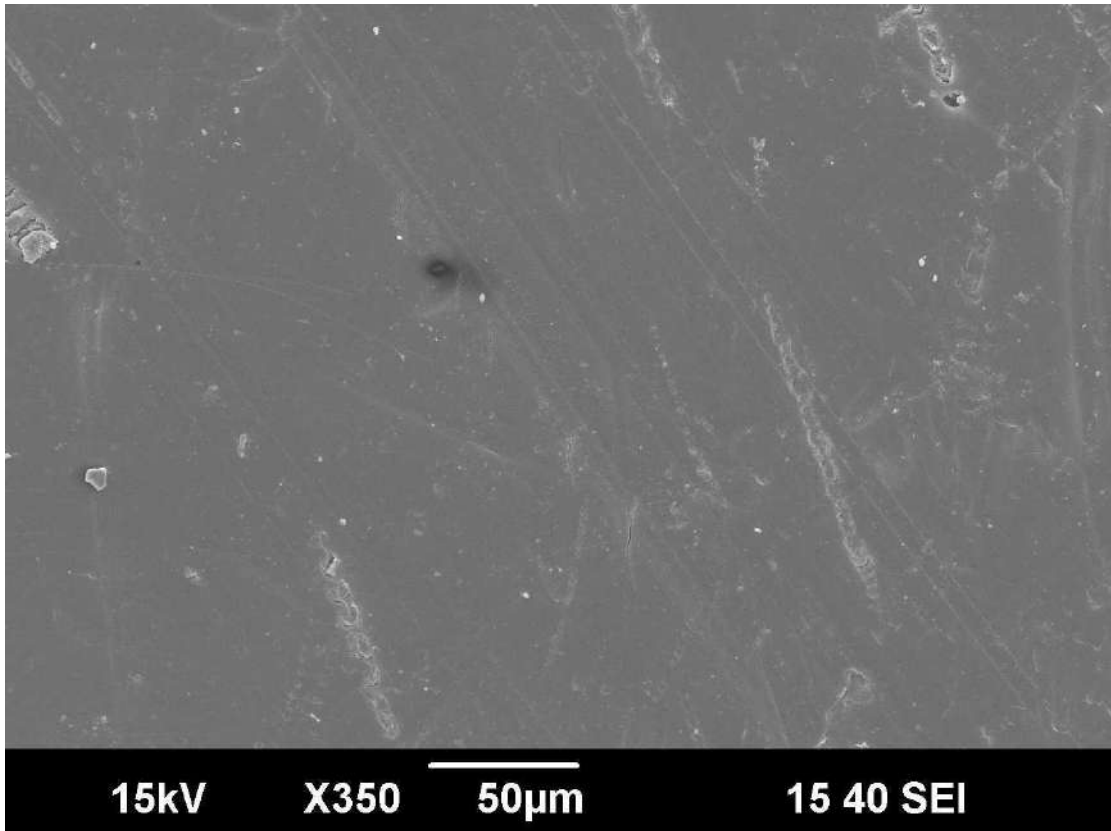
Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στο παρόν project, λευκή, κίτρινη και αμαρογρίνη εμβαπτίστηκαν για 24hr σε θαλασσινό νερό και ακολούθως ξεπλύθηκαν με νερό βρύσης και νερό με NB. Τα αποτελέσματα μελετήθηκαν με SEM.



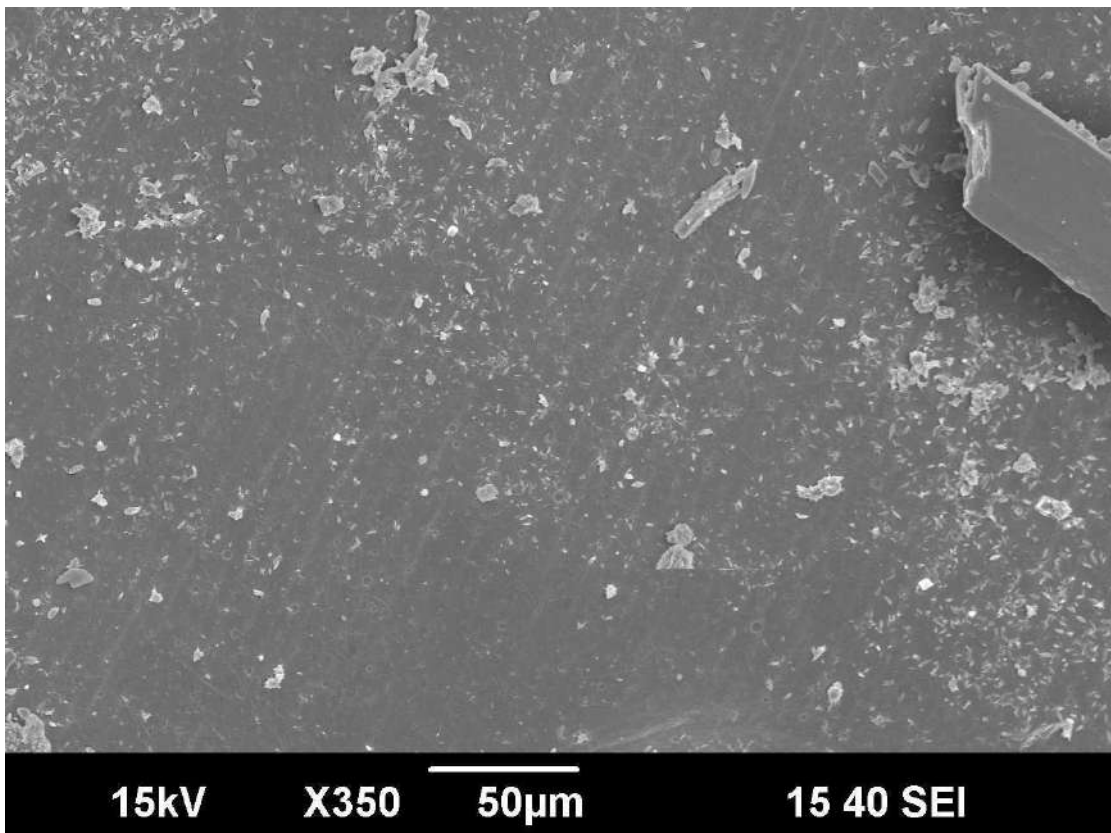
Σχ.345-4 Λευκή μεμβράνη σε θαλασσινό νερό.



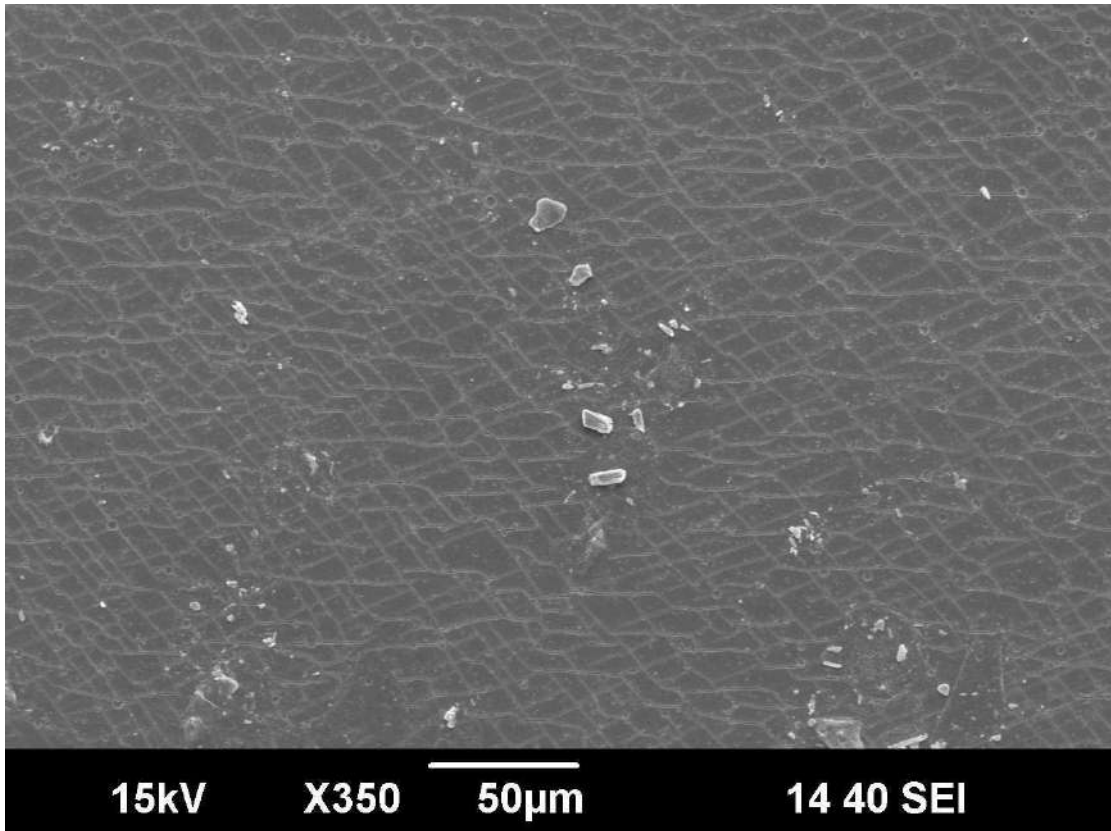
Σχ.345-5 Λευκή μεμβράνη μετά από ξέπλυμα με νερό βρύσης.



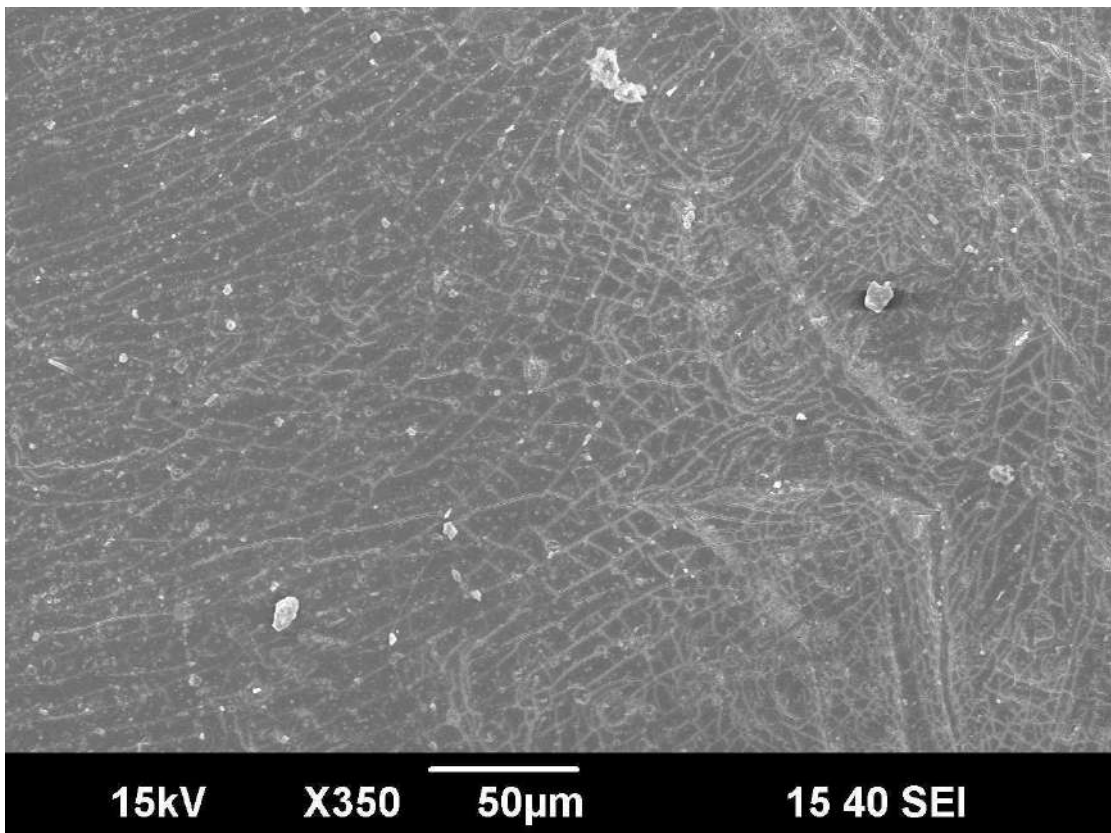
Σχ.345-6 Λευκή μεμβράνη μετά από ξέπλυμα με νερό με NB.



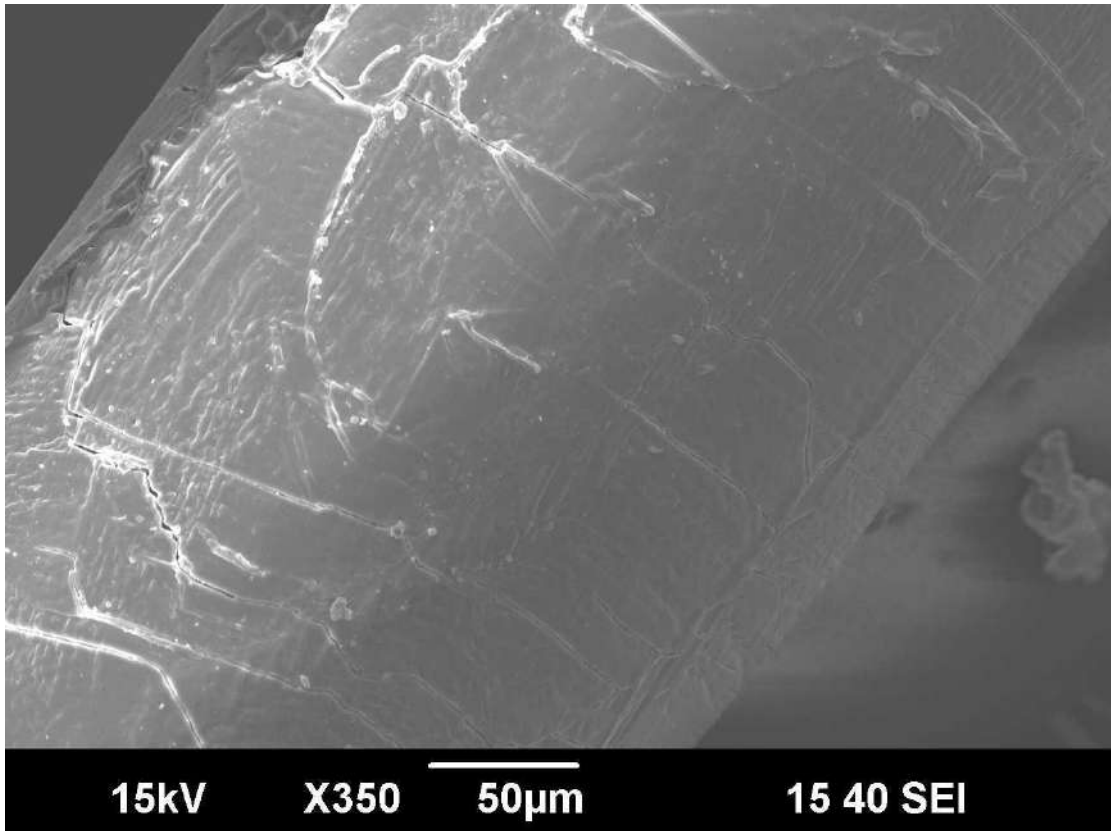
Σχ.345-7 Κίτρινη μεμβράνη σε θαλασσινό νερό.



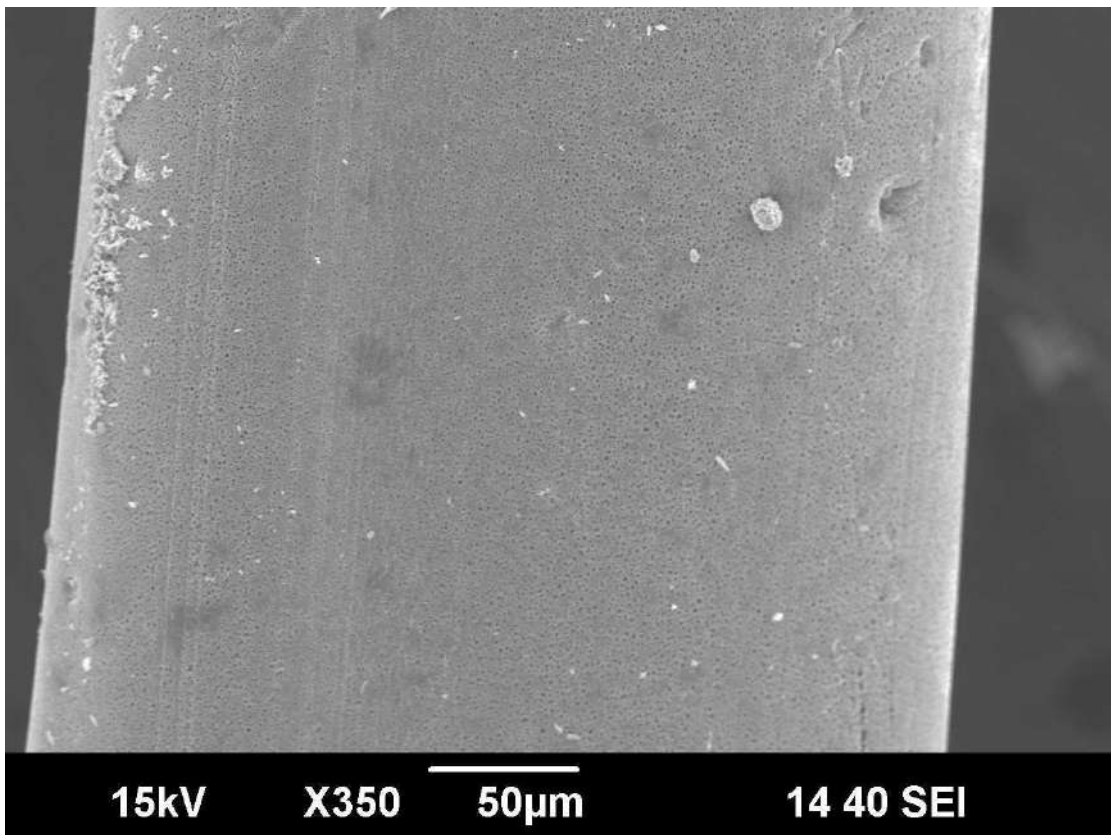
Σχ.345-8 Κίτρινη μεμβράνη μετά από ξέπλυμα με νερό βρύσης.



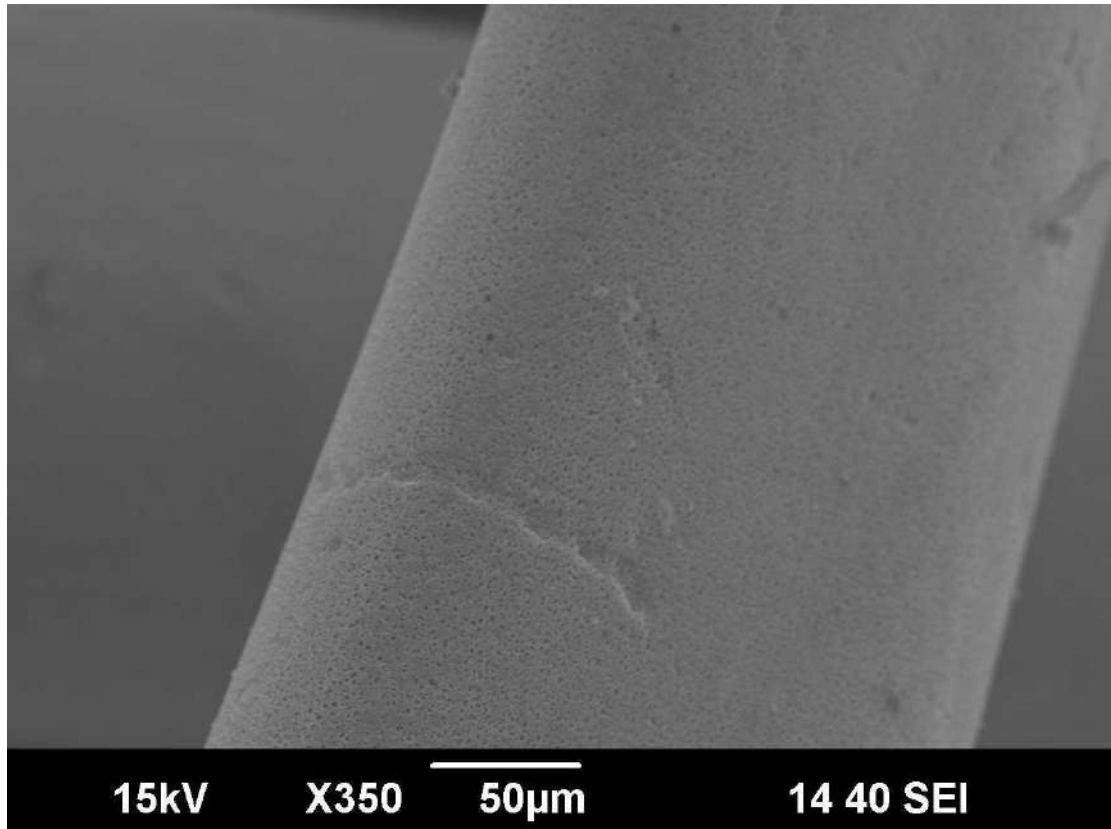
Σχ.345-9 Κίτρινη μεμβράνη μετά από ξέπλυμα με νερό με NB.



Σχ.345-10 Aquarogin σε θαλασσινό νερό.



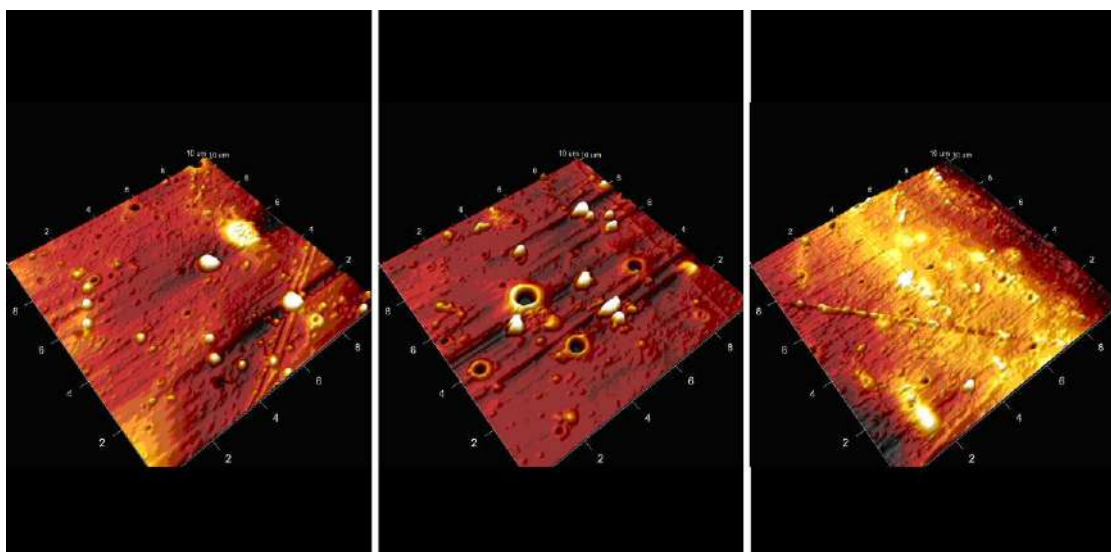
Σχ.345-11 Aquarogin μετά από ξέπλυμα με νερό βρύσης.



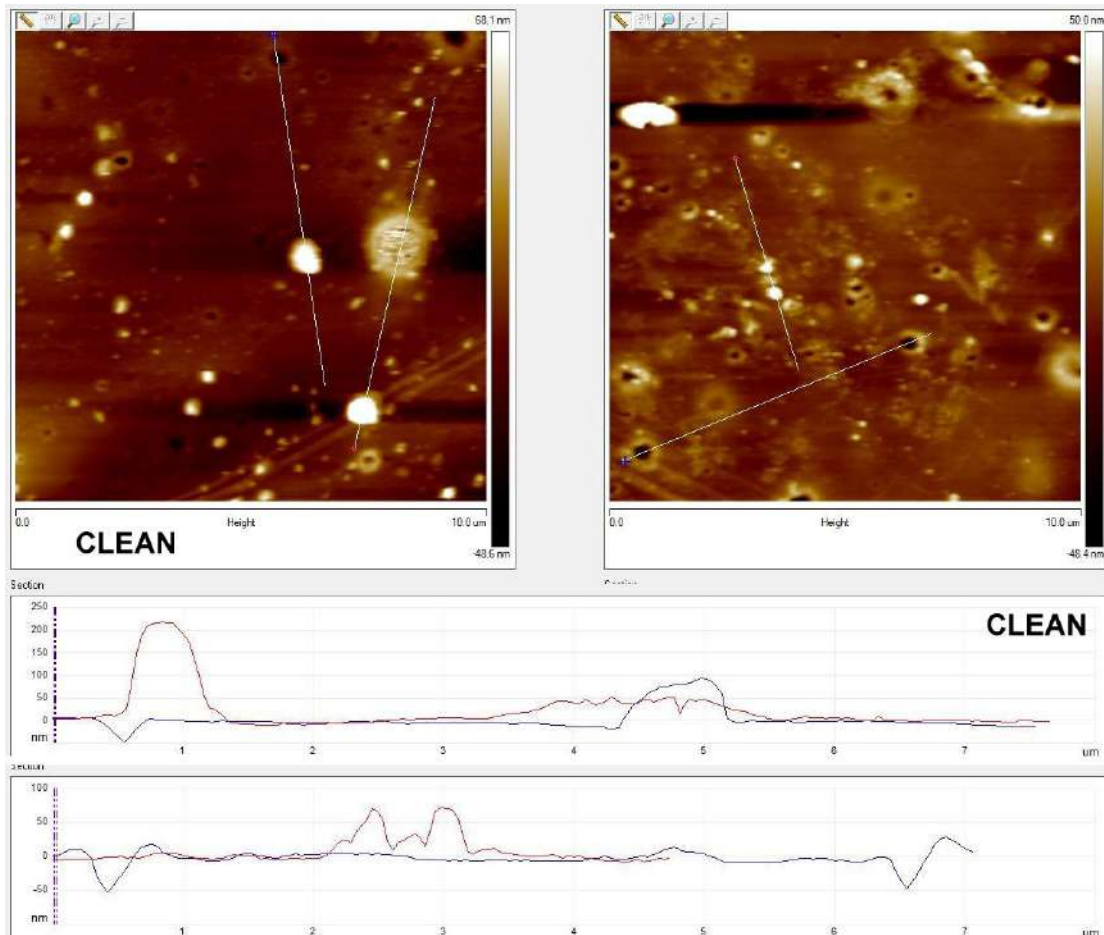
Σχ.345-12 Aquarogin μετά από ξέπλυμα με NB.

Επίδραση αλάτων στην επιφάνεια των μεμβρανών: AFM

Η επίδραση του θαλασσινού νερού και του νερού βρύσης στην επιφάνεια της κίτρινης μεμβράνης εξετάστηκε με AFM. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι στην περίπτωση του θαλασσινού νερού σχηματίζονται κρατήρες ενώ στην περίπτωση του νερού βρύσης δημιουργούνται αλλοιώσεις σε όλη την έκταση της επιφανείας.



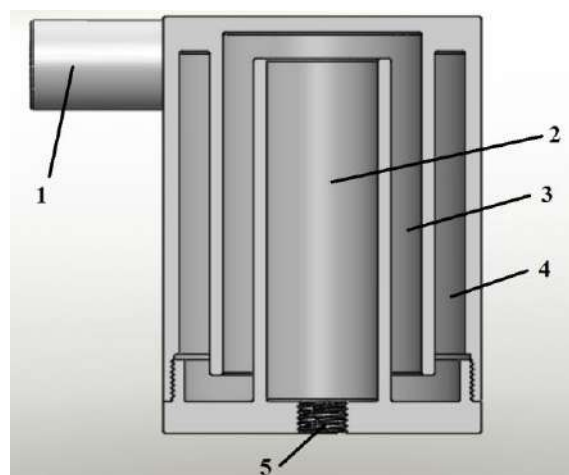
Σχ.345-13 Κίτρινη μεμβράνη. Από αριστερά: Καθαρή, σε θαλασσινό νερό, σε νερό βρύσης.



Σχ.345-14 Όρη και κρατήρες στην επιφάνεια της κίτρινης μεμβράνης πριν και μετά την διαπέραση νερού βρύσης. Οι κρατήρες παραμένουν ίδιοι αλλά τα όρη μειώνονται.

Ανάπτυξη γεννήτριας NB

Τα αποτελέσματα της επίδρασης των NB στη διεργασία της αφαλάτωσης έδειξαν ότι αυτά βοηθάνε στην όλη διαδικασία.

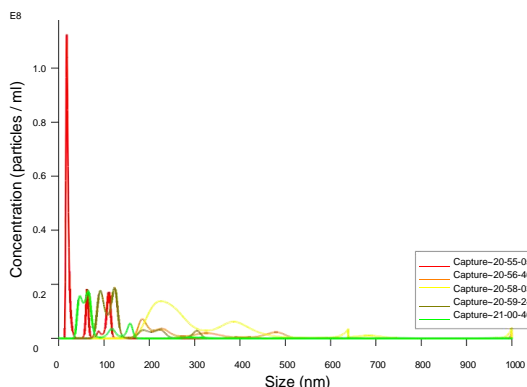


Σχ.344-15 Τομή της τριτοβάθμιας γεννήτριας όπου διέρχονται οι σχηματιζόμενες δίνες νερού. Το σύστημα αποτελείται από την είσοδο (1), την έξοδο (5) και τρεις θαλάμους (2, 3 και 4). Με τη μέθοδο αυτή η γεννήτρια παράγει με την πίεση του δικτύου ύδρευσης NB μέσου μεγέθους 200nm και υψηλής συγκέντρωσης 10^9 NB/mL. Η κατασκευή της γίνεται με τρισδιάστατη εκτύπωση

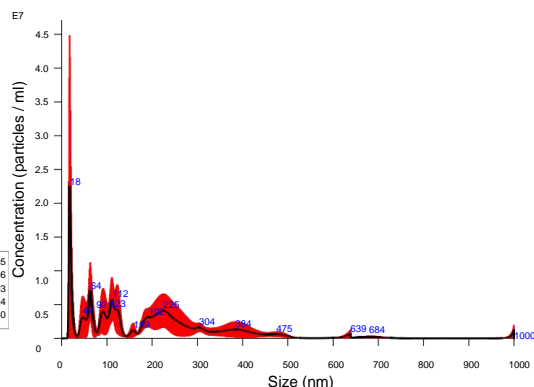
Για την παραγωγή NB χρησιμοποιήθηκε μία γεννήτρια με πορώδη κεφαλή η οποία περιγράφεται στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας EP2995369A1 [17]. Ωστόσο η γεννήτρια αυτή αφενός αφήνει ρινίσματα της πορώδους κεφαλής αφετέρου έχει ενεργειακές απαιτήσεις. Για τους λόγους αυτούς κατασκευάστηκε νέα γεννήτρια η οποία παράγει NB με το φαινόμενο της σπηλαιώσης και της διάσπασης της αέριας φάσης στην ζώνη υποπίεσης της δίνης με την κυκλοφορία του νερού μέσα από ειδικές γεωμετρίες συστημάτων.

NANOSIGHT

Capture 2021-10-21 20-54-17



FTLA Concentration / Size graph for Experiment:
Capture 2021-10-21 20-54-17



Averaged FTLA Concentration / Size for Experiment:
Capture 2021-10-21 20-54-17
Error bars indicate +/- 1 standard error of the mean

Included Files	Results
Capture 2021-10-21 20-55-05 Capture 2021-10-21 20-56-46 Capture 2021-10-21 20-58-03 Capture 2021-10-21 20-59-24 Capture 2021-10-21 21-00-40	Stats: Merged Data Mean: 200.2 nm Mode: 17.7 nm SD: 159.6 nm D10: 20.9 nm D50: 188.4 nm D90: 398.8 nm
Details NTA Version: NTA 3.4 Build 3.4.4 Script Used: SOP Standard Measurement 08-54-17PM 210- Time Captured: 20:54:17 21/10/2021 Operator: ram Pre-treatment: Sample Name: new gen_3d Diluent: water Remarks:	Stats: Mean +/- Standard Error Mean: 177.1 +/- 57.0 nm Mode: 123.2 +/- 37.9 nm SD: 84.8 +/- 22.5 nm D10: 107.1 +/- 37.1 nm D50: 143.8 +/- 49.3 nm D90: 285.4 +/- 77.0 nm Concentration: 1.07e+09 +/- 2.49e+08 particles/ml 58.4 +/- 13.6 particles/frame 124.6 +/- 31.3 centres/frame
Capture Settings Camera Type: CCD Laser Type: Green Camera Level: 13 Slider Shutter: 1390 Slider Gain: 372 FPS: 30.0 Number of Frames: 1800 Temperature: 21.7 - 22.0 °C Viscosity: (Water) 0.953 - 0.960 cP Dilution factor: Dilution not recorded	
Analysis Settings Detect Threshold: 3 Blur Size: Auto Max Jump Distance: Auto: 4.8 - 16.8 pix	

Σχ.345-16 Μέτρηση μεγέθους και συγκέντρωσης παραγόμενων NBs.

346 Ανάπτυξη δεύτερης πιλοτικής μονάδας αφαλάτωσης χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης από την ECOTECH.

Παρατίθεται η ενσωμάτωση της μεμβράνης κοίλων ινών υψηλής διαπερατότητας και απόρριψης αλάτων σε ένα σύστημα NF-RO-FO για την παραγωγή αρδευτικού νερού.

Το στοιχείο της FO (Aquarogin) συμβάλλει στη συμπύκνωση του κατακρατήματος και την ανάκτηση Mg^{+2} , Ca^{+2} και θειικών αλάτων. Ο στόχος είναι να επιτευχθεί μια λειτουργία σχεδόν μηδενικής απόρριψης υγρών (ZLD).



Σχ.346-1 Σύστημα NF-RO-FO

Στο σύστημα μελετώνται δύο διαφορετικά διαλύματα τροφοδοσίας: ένα $MgCl_2$ και ένα $NaCl$ με ίδια αγωγιμότητα 1000 ppm. Αυτά τα διαλύματα επεξεργάζονται πρώτα στο στοιχείο νανοδιήθησης όπου το διήθημα εισάγεται στο στοιχείο RO. Το διήθημα του στοιχείου RO συλλέγεται και χρησιμοποιείται

ως νερό άρδευσης και το συμπύκνωμα αναμιγνύεται με το συμπύκνωμα της νανοδιήθησης και εισάγεται στο στοιχείο FO. Στο στοιχείο FO το συμπυκνωμένο διάλυμα συμπυκνώνεται περαιτέρω ενώ το διάλυμα έλξης αραιώνεται.

Το λογισμικό CSM Pro χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς του στοιχείου RO (Water Pro). Συγκεκριμένα, τα δεδομένα εισόδου ήταν η αγωγιμότητα του διαλύματος τροφοδοσίας, η ροή του διηθήματος και η ανάκτηση (ροή διήθησης/ροή τροφοδοσίας) και τα δεδομένα εξόδου η αγωγιμότητα του διηθήματος και η εφαρμοζόμενη πίεση.

Όσον αφορά το στοιχείο Forward Osmosis, τα γενικά χαρακτηριστικά φαίνονται στον Πίνακα που ακολουθεί. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης και του ρυθμού ροής χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις.

Πίνακας 346-1
Γενικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης FO

Water Flux (LMH)	11
Specific reverse salt flux (g/m ² /h)	0.15
Membrane area (m ²)	2.3

$$C_{\text{concentrated}} = (C_{\text{feed}} * Q_{\text{concentrated}}) + \text{Salt Flow} / Q_{\text{concentrated}}$$

$$C_{\text{draw out}} = (C_{\text{draw in}} * Q_{\text{draw out}}) - \text{Salt Flow} / Q_{\text{draw out}}$$

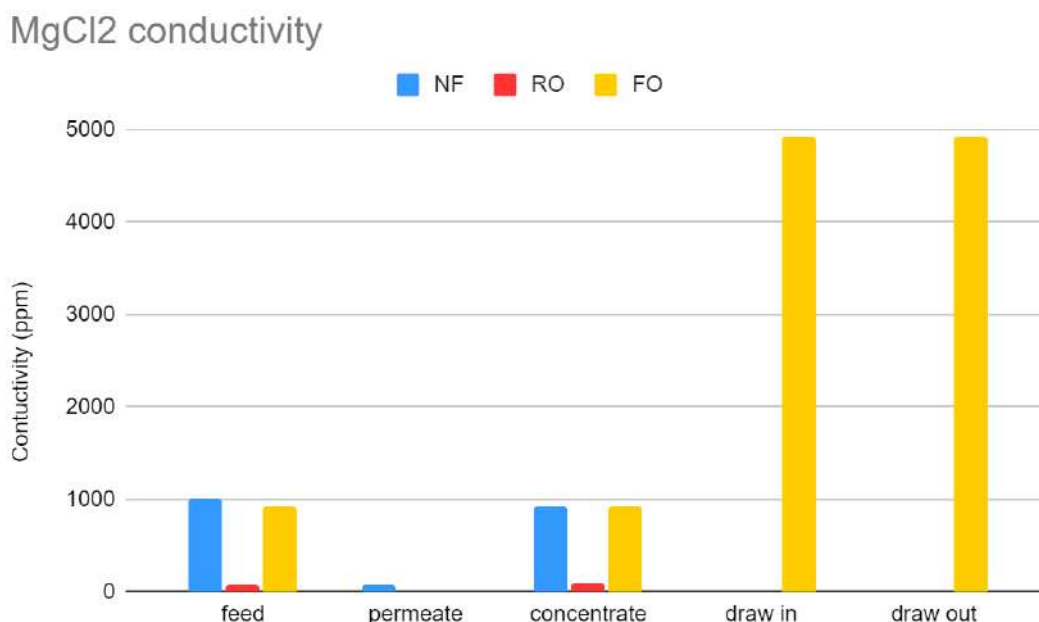
$$Q_{\text{concentrated}} = Q_{\text{feed}} - \text{Water flow}$$

$$Q_{\text{draw out}} = Q_{\text{draw in}} + \text{Water flow}$$

$$\text{Water flow} = (\text{Water flux}) * (\text{membrane area})$$

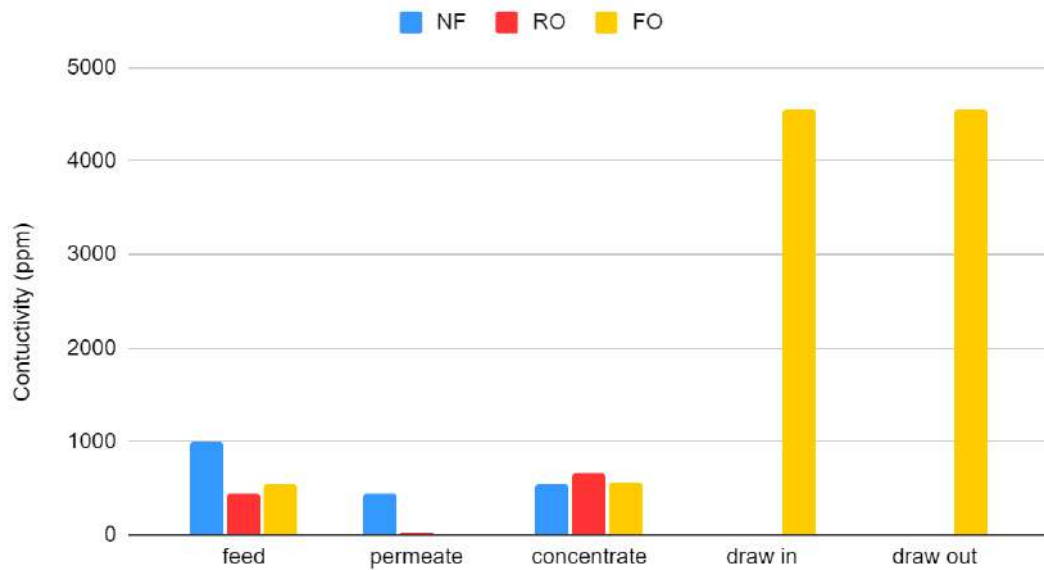
$$\text{Salt flow} = (\text{Specific reverse salt flux}) * (\text{membrane area})$$

Τα αποτελέσματα έχουν ως εξής:



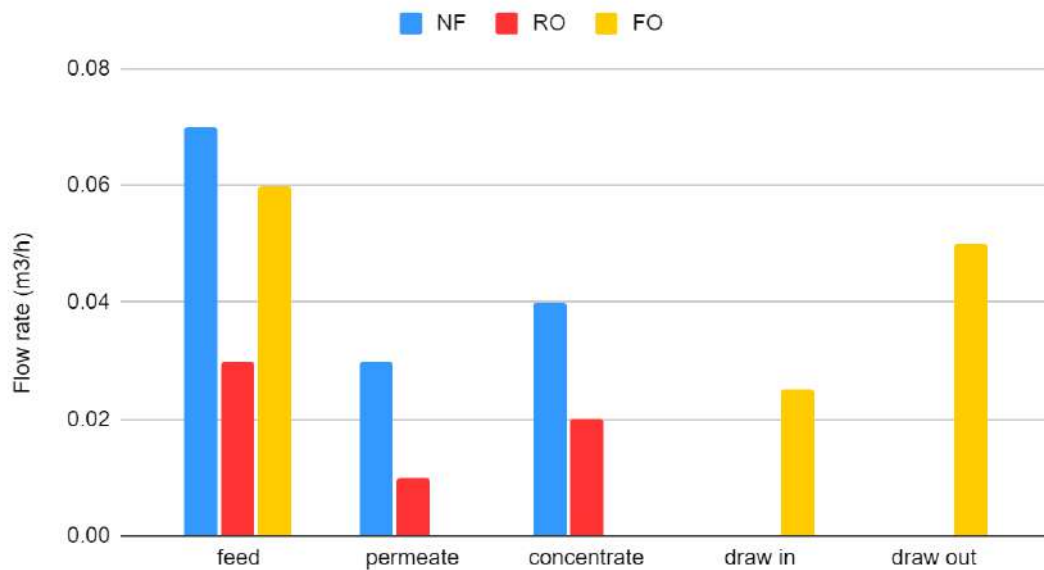
Σχ.346-2 Αγωγιμότητα MgCl₂

NaCl conductivity



Σχ.346-3 Αγωγιμότητα NaCl

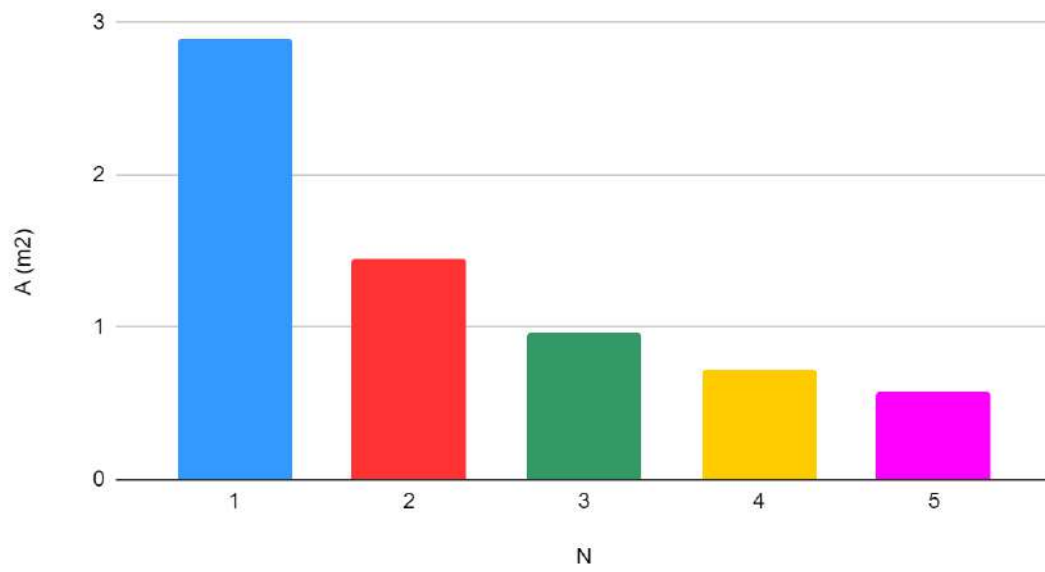
Flow rate



Σχ.346-4 Ρυθμός ροής

Για να επιτύχουμε τα παραπάνω αποτελέσματα και να παραγάγουμε μια ροή διήθησης, $Q=0.03\text{m}^3/\text{h}$ έχουμε 3 βαθμούς ελευθερίας: ροή διηθήματος (LMH), αριθμό μονάδων (N) και εμβαδόν επιφάνειας μεμβράνης (A). Εάν η ροή του διηθήματος διατηρηθεί σταθερή $J=10.39\text{LMH}$ τότε η επιφάνεια της μεμβράνης, A είναι: $A=Q*1000/(J*N)$. Τα αποτελέσματα στο παρακάτω σχήμα δείχνουν ότι η αύξηση του αριθμού των στοιχείων νανοδιήθησης μειώνει την επιφάνεια της μεμβράνης.

Membrane surface area vs element number



Σχ.346-5 Εμβαδόν επιφανείας των μεμβρανών προς αριθμό στοιχείων.

Work package number: 4

Work package title: Feasibility Study

Activity Type: RTD

Participant short name

1. EMT- 5 PM
2. ECO-14 PM
3. HZG- 2 PM
4. FCAR- 0 PM

Objectives: Development of models and simulation for upscaling the developed technologies.

Description of work

Task 4.1 Market research; market research will be undertaken to illustrate the characteristics unique to the water market to help make decisions for your business.

Task 4.2 Cost-benefit analysis; a systematic approach will be used to determine the strengths and weaknesses of the developed technologies, and map its position in the current state-of-the-art. The benefits and costs will be expressed in monetary terms, and adjusted for time, so that all flows of benefits over time are expressed on a common basis in terms of their net present value.

Task 4.3 Development of models; A dynamic lumped-parameter model will be derived using first-principles, computing parameters from experimental data to minimize the error between model predictions and the developed lab pilot desalination system.

Task 4.4 Development of simulation; a real-world simulation will be developed, that uses the model in the previous deliverable to determine the right upscaling parameters and mechanisms for the potential development of an industrial desalination unit.

Deliverables

D4.1 Market research report

04.2 Cost-benefit analysis

04.3 Report on models

04.4 Report on developed simulations



Task 4.1 Market research; market research will be undertaken to illustrate the characteristics unique to the water market to help make decisions for your business.

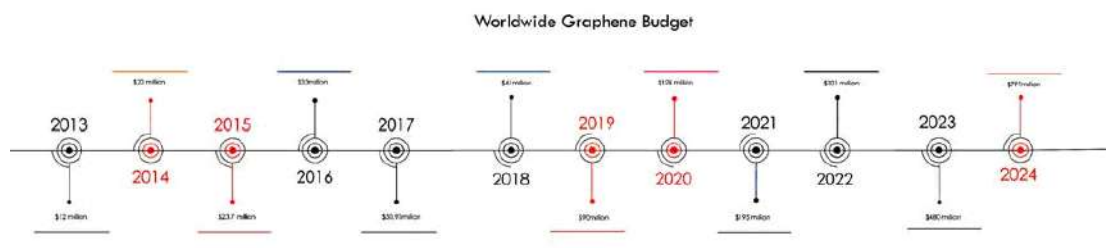
Παραδοτέο: D4.1 Market research report

411 Εισαγωγή

Ο σχεδιασμός της πιλοτικής μονάδας περιλαμβάνει την ανάλυση του κόστους των μεμβρανών, της τοξικότητας αυτών, του ενεργειακού κόστους και του κόστους κατασκευής. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιήθηκε αρχικά μελέτη τοξικότητας και κόστους για τα υπόψη νανοϋλικά [18-26].

Πίνακας 411-1 Ταξινόμηση των νανοϋλικών βασισμένη στον συνδυασμό των συστημάτων ταξινόμησης κινδύνου.

Materials	Risk classification systems					Toxicity Risk Classification	Particle Dimension (nm)
	NFPA 704	EU Dangerous Substances Directive	GHS Pictogram	Signal Word	Hazard and Precaution Statements		
Graphene	n/a	n/a		Warning	Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No. 1272/2008	Very Low	Thick 1-154nm
Carbon nanotubes	n/a	n/a		Danger	H350, P201, P202, P280, P308+P313, P405, P501	High	10 - 1000



Σχ.411-1 Ιστορική εξέλιξη της αγοράς γραφενίου.

Πίνακας 411-2. Κόστος πρώτων υλών για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα.

Carbon Nanotubes (SW)	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.6 gr	Chemical vapor deposition technique	2.187,69	1334,85
	SiCl ₄	0.42			
	EtOH/MeOH	15ml (2:1)=10ml Ethanol/5ml Methanol			
	P - 103	0.5 gr			
	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.084 gr			
	MoO ₂ Cl ₂	0.003			
	poly (dimethylsiloxane)	1 gr			
	Gas Methane	15 lt			

Πίνακας 411-3 Κόστος πρώτων υλών για τη σύνθεση γραφενίου.

Graphene (dispersions)	Graphite Powder	1 mg	Liquid Phase Exfoliat ion	1,04	47,05
	N-methylpyrrolid	25 ml			
Graphene (dispersions) 2	Highly ordered pyrolytic graphite	1 mg	Liquid Phase Exfoliat ion	0,81	47,05
	Chlorosulphonic acid	25 ml			

Οι μεμβράνες που λαμβάνονται υπό κατάλληλα επιλεγμένες συνθήκες σύνθεσης μπορούν να επιτύχουν αποτελεσματικούς διαχωρισμούς και να παρέχουν σημαντικά υψηλότερες ροές διαπερατότητας από τις μέχρι σήμερα διαθέσιμες μεμβράνες.

Ειδικότερα διεξήχθησαν πειράματα με απώτερο στόχο να εξεταστεί η χρήση του οξειδίου του γραφενίου. Προέκυψε ότι με σωστά επιλεγμένες συνθήκες σύνθεσης, οι μεμβράνες GO μπορούν να έχουν μια τάξη μεγέθους υψηλότερη διαπερατότητα σε νερό σε σύγκριση με τις σημερινές πολυμορφικές μεμβράνες με

βάση την πολυαμίδη καθώς και εξαιρετική ικανότητα απόρριψης άλατος [27-31].

Ανάλογες εργασίες για μεμβράνες από νανοσωλήνες άνθρακα και οξειδίο του γραφενίου έγιναν και από τους Γερμανούς εταίρους. Με περαιτέρω λειτουργικοποίηση, η διαπερατότητα θα μπορούσε να αυξηθεί σημαντικά. Για παράδειγμα το άτομο αζώτου στο μονομερές θα μπορούσε να τετραμεριστεί, με αποτέλεσμα η μεμβράνη να γίνει πιο υδρόφιλη και η διαπερατότητα να αυξηθεί. Τα αποτελέσματα κατά τους Γερμανούς εταίρους ήταν πολλά υποσχόμενα, ωστόσο δεν είχαν αρκετό χρόνο για να ολοκληρώσουν την έρευνά τους.

412 Τύποι μεμβρανών

Οι μεμβράνες, ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες, διακρίνονται σε ανόργανες και πολυμερικές. Με βάση τη χημική τους σύσταση οι μεμβράνες διακρίνονται σε μεμβράνες οξικής κυτταρίνης, σε μεμβράνες πολυμερών και σε σύνθετες ή κεραμικές μεμβράνες ενώ όσον αφορά την διάταξη τους έχουμε α) την ελικοειδή, β) την δέσμη κοίλων ινών, και γ) τη πτυχωτή. Όσον αφορά την πορώδη δομή τους οι μεμβράνες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: α) τις συμμετρικές, β) τις ασύμμετρες και γ) τις σύνθετες. Εκτός από τις διαφορές πίεσης υπάρχουν και άλλες κινητήριες δυνάμεις σε διαχωρισμούς με μεμβράνες. Έτσι στο διαχωρισμό dialysis/electrodialysis, κινητήρια δύναμη είναι η διαφορά συγκέντρωσης διαμέσου της μεμβράνης. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό συστατικών με σημαντική διαφορά σε μέγεθος και εξ αυτού σε διάχυση ιδίως όταν είναι σε υδατικά συστήματα.

Ωστόσο, διακρίνουμε διάφορες κατηγορίες διαχωρισμών και διεργασίες κατάλληλες για την απομάκρυνση υλικών και σωματιδίων: Αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis, RO), Νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF), Εμπρόσθια ώσμωση (Forward Osmosis, FO), Ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis, ED), Συνεχής ηλεκτρικός απιονισμός ή ηλεκτροδιάλυση πληρωμένων κυψελών (Continuous Electrodeionization or filled - cell electrodialysis, CEDI), Απόσταξη μεμβρανών (Membrane Distillation, MD).

Προκειμένου να ληφθούν επενδυτικές – επιχειρηματικές αποφάσεις για την δημιουργία ή επέκταση μίας επιχειρηματικής δραστηριότητας, υπάρχει διαχρονικά η ανάγκη διερεύνησης του επιχειρηματικού και κοινωνικοοικονομικού περιβάλλοντος. Η διερεύνηση αυτή έχει ως ακρογωνιαίο λίθο την τυπική ή άτυπη έρευνα αγοράς. Όσο δε μεγαλύτερη είναι η ανάληψη επιχειρηματικού ρίσκου (σε όρους χρήματος ή φήμης ή νομιμότητας), τόσο επιτακτικότερη είναι η εφαρμογή δομημένης έρευνας αγοράς για την απήχηση ή αποδοχή υπαρχόντων ή μελλοντικών προϊόντων ή υπηρεσιών

Σκοπός της παρούσης μελέτης είναι ο καθορισμός, η κατηγοριοποίηση και ο υπολογισμός του μεγέθους της αγοράς της τεχνολογίας της εμπρόσθιας ώσμωσης. Θα μελετηθούν επίσης τα στοιχεία της εξέλιξης της αγοράς, όπως η τρέχουσα κατάσταση καθώς και τους παράγοντες που οδηγούν και αναστέλλουν τον κλάδο.

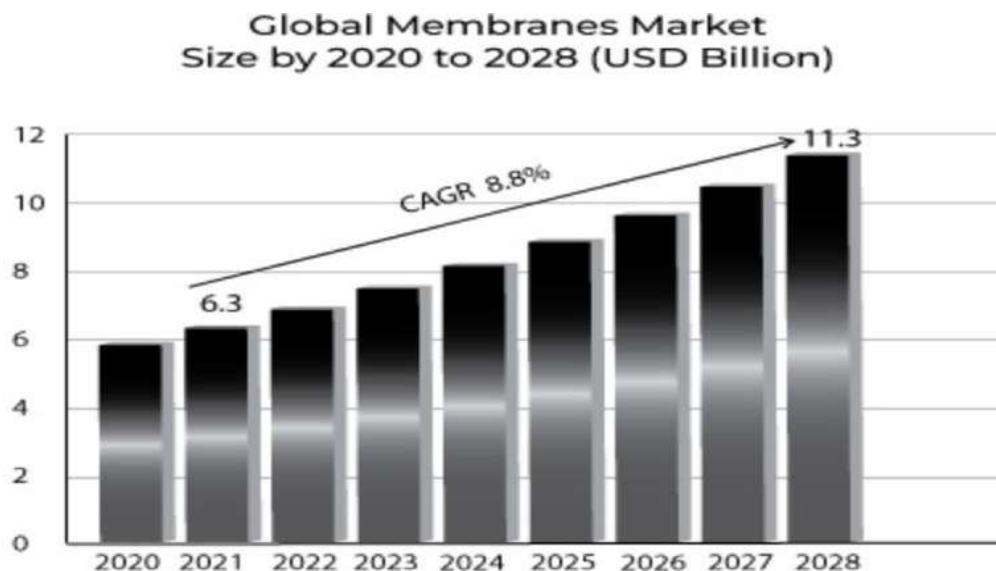
Επιπρόσθετα η μελέτη περιλαμβάνει ιστορικά στοιχεία και προβλέψεις δεδομένων αγοράς, ζήτησης, λεπτομέρειες εφαρμογής, τάσεις τιμών και εταιρικά μερίδια των κορυφαίων εταιρειών. Η αναφορά χωρίζει το μέγεθος της αγοράς, κατ' όγκο και αξία, με βάση τον τύπο και τη γεωγραφία της εφαρμογής. Τέλος η έκθεση προβλέπει τον αντίκτυπο αυτών των χαρακτηριστικών στην ανάπτυξη της αγοράς.

413 Έρευνα αγοράς

Σε ένδειξη της αυξανόμενης σημασίας σύμφωνα με πρόσφατη έκθεση της SNS Insider Strategy & Stats [32] το μέγεθος της αγοράς των μεμβρανών σε παγκόσμιο επίπεδο προβλέπεται να αυξηθεί από 6.3 εκατομμύρια δολάρια το 2021 σε 11.3 εκατομμύρια δολάρια το 2028 με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) ίσο με 8.8%.

Προς αυτή την κατεύθυνση το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς μεμβρανών υπολογίστηκε και με έρευνα που πραγματοποίησε η VantageMarketResearch [33]

και και εκτιμήθηκε σε 10.527,70 εκατομμύρια δολάρια το 2028 και αναμένεται να καταγράψει ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης ίσο με 8.5%. Σε μία άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε από την Fortune Business Insights [34] υπολογίστηκε ότι το μέγεθος της αγοράς του γραφενίου προβλέπεται να αυξηθεί από 7.38 δισεκατομμύρια δολάρια το 2022 σε 11.46 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2029, με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) ίσο με 6.5%.



Σχ. 412-1 Μέγεθος της αγοράς των μεμβρανών σε παγκόσμιο επίπεδο [32].



Σχ. 412-2 Κατανομή της παγκόσμιας αγοράς μεμβρανών [33].

413 Δυναμική της αγοράς

Η δυναμική της αγοράς αντιπροσωπεύει τις δυνάμεις που είναι υπεύθυνες για τις αλλαγές στην τιμή και τη συμπεριφορά των καταναλωτών και των κατασκευαστών. Με βάση το σενάριο ζήτησης και προσφοράς του προϊόντος ή μιας αγοράς, απελευθερώνουν τα σήματα τιμολόγησης.

MARKET DRIVERS <ul style="list-style-type: none"> Υβριδικά συστήματα μηδενικών υγρών απορρίψεων (ZLD) 	ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΑΓΟΡΑΣ <ul style="list-style-type: none"> Το υψηλό κόστος ενέργειας Ευμετάβλητες τιμές και διαθεσιμότητα πρώτων υλών
ΕΥΚΑΙΡΙΕΣ ΑΓΟΡΑΣ <ul style="list-style-type: none"> Επαναχρησιμοποίηση νερού 	ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ <ul style="list-style-type: none"> Υψηλό επενδυτικό κόστος και αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία

Key Players		References
Πανεπιστήμια	University of Aachen	
	University of Montpellier	
	University of Twente	
Ευρωπαϊκή Αγορά της τεχνολογίας εμπρόσθιας ὕσμωσης		
Εταιρίες	Aquaporin	[35]
	Acciona SA	
	Biwater	
	Cadagua	
	Degremont SAS	
	Koch Membrane Systems	
	Hyflux Ltd	
	IDE Technologies Ltd.	
Ευρωπαϊκή Αγορά της τεχνολογίας εμπρόσθιας ὕσμωσης σε υλικά μεμβρανών		
Υλικά	Cellulose Acetate	[35]
	Polybenzimidazole	
	Polysulfone	
Horizon 2020 Funding		
Coordinator POLITECNICO DI MILANO	DESOLINATION DEmonstration of concentrated SOLar power coupled wth advaNced desAlinaTion system in the gulf regIOn.	€ 1.114 .312.50

Πίνακας 413-1: Κόστος μεμβρανών RO, FO, NF, MF

Membrane Type	Technology	Price	Ventor
Aquaporin Inside CLEAR Plus 8040	RO	€566	[35]
Hydranautics SWC4 MAX	RO	€659	[36]
FilmTec™ □ Flat Sheet Membrane, XLE, PA-TFC, RO, Sepa, 5/Pk	RO	\$260	[36]
Hydranautics ESNA1-LF-LD	NF	\$603	[37]
SUEZ (GE) Flat Sheet Membrane, Duracid NF, PA-TFC, NF, 90mm, 5/Pk	NF	\$200	[37]
PTFE Flat Sheet Membrane, Polypropylene Netting Backer, Laminated, 0.45 Micron, Sepa, 5/Pk	MD	\$260	[37]
FTSH2O Flat Sheet Membrane, CTA, FO, 305 X 305mm, 5/Pk	FO	\$867	[37]

Task 4.2 Cost-benefit analysis; a systematic approach will be used to determine the strengths and weaknesses of the developed technologies, and map its position in the current state-of-the-art. The benefits and costs will be expressed in monetary terms, and adjusted for time, so that all flows of benefits over time are expressed on a common basis in terms of their net present value.

Παραδοτέο: D4.2 Cost-benefit analysis

421 Κόστος αφαλάτωσης

Το κόστος είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην εφαρμογή των τεχνολογιών αφαλάτωσης. Αυτή η ενότητα παρέχει μια επισκόπηση των παραγόντων που καθορίζουν το κόστος αφαλάτωσης, διάφορα κόστη παραγόντων και το κατά προσέγγιση κόστος των κυριότερων διεργασιών αφαλάτωσης που βασίζεται σε ανασκόπηση των μελετών περιπτώσεων και της διαθέσιμης βιβλιογραφίας.

Το κόστος του προϊόντος της μονάδας εξαρτάται από τους σχεδιασμούς και τις λειτουργικές μεταβλητές εκ των οποίων οι σημαντικότερες είναι: α) Η ποιότητα του νερού τροφοδοσίας και β) η χωρητικότητα της εγκατάστασης:

Η αφαλάτωση είναι μια ενεργοβόρος μέθοδος παραγωγής πόσιμου νερού. Το τελικό κόστος, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της ενέργειας που χρησιμοποιείται. Το κόστος της αφαλάτωσης περιλαμβάνει το κόστος παραγόμενου νερού, κόστος διανομής και το κόστος αποθήκευσης. Η μέθοδος της αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται δεν επηρεάζει ούτε το κόστος διανομής ούτε το κόστος αποθήκευσης αλλά μόνο το κόστος παραγωγής.

Το κόστος παραγωγής γενικά περιλαμβάνει το κόστος ενέργειας, το κόστος εργασίας, το πάγιο κεφάλαιο και τα αναλώσιμα. Κυρίως βέβαια καθορίζεται από το κόστος ενέργειας και το απαιτούμενο πάγιο κεφάλαιο. Ειδικά το κόστος ενέργειας μπορεί να ανέλθει μέχρι και στο 60% του συνολικού κόστους του αφαλατωμένου νερού.

Για τον υπολογισμό του κόστους μια νέας μονάδας αφαλάτωσης διακρίνουμε τις εξής βασικές κατηγορίες. Το κόστος αρχικής επένδυσης, το κόστος λειτουργίας και το κόστος συντήρησης. Το αρχικό κόστος επένδυσης περιλαμβάνει το κόστος εγκατάστασης, το κόστος εξοπλισμού και το κόστος των συμπληρωματικών εργασιών.

Το κόστος της αρχικής επένδυσης διακρίνεται σε άμεσο και έμμεσο κόστος και περιλαμβάνει όλες τις δαπάνες που σχετίζονται με την υλοποίηση ενός συγκεκριμένου έργου αφαλάτωσης από τον σχεδιασμό του μέχρι και την λειτουργία του.

Στο λειτουργικό κόστος και στο κόστος συντήρησης περιλαμβάνονται οι ενεργειακές ανάγκες, το κόστος προσωπικού και τα αναλώσιμα υλικά. Η συντήρηση περιλαμβάνει τον καθαρισμό των συστημάτων και την αντικατάσταση του εγκατεστημένου εξοπλισμού, όταν υπάρχει πρόβλημα. Η αντικατάσταση των μεμβρανών αποτελεί μεγάλο μέρος των λειτουργικών δαπανών .

422 Μεθοδολογία

Ο υπολογισμός βασικών δεικτών όπως το συνολικό κόστος ιδιοκτησίας (Total Cost of Ownership-TCO) καθώς και άλλων δεικτών, είναι εξαιρετικά σημαντικός για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο μπορεί να βελτιωθεί η αποδοτικότητα και να οδηγήσει στην εξοικονόμηση πόρων για μια επιχείρηση.

Μία συνοπτική αναφορά σε τρεις βασικές οικονομικές μετρήσεις έχει ως εξής:

1. Συνολικό κόστος ιδιοκτησίας (Total Cost of Ownership-TCO).
2. Ανάλυση κόστους-οφέλους (Cost Benefit Analysis-CBA).
3. Καθαρή παρούσα αξία (Net Present Value-NPV).

Συνολικό κόστος ιδιοκτησίας (Total Cost of Ownership-TCO)

Η μεθοδολογία TCO ποσοτικοποιεί όλα τα κόστη που σχετίζονται με την αγοραστική διαδικασία καθόλη την διάρκεια της αλυσίδας αξίας της επιχείρησης [38,39]. Καθορίζεται το κόστος της αγοράς και της μετέπειτα χρήσης ενός αγαθού που πρόκειται να αγοραστεί. Η προσέγγιση αυτή, εκτός από την τιμή, λαμβάνει υπόψη της και άλλα κόστη του προϊόντος όπως κόστη επισκευής, ποιότητας, διανομής, διοίκησης, συντήρησης κτλ [40,41]. Αυτό γίνεται χάρη στην χρήση της Κοστολόγησης Δραστηριοτήτων (Activity Based Costing-ABC) [42], που επιτρέπει να αναλύσουμε τις δραστηριότητες και να καθορίσουμε τους οδηγούς κόστους από αυτές. Το πρώτο βήμα της μεθοδολογίας TCO είναι να ορίσει όλες τις δραστηριότητες που σχετίζονται με τις αγορές. Στη συνέχεια τα κόστη ορίζονται για κάθε διαφορετική διαδικασία και αναγνωρίζονται οι παράγοντες οι οποίοι ανεβάζουν το κόστος κάθε μιας (οδηγοί κόστους-cost drivers). Τέλος, πρέπει να αναγνωριστούν ποιες δραστηριότητες δημιουργούνται στην οργάνωση των αγορών από κάθε προμηθευτή. Αυτή η προσέγγιση δίνει την δυνατότητα στην επιχείρηση να έχει ουσιαστικές μειώσεις κόστους και την ίδια στιγμή επιτρέπει την σύγκριση μεταξύ των διαφόρων πολιτικών αγοράς.

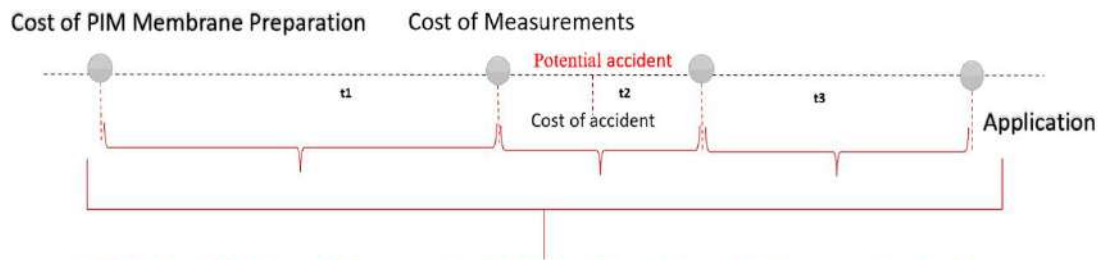
Λαμβάνοντας υπόψη τη διεθνή βιβλιογραφία είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι υπάρχει ένα μεγάλο πλήθος μεθοδολογιών κοστολόγησης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Παρ' όλα αυτά στην περίπτωση της κοστολόγησης νέων διαδικασιών [43], η κοστολόγηση σε επίπεδο δραστηριότητας (Activity Based Costing) αποτελεί την καταλληλότερη και πιο ενδεδειγμένη μεθοδολογία προς εφαρμογή.

Από τη δεκαετία του 1980 μέχρι και σήμερα η μεθοδολογία ABC συνεχώς κερδίζει έδαφος, σε σχέση με τα παραδοσιακά συστήματα υπολογισμού κόστους δεδομένου ότι έχει τη δυνατότητα να παρέχει αξιόπιστα και ακριβή αποτελέσματα κοστολόγησης σε επίπεδο δραστηριότητας [44]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ένα σημαντικό ποσοστό επιστημονικών άρθρων που σχετίζονται με την κοστολόγηση παραγωγικών διαδικασιών σε επίπεδο προϊόντος έχει υιοθετήσει την εν λόγω μεθοδολογία γεγονός που αποδεικνύει τα σημαντικά οφέλη τα οποία απορρέουν από την εφαρμογή της [45-52].

Στο παρόν πακέτο εργασίας χρησιμοποιήσαμε το συνολικό κόστος κτήσης και χρήσης του προϊόντος (Total Cost of Ownership). Το TCO περιλαμβάνει το κόστος κτήσης καθώς και τα κόστη συντήρησης και κατανάλωσης ενέργειας στο σύνολο των χρόνων ζωής του εξοπλισμού. Το TCO υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

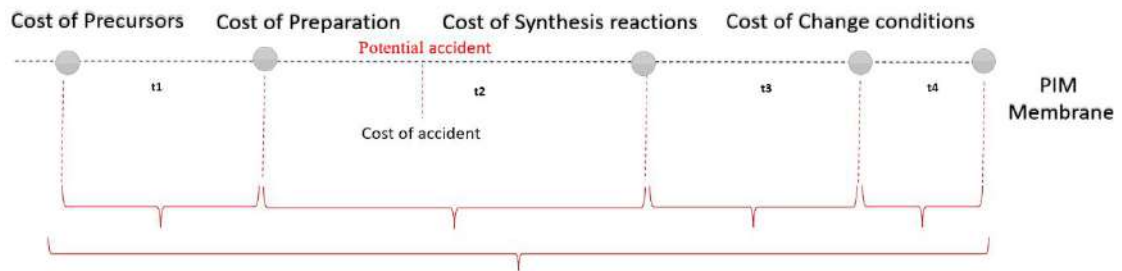
$$TCO_{Sp} = C_R + C_E + C_L + C_{A+} + C_M + C_D$$

όπου: C_R το κόστος των πρώτων υλών, C_E το κόστος της ενέργειας, C_L το κόστος της εργασίας, C_A το κόστος ατυχήματος, C_M το κόστος συντήρησης και C_D το κόστος απόσβεσης.



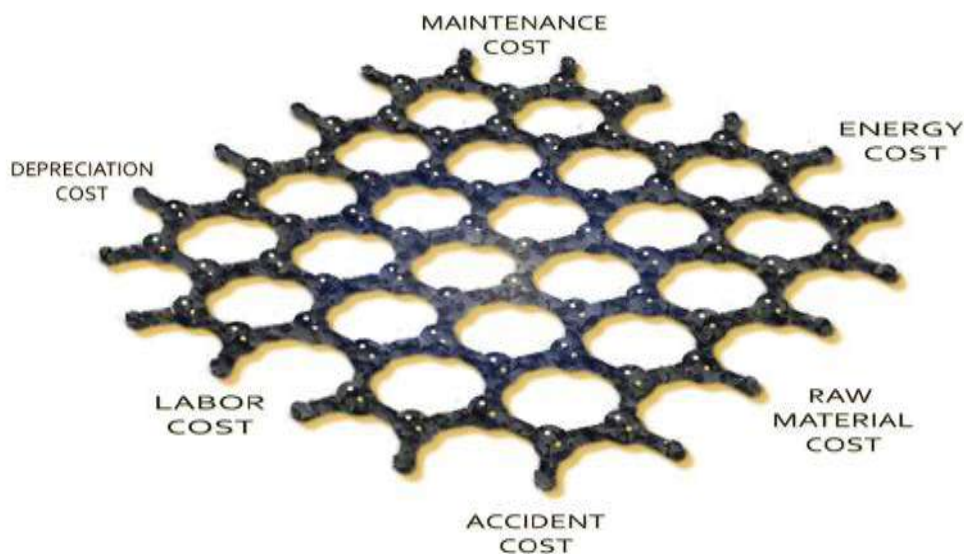
b) 2nd Cost Window of Opportunity (SCWO) – Physiochemical Characterization Stage

Membrane Testing Window of Opportunity (MTWO)



a) 1st Cost Window of Opportunity (FCWO) – Synthesis Stage

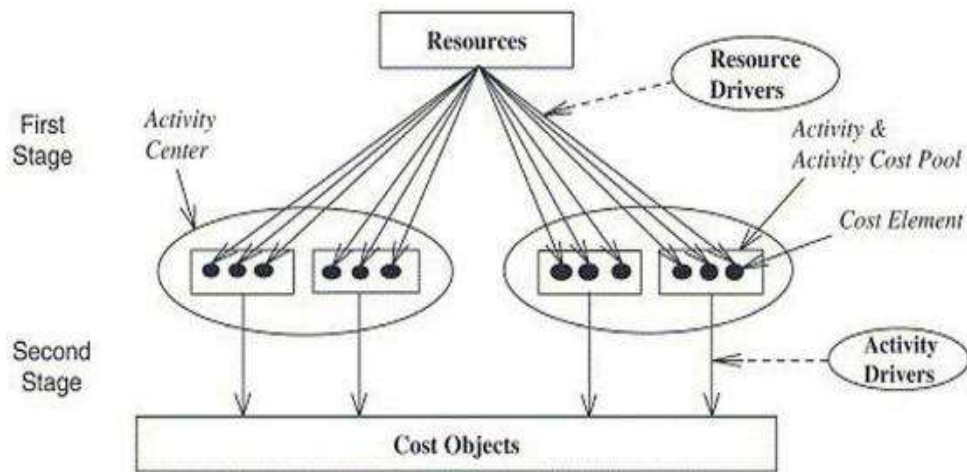
Σχ.422-1 Σχηματική απεικόνιση του κόστους ευκαιρίας σε εργαστηριακό επίπεδο



Σχ.422-2 Σχηματική απεικόνιση του προφίλ του κόστους της μεμβράνης

423 Ποσοτικά δεδομένα

Η παραπάνω ενοποίηση των στοιχείων κόστους πραγματοποιείται μέσω της χρήσης της Κοστολόγησης ανά Δραστηριότητα (Activity Based Costing), κάτι που δίνει την δυνατότητα στον αναλυτή να εξάγει και να καθορίσει τους οδηγούς κόστους από κάθε μία δραστηριότητα ξεχωριστά.



Σχ.423-1 Σχηματική απεικόνιση της μεθοδολογίας Activity-based Costing [49].

Επομένως πρώτα ορίζεται ποιες δραστηριότητες συμβάλλουν στην διαμόρφωση του κόστους. Στη συνέχεια ορίζονται τα στοιχεία κόστους για κάθε μία διαδικασία ξεχωριστά και καθορίζονται οι παράγοντες που ανεβάζουν το κόστος κάθε μιας. Αυτοί οι παράγοντες ονομάζονται οδηγοί κόστους (cost drivers). Παρακάτω δίδονται οι εξισώσεις με βάση των οποίων πραγματοποιείται η κοστολόγηση των δραστηριοτήτων [53-55]:

Κατηγορίες Κόστους : Εξισώσεις

Κόστος Πρώτων Υλών : $CR = \sum_{i=1} (U_i \times N_i)$

Κόστος Άμεσης Εργασίας : $C_L = \sum w_i \times h_i \times n_i$

Κόστος Ενέργειας : $C_E = P_D \times a \times t$

Κόστος Συντήρησης : $C_M = u_i n_i + w_i h_i n_i$

Κόστος Απόσβεσης : $P = PV \times \frac{r}{1 - (1 + r)^{-n}}$ και
 $CA = CMT + CTR + CRS + CRE + CIB + CHB + COC$

Κόστος Ατυχήματος : $CR = (CA/H) * h_i$

Key: CR είναι το κόστος πρώτης ύλης σε (€), U_i =η τιμή ανά μονάδα για υλικό i (€/μονάδα), N_i =ο αριθμός των μονάδων για το υλικό i (αριθμός μονάδων), C_L είναι συνολικό κόστος εργασίας σε (€), w_i =το ωρομίσθιο της κατηγορίας i (€/ώρα ανά άτομο), h_i =ο αριθμός των ωρών της κατηγορίας i (ώρες), n_i =ο αριθμός των εργαζομένων της κατηγορίας i (αριθμός ατόμων), C_E είναι το κόστος ενέργειας, P_D =η ονομαστική ισχύς της συσκευής (kW), t =ο χρόνος χρήσης της συσκευής (ώρες), LF =ο συντελεστής φορτίου ($0 < LF < 1$), C_M είναι το κόστος συντήρησης, u_i =η τιμή ανά μονάδα για το υλικό i (€/μονάδα)· n_i =η ποσότητα των μονάδων για το υλικό i (αριθμός μονάδων), $P=PV$ πληρωμής=Παρούσα αξία, r =ποσοστό ανά περίοδο, n =ο αριθμός

των περιόδων, CA=το ετήσιο κόστος ατυχήματος (€), CMT=το κόστος για ιατρικά έξοδα (€)= $C_m \cdot n$ είναι το ιατρικό κόστος για επί τον αριθμό των τραυματισμένων εργατών, χωρίς έξοδα μετακίνησης, CRS=το μισθολογικό κόστος για το προσωπικό αντικατάστασης (€)= $\sum(w_i \cdot h_i \cdot n_i)$ το ωρομίσθιο κατηγορίας i για x ώρες που δαπανήθηκαν x ο αριθμός των εργαζομένων, CTR=το κόστος εκπαίδευσης για το προσωπικό αντικατάστασης (€)= $\sum(w_i \cdot h_i \cdot n_i)$ ωρομίσθιο κατηγορίας i επί τις ώρες που δαπανήθηκαν επί τον αριθμό των εργαζομένων, CRE=το κόστος αντικατάστασης εξοπλισμού (€)= $A+B+C$ η ζημιά σε εξοπλισμό συν τη ζημιά στην υποδομή συν τη ζημιά στις πρώτες ύλες, CHB=το κόστος των ανθρώπινων οφελών (€/έτος)= $C_1 \cdot n_1 + C_2 \cdot n_2$ C_1, C_2 =το κόστος ενός ελαφρά τραυματισμένου και σοβαρά τραυματισμένου εργάτη (D/άτομο): n_1, n_2 =ο αριθμός των ελαφρά τραυματισμένων και σοβαρών τραυματισμένων εργαζομένων (# τραυματιών), CIB=το κόστος των ασφαλιστικών παροχών (€/έτος)= $P \cdot I_p$ Τρέχον ασφάλιστρο*αναμενόμενη αύξηση του ασφαλιστρού (%), COC=άλλα έξοδα, πχ καθαρισμού και ανάλυσης αιτίας (€/έτος)= $\sum(w_i \cdot h_i \cdot n_i)$, ωρομίσθιο κατηγορίας i επί ώρες που δαπανήθηκαν επί αριθμός εργαζομένων, CA=το ετήσιο κόστος του ατυχήματος σε ευρώ (€), H=ο συνολικός αριθμός ωρών εργασίας σε ένα έτος.

Ανάλυση κόστους-οφέλους (Cost Benefit Analysis – CBA)

Η ανάλυση κόστους οφέλους (Cost Benefit Analysis – CBA), είναι μια σχετικά απλή και ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική από τις επιχειρήσεις, για το εάν θα πραγματοποιήσουν ή όχι μια αλλαγή. Όπως υποδηλώνει το όνομά της, η τεχνική απλώς προσθέτει την αξία των πλεονεκτημάτων μιας απόφασης και αφαιρεί το κόστος που σχετίζεται με αυτήν. Το κόστος είναι είτε εφάπαξ είτε επαναλαμβανόμενο. Τα οφέλη όμως, λαμβάνονται συνήθως με την πάροδο του χρόνου και αυτή η επίδραση του χρόνου ενσωματώνεται στην ανάλυση με τον υπολογισμό μιας περιόδου απόσβεσης [56-59]. Πολλές εταιρείες αναζητούν απόσβεση κεφαλαίου σε μια καθορισμένη χρονική περίοδο, π.χ. τρία χρόνια. Στην απλή του μορφή, η ανάλυση κόστους-οφέλους πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μόνο οικονομικά κόστη και οικονομικά οφέλη. Για παράδειγμα, μια απλή ανάλυση κόστους-οφέλους της χρήσης νεφο-υπολογιστικής, θα μετρήσει το οικονομικό όφελος της χρήσης της, ενώ θα αφαιρεθεί το κόστος της μετάβασης. Δεν θα μετρήσει ούτε το κόστος της εργασίας του προσωπικού ούτε το όφελος της κινητικότητας του συστήματος.

Κόστος αρχικού κεφαλαίου (Capex)

Το άμεσο Κόστος Κεφαλαίου περιλαμβάνει [60]: α) Το κόστος γης, β) τον εξοπλισμό των διεργασιών, γ) τον βοηθητικό εξοπλισμό, δ) τα κτήρια, καθώς και ι) την μεταφορά και ασφάλιση: το κόστος αυτό είναι ίσο με το 5% του συνολικού άμεσου κόστους και ii) το λειτουργικό κόστος κατασκευής: το κόστος αυτό είναι ίσο με το 15% του άμεσου κόστους υλικών και εργασίας και στη συνέχεια προσαρμόζεται στο μέγεθος (συνολικό κόστος κεφαλαίου) της μονάδας.

Κόστος λειτουργίας και συντήρησης (Opex)

Οι ενεργειακές δαπάνες που απαιτεί η εγκατάσταση αφαλάτωσης [60] διαμορφώνουν και το κόστος λειτουργίας και συντήρησης, καθώς και αυτό που αφορά το εργατοτεχνικό προσωπικό, τα αναλώσιμα και τα ανταλλακτικά.

Αναλυτικότερα, το κόστος λειτουργίας καλύπτει όλες τις δαπάνες που πραγματοποιούνται μετά την αδειοδότηση της μονάδας και κατά τη διάρκεια της πραγματικής λειτουργίας και διακρίνεται σε πάγιο και μεταβλητό κόστος .

Πάγια έξοδα

Τα πάγια έξοδα περιλαμβάνουν: α) Την ασφάλιση και β) τα πάγια τέλη τα οποία καθορίζουν τις ετήσιες πληρωμές που καλύπτουν το σύνολο του άμεσου και έμμεσου κόστους. Το κόστος αυτό προκύπτει από τον πολλαπλασιασμό του συνολικού άμεσου και έμμεσου κόστους με το συντελεστή απόσβεσης.

Μεταβλητό κόστος

Οι κύριες μεταβλητές δαπάνες περιλαμβάνουν: α) Το κόστος της εργασίας, β) το κόστος της ενέργειας, γ) τη χημική χρήση, δ) την αντικατάσταση της μεμβράνης και ε) τη συντήρηση και τα ανταλλακτικά

Technical Parameters	
Technologies	Nanofiltration, Forward Osmosis, Membrane Distillation, Reverse Osmosis
Electric Power Rating	40 (W)
Land Requirement	3 m ² /(m ² /day)

Economic Parameters		Pipeline System Construction Cost	50 (€/m)
Researcher Salary	€21.120 (€/year)	Pipeline Operation Lifetime	20 (Years)
Purchased Electricity Price	0,16 (€/KWhr)	Power Requirement of Pipeline Pumps	40 (W)
Water Selling Price	0,58 (€/m ³)	Pipeline Length	2 (m)
Discount Rate	5%	Construction Duration	1 week
Lifetime (years)	20 years	Load Factor	0,98
Membrane Replacement	40% of the membrane cost	Installation	30% equipment
Site development	20% equipment	Operation duration	384 times/year

Καθαρή παρούσα αξία (Net Present Value – NPV)

Η καθαρή παρούσα αξία (Net Present Value-NPV) ενός έργου αντιπροσωπεύει την αλλαγή στην καθαρή αξία προς τα ίδια κεφάλαια μιας εταιρείας που θα προέκυπτε από την αποδοχή του έργου καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του [61,62]. Είναι ίση με την παρούσα αξία των καθαρών εισροών του έργου μείον

την αρχική επένδυση. Είναι μια από τις πιο αξιόπιστες τεχνικές που χρησιμοποιούνται στον προϋπολογισμό κεφαλαίου επειδή βασίζεται στην προσέγγιση των προ εξοφλημένων ταμειακών ροών. Οι υπολογισμοί καθαρής παρούσας αξίας απαιτούν την γνώση των ακόλουθων τιμών:

1. Προβλεπόμενες καθαρές ταμειακές ροές μετά από φόρους σε κάθε περίοδο του έργου.
2. Αρχική δαπάνη επένδυσης.
3. Κατάλληλο προεξοφλητικό επιτόκιο,

Η καθαρή παρούσα αξία υπολογίζεται σύμφωνα με αυτόν τον τύπο:

$$NPV = \sum_{i=1} (1+r)^{-t_i} t_i$$

όπου το όφελος και το κόστος είναι οι τιμές του μελλοντικού ποσού στο χρόνο t_i , r είναι το προεξοφλητικό επιτόκιο και t είναι το έτος. Μια θετική καθαρή παρούσα αξία σημαίνει ότι η απόδοση από την επένδυση είναι μεγαλύτερη από την ελάχιστη απαιτούμενη απόδοση και δείχνει το κέρδος της επένδυσης. Εάν το NPV μιας επένδυσης είναι μηδέν, η επένδυση παράγει μόνο το ελάχιστο ποσοστό απόδοσης και οι ταμειακές ροές μπορούν να καλύψουν μόνο το επενδυτικό κόστος και το κόστος κεφαλαίου για το απασχολούμενο κεφάλαιο.

Για την Καθαρά Παρούσα Αξία

ΚΠΑ>0, η επένδυση θεωρείται συμφέρουσα.

ΚΠΑ=0, το οικονομικό αποτέλεσμα της επένδυσης είναι οριακό.

ΚΠΑ<0, η επένδυση απορρίπτεται.

Το προεξοφλητικό επιτόκιο = Απαιτούμενη Απόδοση = Κόστος Κεφαλαίου

Μέθοδος Της Περιόδου Επανείσπραξης (Payback Period)

Η μέθοδος της περιόδου επανείσπραξης (payback period) [63] δείχνει το χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο ένα επενδυτικό έργο θα αποδώσει την αρχική του επένδυση.

Αν περίοδος επανείσπραξης \leq επιθυμητή περίοδο επανείσπραξης τότε επένδυση γίνεται αποδεκτή

Αν περίοδος επανείσπραξης $>$ επιθυμητή περίοδο επανείσπραξης τότε επένδυση είναι απορρίπτεται.

Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης

Ο Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης του επενδεδυμένου κεφαλαίου (Internal Rate of Return) ορίζεται ως το προεξοφλητικό επιτόκιο το οποίο εξισώνει την παρούσα αξία των ταμειακών εισροών που θα προκύψουν από την επένδυση με την παρούσα αξία των εκροών που απαιτούνται για την εφαρμογή της [63].

Αν ο Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης που προκύπτει από την εξίσωση των προεξοφλημένων ταμειακών εισροών και εκροών είναι μεγαλύτερος από το κόστος κεφαλαίου της επένδυσης, τότε η επένδυση θα πρέπει να γίνει αποδεκτή. Στην αντίθετη περίπτωση, το επενδυτικό σχέδιο απορρίπτεται.

Ο Εσωτερικός Βαθμός Απόδοσης του επενδεδυμένου κεφαλαίου είναι ουσιαστικά η αναμενόμενη απόδοση του επενδεδυμένου κεφαλαίου. Η

εσωτερική αποδοτικότητα είναι το επιτόκιο που εξισώνει την παρούσα αξία των ταμειακών ροών με το αρχικό κόστος.

Για την Εσωτερική Απόδοση επί του Κεφαλαίου

ΕΑΚ > από το ελάχιστο αποδεκτό επιτόκιο προεξόφλησης, η επένδυση θεωρείται συμφέρουσα.

ΕΑΚ = με το ελάχιστο αποδεκτό επιτόκιο προεξόφλησης, η επένδυση θεωρείται οριακή, εφαρμόζεται όταν δεν υπάρχει καλύτερη εναλλακτική λύση.

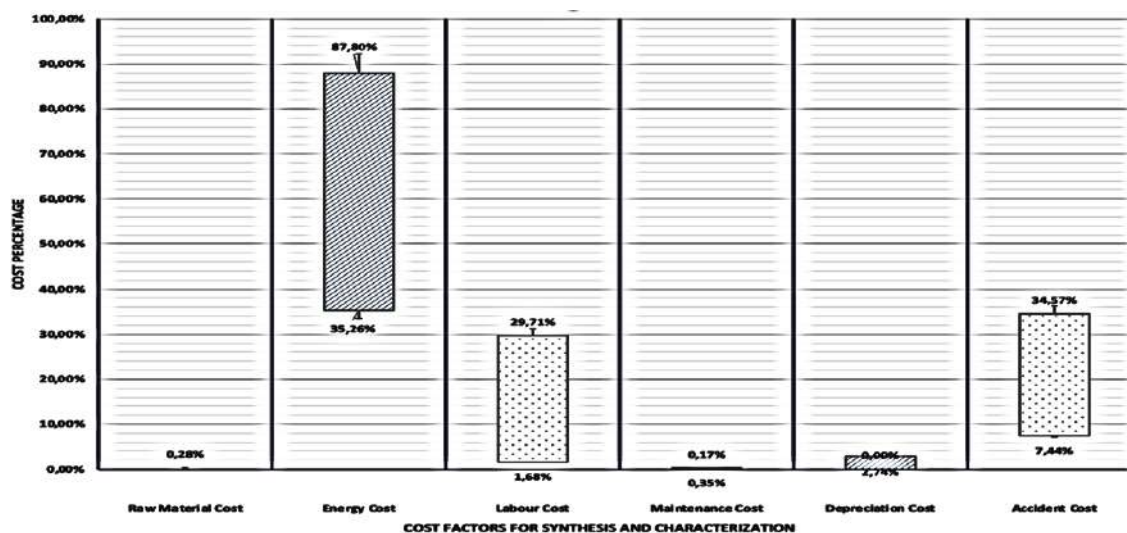
ΕΑΚ < από το ελάχιστο αποδεκτό επιτόκιο προεξόφλησης, η επένδυση είναι απορρίπτεται.

Συνολικό κόστος ιδιοκτησίας

Τα ευρήματα ανέδειξαν την χρησιμότητα της οικονομικής αξιολόγησης με αρκετές διαφορές αλλά και ομοιότητες ανάμεσα στις διαδικασίες σύνθεσης και χαρακτηρισμού. Οι βιβλιογραφικές αναφορές που μελετήθηκαν είχαν ως στόχο την παροχή πληροφοριών σχετικά με τις κατηγορίες του κόστους κατά την διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής και αξιολόγησης των μεμβρανών.

Κοινό παρονομαστή στην κοστολόγηση των διαδικασιών αποτελεί η μεθοδολογία ABC λαμβάνοντας υπόψη τα πρωτογενή στοιχεία τα οποία παρουσιάζονται παραπάνω. Το μοντέλο του κόστους προσεγγίστηκε μεθοδολογικά με τη χρήση του συνολικού κόστους ιδιοκτησίας. Πλεονέκτημα του εν λόγω μοντέλου είναι η συχνή χρήση του στην βιβλιογραφία η οποία επιτρέπει την πραγματοποίηση συγκρίσεων με παλαιότερες έρευνες.

Επιπροσθέτως, αντικείμενο της παρούσας έρευνας αποτελεί και η σύγκριση μεταξύ των διεργασιών σύνθεσης και χαρακτηρισμού. Συγκριτικό πλεονέκτημα της προσέγγισης αυτής αποτελεί η εστίαση στις επι μέρους διεργασίες. Σε επίπεδο ευρημάτων διαφαίνονται ουσιαστικές διαφορές μεταξύ των δύο υπό εξέταση διεργασιών.



Σχ.423-2 Επιμερισμός συνολικού κόστους χαρακτηρισμού σε επίπεδο διεργασίας

Σε επίπεδο κατηγορίας κόστους προκύπτει ότι από την εκτέλεση των δραστηριοτήτων σύνθεσης το κόστος ενέργειας και το κόστος ατυχήματος αποτελούν τις κατηγορίες με την υψηλότερη συνεισφορά στο συνολικό κόστος με ποσοστά (35.26%) και (34.57%) αντίστοιχα ενώ για η διαδικασία χαρακτηρισμού επηρεάζεται κυρίως από το κόστος ενέργειας (87.80%)

424 Χρηματοοικονομική ανάλυση

Διαδικασία NF

Πίνακας 424-1 Κόστος Επένδυσης NF

Categories of Cost	Subcategories of Cost	Value
Initial Costs (€)	Investigation Costs	1000
	Material Costs (membrane etc)	1.682,96
	Training Costs	220
Installation Costs (€)	Installation Costs	225
	Site development	150
	Equipment	750
Maintenance Costs (€/year)	Material Costs	150
	Maintenance team costs	1.000
Inspection Costs (€/year)	Inspection team costs	200
Safety costs (€/year)	Other Safety Costs	650
Total Cost	Total	6.027,96

Πίνακας 424-2 Λειτουργικά Κόστη NF

OPEX	Subcategories of cost	Value
Labor	Labor Cost	€46.93
Membrane replacement	Material Cost	€673.18
Energy	Energy consumption costs	€0.12
Cleaning	Cleaning Costs	€2,912.54
Accident cost	Damage of equipment	€1.33
Total		€2,960.93

Πίνακας 424-3 Αρχική Επένδυση και κόστη και ωφέλειες που σχετίζονται με της διαδικασία NF

Description	Value (€)
Initial costs (€)	- 4.027,96
Yearly costs (€/year) CAPEX	- 2000
Yearly Costs (€/year) OPEX	2690,93

Πίνακας 424-4 Οικονομικοί δείκτες αξιολόγησης της διαδικασίας Nanofiltration

Καθαρή Παρούσα Αξία	4.582,55€	>0
Οικονομικός Δείκτης Εσωτερικής Αποδοτικότητας	16,31%	>5%
Μέθοδος Της Περιόδου Αποπληρωμής	8,06	

Διαδικασία FO

Πίνακας 424-5 Κόστος Επένδυσης FO

Categories of Cost	Subcategories of Cost	Value
Initial Costs (€)	Investigation Costs	€1,000.00
	Material Costs (membrane etc)	€1,000.00
	Training Costs	€220.00
	Installation Costs	€1,708.50
Installation Costs (€)	Site development	€1,139.00
	Equipment	€5,695.00
Maintenance Costs (€/year)	Material Costs	€350.00
	Maintenance team costs	€1,000.00
Inspection Costs (€/year)	Inspection team costs	€200.00
Safety costs (€/year)	Other Safety Costs	€650.00
Total Cost	Total	€12,962.50

Πίνακας 424-6 Λειτουργικά Κόστη FO

OPEX	Subcategories of cost	Value
Labor	Labor Cost	€1,408.00
Membrane replacement	Material Cost	€400.00
Energy	Energy consumption costs	€2.01
Cleaning	Cleaning Costs	€2,912.54
Accident cost	Damage of equipment	€40.00
Total		€4,362.55

Πίνακας 424-7 Αρχική Επένδυση και κόστη και ωφέλειες που σχετίζονται με της διαδικασία FO

Description	Value (€)
Initial costs (€)	- 10.762,50
Yearly costs (€/year) CAPEX	- 2200
Yearly Costs (€/year) OPEX	€4,362.55

Πίνακας 424-8 Οικονομικοί δείκτες αξιολόγησης της διαδικασίας FO

Καθαρή Παρούσα Αξία	16.187,65€	>0
Οικονομικός Δείκτης Εσωτερικής Αποδοτικότητας	19,52%	>5%
Μέθοδος Της Περιόδου Αποπληρωμής	6,86	

Διαδικασία MDΠίνακας 424-9 Κόστος Επένδυσης MD

Categories of Cost	Subcategories of Cost	Value
Initial Costs (€)	Investigation Costs	€1,000.00
	Material Costs (membrane etc)	€1,682.96
	Training Costs	€220.00
	Installation Costs	€498.00
Installation Costs (€)	Site development	€332.00
	Equipment	€1,660.00
Maintenance Costs (€/year)	Material Costs	€490.00
	Maintenance team costs	€1,000.00
Inspection Costs (€/year)	Inspection team costs	€200.00
Safety costs (€/year)	Other Safety Costs	€650.00
Total Cost	Total	€7,732.96

Πίνακας 424-10 Λειτουργικά Κόστη MD

OPEX	Subcategories of cost	Value
Labor	Labor Cost	€3,449.60
Membrane replacement	Material Cost	€673.18
Energy	Energy consumption costs	€0.18
Cleaning	Cleaning Costs	€2,912.54
Accident cost	Damage of equipment	€98.00
Total		€6,460.32

Πίνακας 424-11 Αρχική Επένδυση και κόστη και ωφέλειες που σχετίζονται με της διαδικασία MD

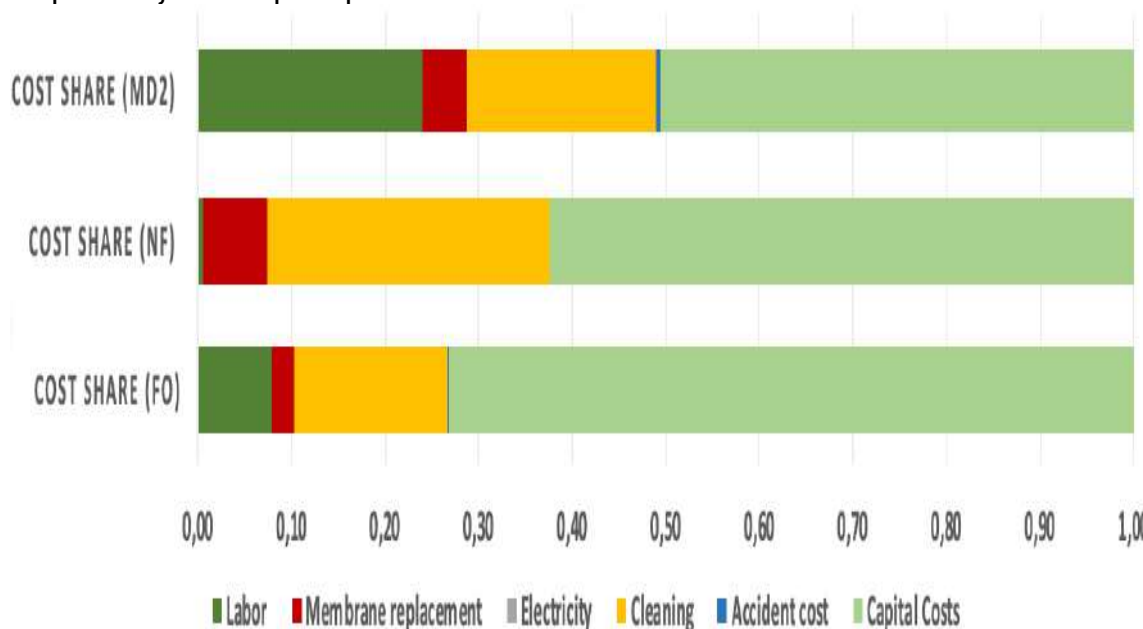
Description	Value (€)
Initial costs (€)	- 5392,96
Yearly costs (€/year) CAPEX	- 2340
Yearly Costs (€/year) OPEX	6.460,32

Πίνακας 424-12 Οικονομικοί δείκτες αξιολόγησης της διαδικασίας MD

Καθαρή Παρούσα Αξία	45.955,33€	>0
Οικονομικός Δείκτης Εσωτερικής Αποδοτικότητας	76,4%	>5%
Μέθοδος Της Περιόδου Αποπληρωμής	0,87	

Διαπιστώνεται ότι οι οικονομικοί δείκτες της αξιολόγησης προκύπτουν θετικοί, και μάλιστα, αρκετά ευνοϊκοί, κάτι που σε πρώτη φάση καταδεικνύει ότι το έργο είναι σκόπιμο οικονομικά.

Συνοπτικά για την περίοδο αξιολόγησης και για τις τρεις διαδικασίες παρουσιάζονται στην παρακάτω Εικόνα



Σχ. 424-1 Επιμερισμός συνολικού κόστους για τις διεργασίες MD, FO και NF

Για όλες τις διαδικασίες προκύπτει ότι το κόστος άμεσης εργασίας αποτελεί την κατηγορία με την υψηλότερη συνεισφορά στο συνολικό κόστος στην πλειοψηφία των διεργασιών, ενώ στη συνέχεια ακολουθούν το κόστος αντικατάστασης και το κόστος καθαρισμού της μεμβράνης .

Διαδικασία NF- FO – MD

Πίνακας 424-13 Κόστος Επένδυσης NF- FO – MD

Categories of Cost	Subcategories of Cost	Value
Initial Costs (€)	Investigation Costs	€1,000.00
	Material Costs (membrane etc)	€4,365.92
	Training Costs	€220.00
	Installation Costs	€2,491.50
Installation Costs (€)	Site development	€1,661.00
	Equipment	€8,305.00
Maintenance Costs (€/year)	Material Costs	€680.00
	Maintenance team costs	€1,000.00
Inspection Costs (€/year)	Inspection team costs	€200.00

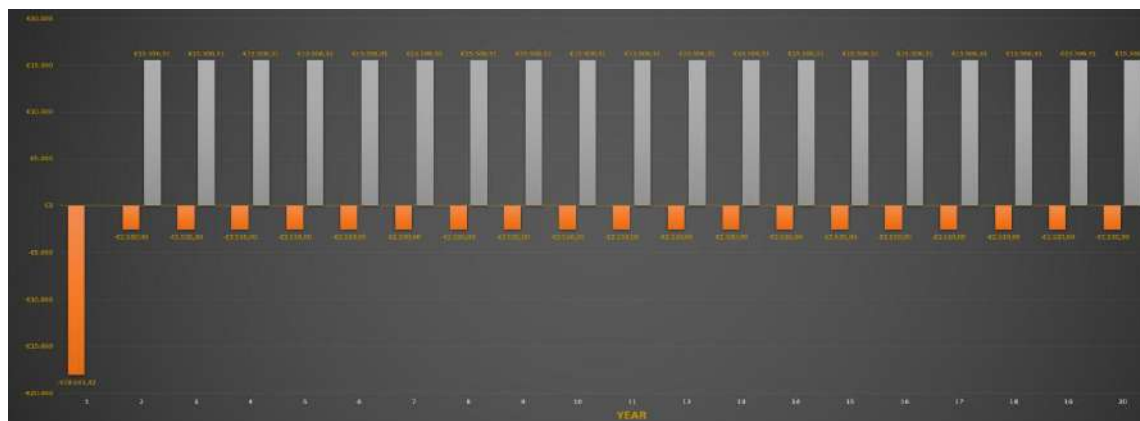
Safety costs (€/year)	Other Safety Costs	€650.00
Total Cost	Total	€20,573.42

Πίνακας 424-14 Λειτουργικά Κόστη NF-FO-MD

OPEX	Subcategories of cost	Value
Labor	Labor Cost	€4,904.53
Membrane replacement	Material Cost	€1,746.37
Energy	Energy consumption costs	€2.14
Cleaning	Cleaning Costs	€8,737.61
Accident cost	Damage of equipment	€115.66
Total		€15,506.31

Πίνακας 424-15 Αρχική Επένδυση και κόστη και ωφέλειες που σχετίζονται με της διαδικασία NF- FO – MD

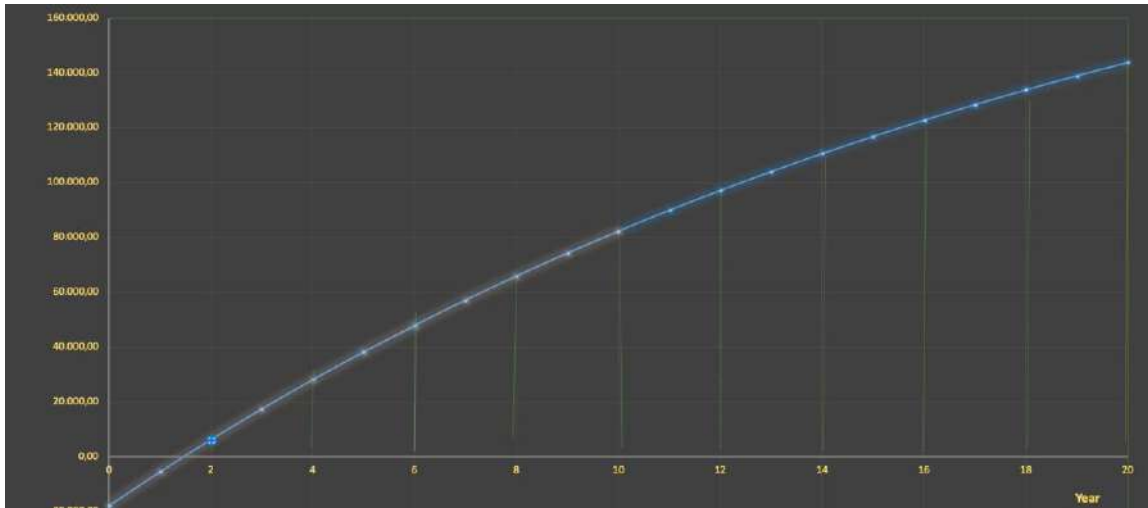
Description	Value (€)
Initial costs (€)	- 18.043,42
Yearly costs (€/year) CAPEX	- 2530
Yearly Costs (€/year) OPEX	15.506,31



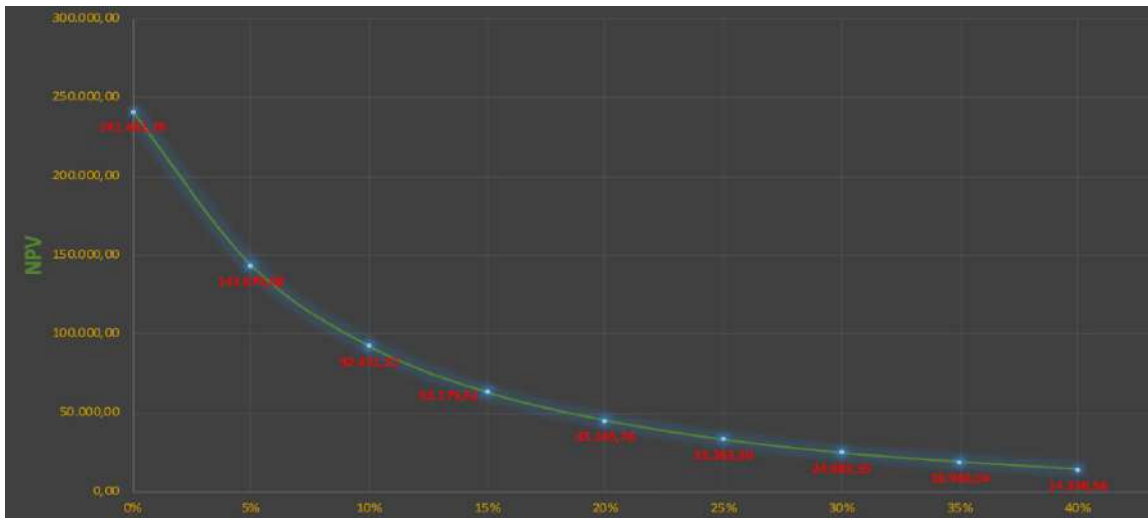
Σχ. 424-2 Ταμειακές Ροές του συστήματος NF- FO – MD

Πίνακας 424-16 Οικονομικοί δείκτες αξιολόγησης της διαδικασίας NF-FO-MD

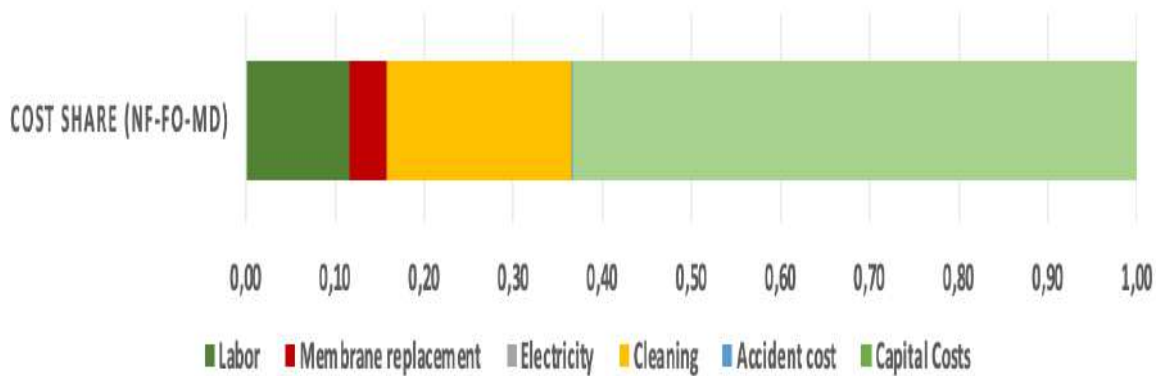
Καθαρή Παρούσα Αξία	143.670,08€	>0
Οικονομικός Δείκτης Εσωτερικής Αποδοτικότητας	71.91%	>5%
Μέθοδος Της Περιόδου	1,06	
Αποπληρωμής		



Σχ. 424-3 Διάγραμμα Περίοδου Αποπληρωμής για το σύστημα NF- FO – MD



Σχ. 424-4 Διάγραμμα Καθαρής Παρούσας Αξίας για το σύστημα NF-FO-MD



Σχ. 424-5 Επιμερισμός συνολικού κόστους για την διάταξη NAMED.

Σύμφωνα με το παραπάνω Σχήμα στα λειτουργικά κόστη ο καθαρισμός της μεμβράνης αποτελεί την κατηγορία με την υψηλότερη συνεισφορά στο συνολικό κόστος.

Διαδικασία NF- FO – RO

Πίνακας 424-17 Κόστος Επένδυσης NF-FO-RO

Categories of Cost	Subcategories of Cost	Value
Initial Costs (€)	Investigation Costs	€1,000.00
	Material Costs (membrane etc)	€4,365.92
	Training Costs	€220.00
	Installation Costs	€2,244.00
Installation Costs (€)	Site development	€1,496.00
	Equipment	€7,480.00
Maintenance Costs (€/year)	Material Costs	€900.00
	Maintenance team costs	€1,000.00
Inspection Costs (€/year)	Inspection team costs	€200.00
Safety costs (€/year)	Other Safety Costs	€650.00
Total Cost	Total	€19,555.92

Πίνακας 424-18 Λειτουργικά Κόστη NF-FO-RO

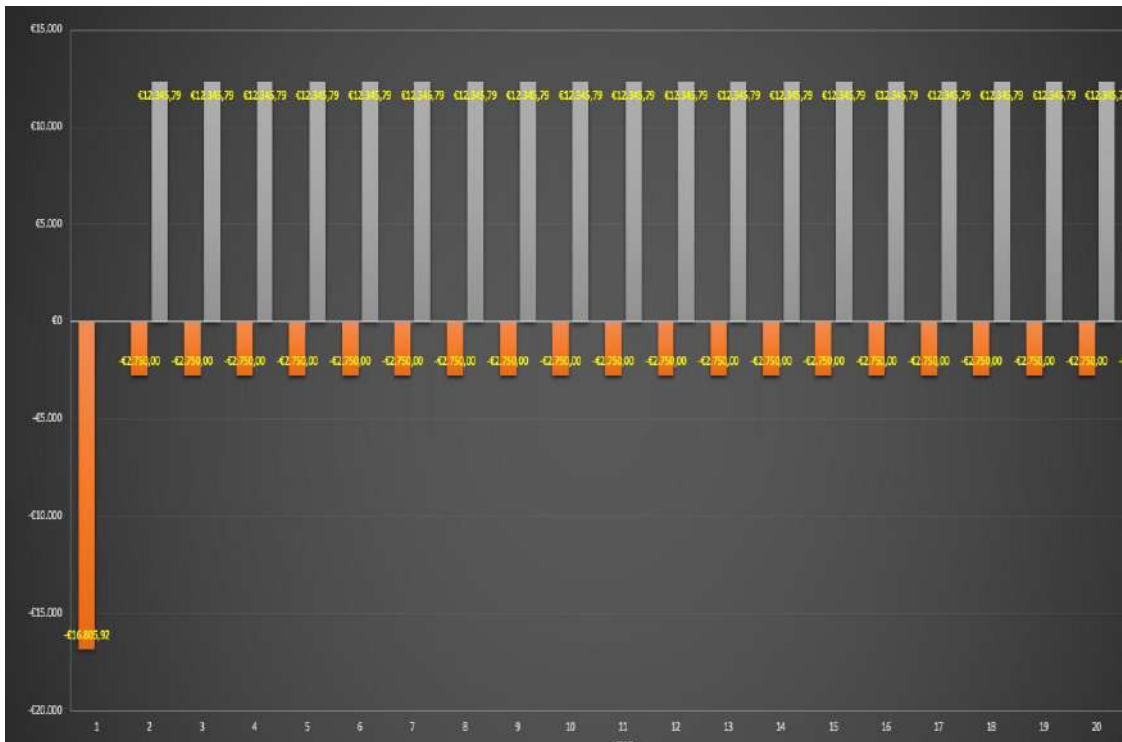
OPEX	Subcategories of cost	Value
Labor	Labor Cost	€1,806.93
Membrane replacement	Material Cost	€1,746.37
Energy	Energy consumption costs	€3.54
Cleaning	Cleaning Costs	€8,737.61
Accident cost	Damage of equipment	€51.33
Total		12.345,79

Πίνακας 424-19 Αρχική Επένδυση και κόστη και ωφέλειες που σχετίζονται με της διαδικασία NF-FO-RO

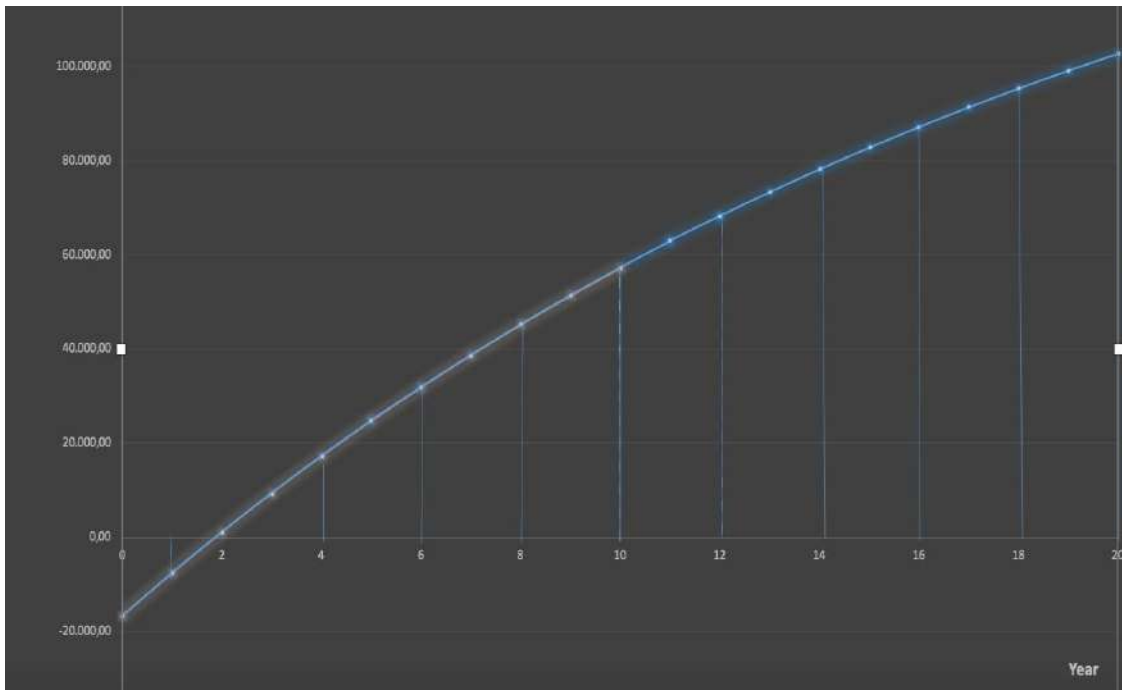
Description	Value (€)
Initial costs (€)	- 16.805,92
Yearly costs (€/year) CAPEX	- 2.750
Yearly Costs (€/year) OPEX	12.345,79

Πίνακας 424-20 Οικονομικοί δείκτες αξιολόγησης της διαδικασίας NF-FO-RO

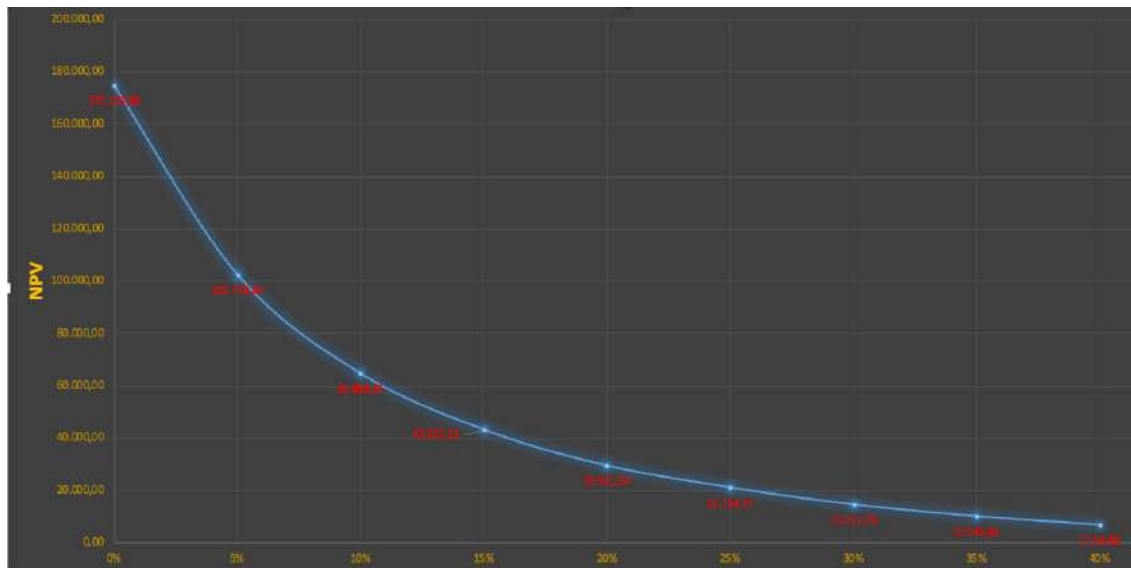
Καθαρή Παρούσα Αξία	102.778,83€	>0
Οικονομικός Δείκτης Εσωτερικής Αποδοτικότητας	57,09%	>5%
Μέθοδος Της Περιόδου Αποπληρωμής	1,9	



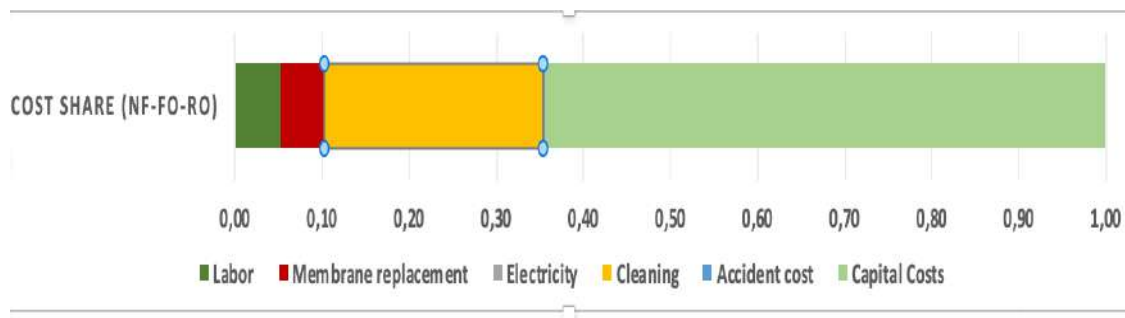
Σχ. 424-6 Ταμειακές Ροές NF-FO-RO



Σχ. 424-7 Διάγραμμα Περιόδου Αποπληρωμής για το σύστημα NF-FO-RO



Σχ. 424-8 Διάγραμμα Καθαρής Παρούσας Αξίας για το σύστημα NF- FO-RO



Σχ. 424-9 Επιμερισμός συνολικού κόστους για την διάταξη NF-FO-RO

425 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της μελέτης επιχειρήθηκε να αποτιμηθεί η αξία όλων των εξόδων και των οφελιών που αναμένεται να προκύψουν από τις διεργασίες NF, FO, MD ξεχωριστά καθώς και με τον συνδυασμό αυτών [64,65]. Η αξιολόγηση της επένδυσης έγινε με βάση τους τρεις κύριους οικονομικούς δείκτες που χρησιμοποιούνται στις αξιολογήσεις τέτοιων επενδύσεων, οι οποίοι είναι η Καθαρή Παρούσα Αξία (ΚΠΑ-NPV), με την μέθοδο περιόδου αποπληρωμής και τον Δείκτη Εσωτερικής Αποδοτικότητας (ΕΣΑ-IRR).

Αντικείμενο της παρούσας έρευνας αποτελεί και η σύγκριση μεταξύ των διεργασιών με την χρήση της ανάλυσης κόστους-οφέλους. Υπολογίσθηκαν οι οικονομικοί δείκτες, δηλαδή του συνόλου των επεμβάσεων που μελετήθηκαν. Στην ανάλυση αυτή λήφθηκε υπόψη το οικονομικό κόστος κατασκευής και συντήρησης. Τα ευρήματα ανέδειξαν την χρησιμότητα της οικονομικής αξιολόγησης στην διαδικασία της αξιολόγησης των διεργασιών NF, FO, MD με αρκετές διαφορές αλλά και ομοιότητες στον τρόπο λειτουργίας τους. Οι οικονομικοί δείκτες της αξιολόγησης προκύπτουν θετικοί για όλες τις επιμέρους διεργασίες καταδεικνύοντας ότι όλα τα υπο εξέταση συστήματα είναι σκόπιμα.

Ωστόσο διαπιστώθηκε ότι το σύστημα NF- FO- MD κρίνεται πιο συμφέρουσα επιλογή διότι όλοι οι οικονομικοί δείκτες που προέκυψαν υπερτερούν έναντι του NF-FO-RO.

Task 4.3 Development of models; A dynamic lumped-parameter model will be derived using first-principles, computing parameters from experimental data to minimize the error between model predictions and the developed lab pilot desalination system.

Παραδοτέο: D4.3 Report on models

Η απόδοση της επένδυσης κάτω από παρακαμάζουσες οικονομικές συνθήκες προσδιορίζεται βάσει της τεχνικής «stress testing», δηλαδή την ανάλυση των επενδύσεων κάτω από δυσμενείς χρηματοοικονομικές εκτιμήσεις. Στόχος της μεθόδου “stress testing” είναι η εκτίμηση της δυνατότητας της επιχείρησης να απορροφήσει πιθανές μελλοντικές ζημιές, ο προσδιορισμός των βημάτων που απαιτούνται για την ελαχιστοποίηση του κινδύνου [66] και η κατανόηση των τάσεων που επικρατούν στο οικονομικό προσκήνιο. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι τις οποίες μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να εφαρμόσουμε την τεχνική «stress testing»: α) Η ανάλυση ευαισθησίας, β) η ανάλυση σεναρίων και γ) η προσομοίωση σεναρίων [67,68].

431 Μεθοδολογία

Η ανάλυση κινδύνων στοχεύει στον προσδιορισμό των πιθανών επιπτώσεων στους οικονομικούς δείκτες από μια μεταβολή των κρίσιμων παραμέτρων του έργου.

Ανάλυση Ευαισθησίας

Ως κρίσιμες θεωρούνται οι παράμετροι του έργου των οποίων μια μεταβολή της τάξης του 1% προκαλεί μεταβολή του δείκτη NPV μεγαλύτερη από 1% [69,70]. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν ως πιθανές κρίσιμες παράμετροι το κόστος κατασκευής, το κόστος συντήρησης και λειτουργίας, οι ωφέλειες από την μείωση ατυχημάτων και τα αποτελέσματα που είχε η διαφοροποίηση των βασικών παραμέτρων κατά 1%.

Ανάλυση σεναρίων

Μια μέθοδος ανάλυσης κινδύνου που εξετάζει την ευαισθησία της (ΚΠΑ) στις μεταβολές των βασικών παραγόντων αξιολόγησης της επένδυσης αλλά και το εύρος των πιθανών τιμών τις οποίες μπορούν να λάβουν οι παράγοντες αυτοί είναι η μέθοδος της ανάλυσης σεναρίων [71]. Η τεχνική ανάλυσης σεναρίων (scenario analysis), η οποία αντιμετωπίζει σε μεγάλο βαθμό τους περιορισμούς της μεθόδου ανάλυσης ευαισθησίας, καθώς λαμβάνει υπόψη τις πιθανότητες αλλαγής των βασικών μεταβλητών και επιτρέπει την ταυτόχρονη αλλαγή σε περισσότερες από μία μεταβλητές. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, οι αναλυτές των επιχειρήσεων ξεκινούν με ένα σενάριο βάσης (base scenario) που αντιπροσωπεύει τα πιθανότερα αποτελέσματα του επενδυτικού σχεδίου.

Κατόπιν προσδιορίζεται με τη βοήθεια των υπόλοιπων τμημάτων της επιχείρησης ένα χειρίστο σενάριο (worst-case scenario) και ένα βέλτιστο σενάριο (best-case scenario), όσον αφορά σε πωλήσεις, κόστος, τιμές κλπ. Στις περισσότερες περιπτώσεις το χειρίστο και το βέλτιστο σενάριο εκτιμάται ότι έχουν 25% πιθανότητα να πραγματοποιηθούν και το σενάριο βάσης 50%. Με βάση τις πιθανότητες αυτές υπολογίζεται η αναμενόμενη Καθαρή Παρούσα Αξία της επένδυσης και η τυπική απόκλιση της, η οποία αποτελεί μέτρο σύγκρισης του σχεδίου με άλλα επενδυτικά προγράμματα.

Monte Carlo Simulation

Για την αντιμετώπιση της αβεβαιότητας και των κινδύνων είναι απαραίτητη χρήση στοχαστικών μεθόδων. Ως εκ τούτου θα χρησιμοποιηθεί μια στοχαστική μέθοδος η αποκαλούμενη «Προσομοίωση Monte Carlo» (Monte Carlo Simulation) [72]. Η μέθοδος αυτή εισάγει την έννοια της αλληλεπίδρασης μεταβλητών σε ένα υπολογιστικό περιβάλλον. Αφήνει τις μεταβλητές εισόδου ενός μοντέλου (εδώ ένα μοντέλο αξιολόγησης επενδύσεων) να ασκήσουν οποιαδήποτε αλληλεπίδραση σε αυτό και παρατηρεί την μεταβολή των μεταβλητών εξόδου. Η μέση τιμή χρησιμοποιείται ως μέτρο για την αναμενόμενη Καθαρή Παρούσα Αξία της επένδυσης. Στην παρούσα ανάλυση, η προσομοίωση Monte-Carlo πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος @Risk. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος στηρίζεται στην επαναλαμβανόμενη τυχαία δειγματοληψία από τις κατανομές πιθανότητας των μεταβλητών του μοντέλου (Ross 1991) [73], μέσω της οποίας προσομοιώνεται η λειτουργία του υπό μελέτη συστήματος. Κάθε επανάληψη που πραγματοποιείται δημιουργεί ένα αντίστοιχο σενάριο προσομοίωσης.

432 Αποτελέσματα NF- FO- MD

Ανάλυση Ευαισθησίας

Τα αποτελέσματα που είχε η διαφοροποίηση των βασικών παραμέτρων κατά 1%, όσο αφορά τους οικονομικούς δείκτες της ανάλυσης, φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα

Πίνακας 432-1 Διαφοροποίηση βασικών παραμέτρων

Παράμετρος	NPV	Μεταβολή NPV
Κόστος μεμβράνης +1%	143.714,14	0,03%
Κόστος συντήρησης και λειτουργίας +1%	143.585,34	0,05%
Κόστος Κατασκευής -1%	143.645,57	0,01%

Ο έλεγχος ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε για διαφοροποιημένες τιμές του επιτοκίου ευκαιρίας και του κόστους μεμβράνης.

Πίνακας 432-2. Σενάρια Ευαισθησίας Οικονομικής Ανάλυσης

Σενάρια	Παραδοχές	
	Επιτόκιο Ευκαιρίας	Κόστος μεμβράνης
Σενάριο 1	10%	
Σενάριο 2		+20%

Πίνακας 432-3. Σύνοψη Αποτελεσμάτων Ανάλυσης Ευαισθησίας

Σενάρια	Παράμετρος	NPV	IRR
Σενάριο 1	Επιτόκιο Ευκαιρίας + 10%	92.431,22	71,91%
Σενάριο 2	Κόστος μεμβράνης +20%	143.583,17	71,57%

Επομένως το έργο είναι σκόπιμο σε όλα τα βασικά σενάρια ευαισθησίας.

Ανάλυση Σεναρίων

Πίνακας 432-4. Κόστη ανά σενάριο

Input	Worst Case Scenario	Base Case Scenario	Best Case Scenario
Initial Costs (€)	14.434,74	18.043,42	21.652,10
Annual Costs (€/year)	2.024,00	2.530,00	3.036,00
Annual Benefits (€/year)	12.405,05	15.506,31	18.607,57
Discount Factor	6%	5%	4%
NPV	104.635,09	143.670,08	189.970,62

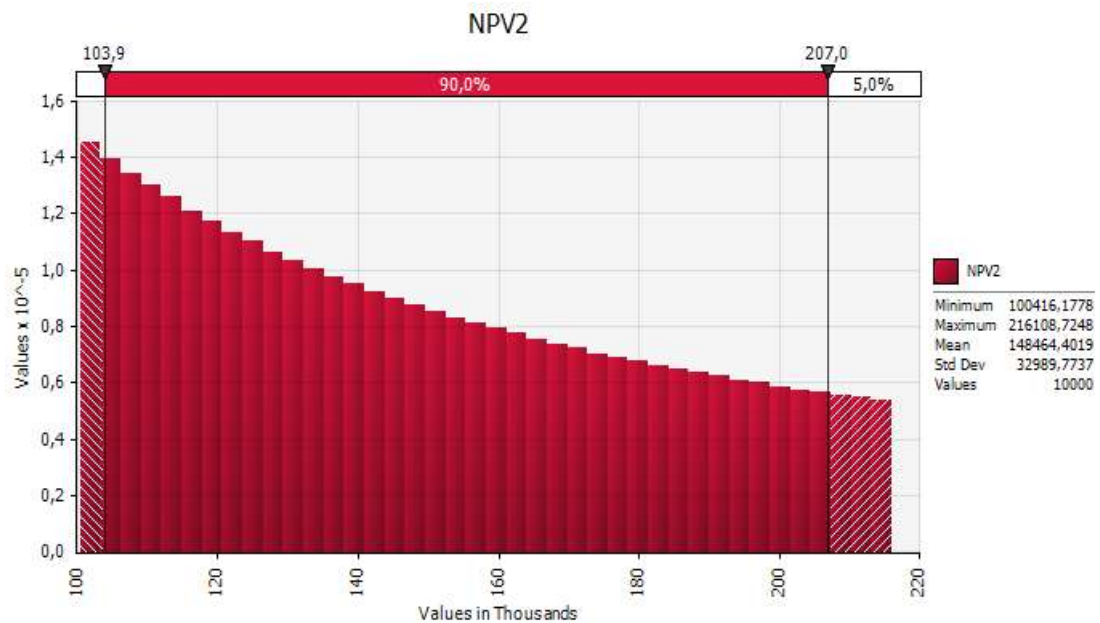
Πίνακας 432-5. Καθαρή Παρούσα Αξία ανά σενάριο.

Scenario I			
Scenario	NPV	Probability	NPV Prob
Worst Case	104.635,09	0,25	26.158,77
Base Case	143.670,08	0,5	71.835,04
Best Case	189.970,62	0,25	47.492,66
Expected NPV			145.486,47

Η Καθαρή Παρούσα αξία για κάθε ένα από τα σενάρια και η αναμενόμενη συνολική ΚΠΑ υπολογίζεται σε 145.486,47€. Ως εκ τούτου, το έργο εξακολουθεί να φαίνεται ότι είναι οικονομικά βιώσιμο.

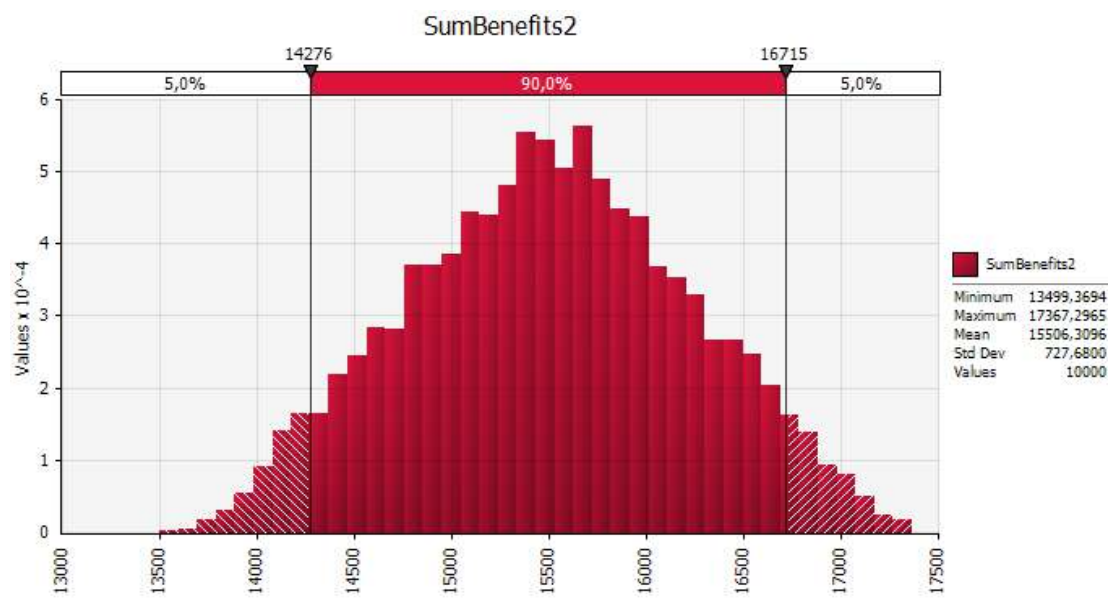
Monte Carlo Simulation

Η κατανομή που χρησιμοποιήσαμε όσον αφορά τις μεταβλητές μας ήταν τριγωνική και το εύρος των τιμών που ορίσαμε ήταν ένα ποσοστό + - 20% της αρχικής τιμής.



Σχ.432-1 Αποτελέσματα αποτίμησης ΚΠΑ με τη μέθοδο Monte Carlo Simulation

Ο μέσος όρος της κατανομής της ΚΠΑ βρέθηκε μεταξύ 1103.900 και 207.000 με 90% πιθανότητα. Οι χαμηλότερες και οι υψηλότερες τιμές που βρέθηκαν ήταν 100416,17 και 216108,72,29 αντίστοιχα.



Σχ.432-2 Αποτελέσματα αποτίμησης των ωφελειών με τη μέθοδο Monte Carlo Simulation

Ο μέσος όρος της κατανομής οφελών βρέθηκε μεταξύ 14.276 και 16.715 με 90% πιθανότητα. Οι χαμηλότερες και οι υψηλότερες τιμές που βρέθηκαν ήταν 13.499,36 και 17.367,29 αντίστοιχα.

433 Πρόταση ως προς τη βιωσιμότητα του σχεδίου NF-FO-MD

Για την εκτίμηση του κινδύνου χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση ευαισθησίας, η οποία μας δείχνει ποιοι παράγοντες είναι οι πιο σημαντικοί στην διαμόρφωση του αποτελέσματος, μεταβάλλοντας έναν παράγοντα την φορά, αλλά αδυνατεί να μας δώσει το αποτέλεσμα της μεταβολής όλων των παραγόντων αξιολόγησης της επένδυσης. Η ανάλυση ευαισθησίας κατέδειξε ότι το έργο είναι ασφαλές ενώ η πιθανότητα αρνητικών οικονομικών δεικτών είναι πρακτικά ελάχιστη.

Η ανάλυση σεναρίων που πραγματοποιήθηκε και αποτελεί μια τεχνική αποτίμησης του κινδύνου, έλαβε υπόψη της, τόσο την ευαισθησία της καθαρής παρούσας αξίας σε μεταβολές των βασικών μεταβλητών, όσο και τα πιθανά όρια διακύμανσης των τιμών των προσδιοριστικών παραγόντων. Αξιολογήθηκε η μεταβλητότητα της απόδοσης της κεφαλαιουχικής επένδυσης, εξετάζοντας μια σειρά πιθανών υποθέσεων περιλαμβάνοντας διαφορετικές εκτιμήσεις για τις μεταβλητές που προσδιορίζουν την επένδυση. Ως εκ τούτου, στα πλαίσια της ανάλυσης σεναρίων, η βιωσιμότητα της επένδυσης κρίνεται επίσης ικανοποιητική δεδομένου ότι και στις δύο περιπτώσεις (απαισιόδοξου και αισιόδοξου σεναρίου) η καθαρή παρούσα αξία είναι θετική και υπολογίζεται στα 104.635,09€ και 189.972,62€ αντίστοιχα. Η ανάλυση σεναρίων κατέδειξε ότι το έργο είναι ασφαλές η πιθανότητα αρνητικών οικονομικών δεικτών είναι πρακτικά ελάχιστη.

Εκτιμήθηκε ο κίνδυνος που απορρέει λόγω της στοχαστικής φύσης των μεταβλητών που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δεικτών αξιολόγησης της επένδυσης. Με «Προσομοίωση Monte Carlo» (Monte Carlo Simulation). Από αναλύσεις (προσομειώσεις «Monte Carlo») του βασικού σεναρίου διαπιστώνεται από το προφίλ των αποτελεσμάτων ότι το έργο κρίνεται σκόπιμο.

Task 4.4 Development of simulation; a real-world simulation will be developed, that uses the model in the previous deliverable to determine the right upscaling parameters and mechanisms for the potential development of an industrial desalination unit.

Παραδοτέο: D4.4 Report on developed simulations

44 Πλαίσιο κλιμάκωσης (scale-up procedure):

Το πλαίσιο κλιμάκωσης ακολουθεί μια διαδικασία τριών σταδίων. Το πρώτο στάδιο αφορά το πρωτόκολλο που εφαρμόζεται. Το πρωτόκολλο θα πρέπει να τεκμηριώνει όλα τα βήματα και τις ποσότητες που χρησιμοποιούνται σε εργαστηριακή κλίμακα. Ακολούθως, οι πληροφορίες αυτές χρησιμοποιούνται για να σχεδιαστεί ένα απλό διάγραμμα ροής (2ο στάδιο). Στο επόμενο βήμα, κάθε μεμονωμένο βήμα διεργασίας (3ο στάδιο) σε αυτό το διάγραμμα ροής, κλιμακώνεται σύμφωνα με τη διαδικασία αυτού του πλαισίου.

1^ο Στάδιο: Πρωτόκολλο

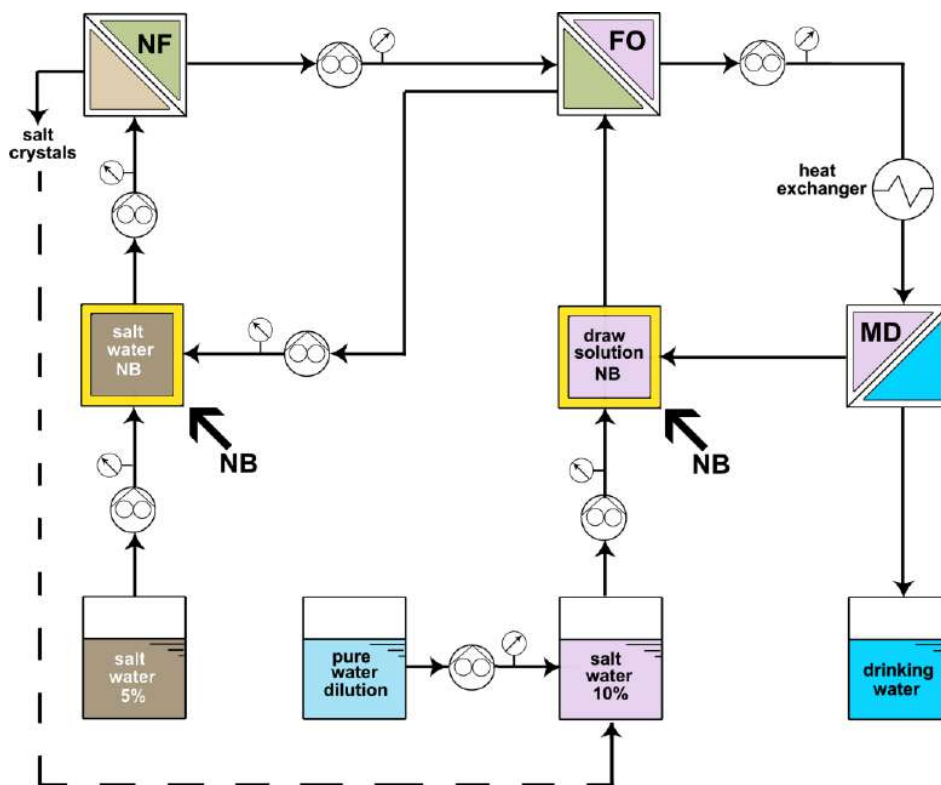
Technical Parameters	
Technologies	Nanofiltration, Forward Osmosis, Membrane Distillation, Reverse Osmosis
Electric Power Rating	40 (W)
Land Requirement	3 m ² /(m ² /day)

Economic Parameters		Pipeline System Construction Cost	50 (€/m)
Researcher Salary	€21.120 (€/year)	Pipeline Operation Lifetime	20 (Years)
Purchased Electricity Price	0,16 (€/KWhr)	Power Requirement of Pipeline Pumps	40 (W)
Water Selling Price	0,58 (€/m ³)	Pipeline Length	2 (m)
Discount Rate	5%	Construction Duration	1 week
Lifetime (years)	20 years	Load Factor	0,98
Membrane	40% of the	Installation	30%

Replacement	membrane cost		equipment
Site development	20% equipment	Operation duration	384 times/year

Nanofiltration (pretreatment)	Forward Osmosis	Membrane Distillation	Cleaning (NB)
Equipment			
1 power supply 1 Membrane 1 Pump 1 pipe 1 tank T joints Corner joints	1 power supply 2 conductometers 1 manometer 1 stirrer 1 tank 1 Membrane 2 pumps 1 pipe	1 heater 1 power supply 1 Membrane 1 Pump 1 tank 1 pipe 1 manometer T joints, Corner joints	1 Flowmeter 1 manometer 1 tank 2 pumps 1 m pipe 1 generator
Duration			
40 seconds	20 minutes	49 minutes	35 minutes
Energy			
0.002 kW/L	0.0033 kW/L	0.003 kW/L	0.744 kW/L

2^ο Στάδιο: Διάγραμμα Ροής



Σχ.44-1 Διάγραμμα ροής.

3^ο Στάδιο: Από την Εργαστηριακή στη Βιομηχανική Κλίμακα

Πίνακας 44-1. Συσχέτιση εξοπλισμού

Process	Equip. Code	Lab Equipment	Scale up process
FO	PR-1	Magnetic Stirrer	In-tank Stirring
NF,FO,MD		Filtration (e.g. membrane, reverse osmosis, dialysis)	Filtration/centrifugation
	PR-2		
NF,FO,MD		Other solid - liquid separation	Filtration/centrifugation
	PR-3		
NF,FO,MD	PR-4	Pumping	Pumping
NF,FO,MD	PR-5	Tank	Tank storage
NF	PR-6	Pre-treatment	Pre-treatment
		Transfer of liquids (manual)	Pumping
		Waste disposal	Recycling of solvents and by-products
		n/a in lab scale	Heat recovery through heat exchanges

Πίνακας 44-2. Προδιαγραφές και κόστος βιομηχανικού εξοπλισμού

Equip. Code	Equipment Description	Specifications	Number	Cost (€)
PR-1	In-tank Stirring	MH-50L 1.5KW	1	2.000,00
PR-2	Centrifugal separator	Centrifugator Sorvall ST 16 Centrifuge	1	€4,000.00
PR-3	Industrial centrifuge	KDCM-50 3 KW	1	5.000,00
PR-4	Pumping		1	1.500,00
PR-5	Tank Storage	10000L/H, 1.1-75kw		8.800,00
PR-6	Pre-treatment	Industrial Wastewater Pretreatment Wastewater Filtration Rotating Screen Filter		10.000,00
	Σύνολο			31.300,00

Φύλλο επιδόσεων και τεχνικά χαρακτηριστικά μεμβρανών

Είδος.....	: Λευκή
Ισόθερμη.....	: Τύπου III
Όγκος πόρων.....	: 4.24 mm ³ /g
Επιφάνεια BET.....	: 4.3 m ² /g
Μέγεθος πόρων d.....	: 4 Å
Υδραυλική διάμετρος πόρων DH.....	: 39.4 Å
Πυκνότητα.....	: 0.891 g/cm ³
Ιξώδες.....	: 0.671 mPa.s
Πορώδες.....	: <1%
Γωνία επαφής με νερό.....	: 74.46°
Tortuosity T(φ).....	: 7.3
Fractality D.....	: 2.41
Κρυσταλλικότητα.....	: 35.0%
Water flux.....	: 14.7 LMH
Κατανάλωση ενέργειας.....	: 0.002 kWh/L

Είδος.....	: Aquaporin
Water flux χωρίς NB.....	: 0.78 LMH
Κατανάλωση ενέργειας χωρίς NB.....	: 0.033 kWh/L
Water flux με NB.....	: 1.13 LMH
Κατανάλωση ενέργειας με NB.....	: 0.023 kWh/L

Είδος.....	: Κίτρινη
Ισόθερμη.....	: Τύπου III
Όγκος πόρων.....	: 2.66 mm ³ /g
Επιφάνεια BET.....	: 2.5 m ² /g
Μέγεθος πόρων d.....	: 8 Å
Υδραυλική διάμετρος πόρων DH.....	: 42.6 Å
Πυκνότητα.....	: 0.891 g/cm ³
Ιξώδες.....	: 0.671 mPa.s
Πορώδες.....	: <1%
Γωνία επαφής με νερό.....	: 54.55°
Tortuosity T(φ).....	: 7.3
Fractality D.....	: 2.41
Κρυσταλλικότητα.....	: 45.6%
Water flux.....	: 16.4 LMH
Κατανάλωση ενέργειας.....	: 0.003 kWh/L

Είδος.....	: RO
Κατανάλωση ενέργειας με NB.....	: 0.022 kWh/L

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

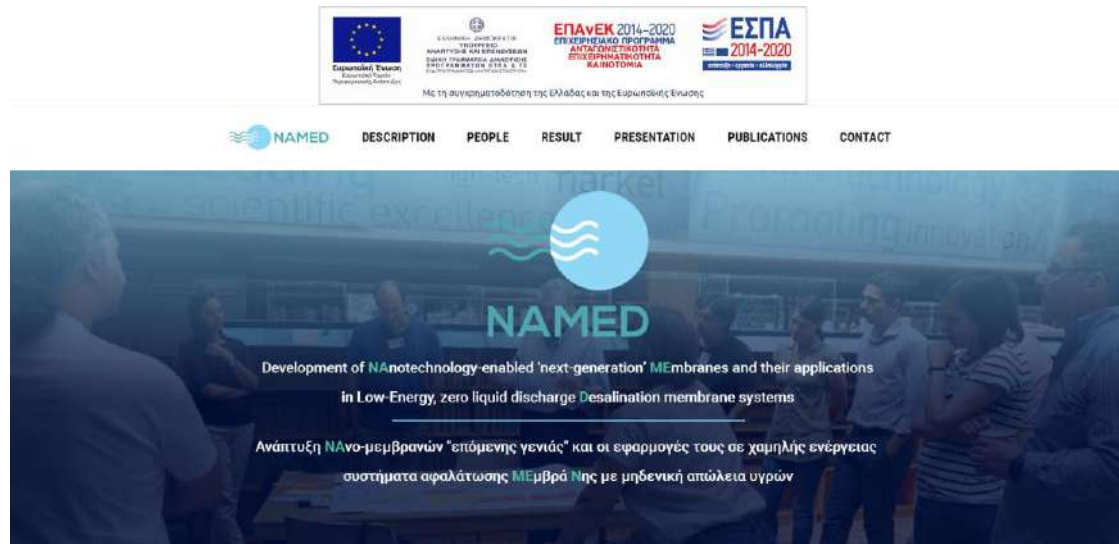
1. E. Aliyev, Filiz et al., *Nanomaterials* 9, 1180 (2019).
2. E. Aliyev, V. Filiz et al., *Adv. Mater. Interfaces*, 7 (2020).
3. E. Caliskam, Filiz et al., et al. *Polymers*14, 119 (2022).
4. Aquaporin-HFFO2-Datasheet (2020).
5. S. Kavafaki, A. Mitropoulos et al., *Chemengineering*, 5, 76 (2021).
6. J. Gregg, K.S.W.Sing, *Adsorption surface area and porosity*, AP Inc., London, 1982.
7. A. Guinier and G.Fournet, *Small Angle X-ray Scattering*, Wiley, New York (1955).
8. H.D. Bale, and P.W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* 53, 596 (1984).
9. A. Adamson and A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, J.Wiley Inc. New York (1997).
10. E. Favvas, A. Mitropoulos et al., *J. Natural Gas Sci. Eng.* 31, 842 (2016).
11. A. Mitropoulos and G. Kyzas 6th IC4N, Corfu Greece 6/30-7/3 (2019).
12. M. Matyka et al. *Phys.Rev. E* 78, 026306 (2008).
13. R. Kosheleva, A. Mitropoulos et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 89, 123113 (2018).
14. R. Kosheleva, A. Mitropoulos et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 92, 045106 (2021).
15. E.R. Reale and K.C. Smith, *J. Electrochem. Soc.* 165, A1685 (2018).
16. M. Guizani et al., *Desalination Water Treat.* 154, 14 (2019).
17. A.Mitropoulos and G. Bomis, European Patent Office Re: EP2995369A1 (2016).
18. D. Gkika, A. Mitropoulos et al., *J. Nanopart. Res.* 22, 335 (2020).
19. H. Shen et al., *Theranostics* 2, 283 (2012).
20. V. Neves et al., *Nanotechnology* 23, 365102 (2012).
21. J. Dooren, *Bits of Science* (2011).
22. *The Future of Things, Carbon Nanotubes Dangerous to the Environment* (2016).
23. Y. Li et al., *J. Phys. Chem. B* 105, 11424 (2001).
24. Y. Hernandez et al., *Nature Nanotechnology* 3, 563 (2008).
25. N. Behabtu et al., *Nature Nanotechnology* 5, 406 (2010).
26. L-C. Lin et al., *Nature Communications* 6, 8335 (2015).
27. A. Paneri and S. Moghaddam, *Carbon* 86, 245 (2015).
28. M.J. McAllister et al., *Chem. Mater.* 19, 4396 (2007).
29. S. Pan and I.A. Aksay, *ACS Nano* 5, 4073 (2011).
30. S. Sali et al., *Nanomaterials* 9, 769 (2019).
31. D. Gkika, A. Mitropoulos, V. Filiz et al., *Membranes* 12, 433 (2022).
32. www.snsinsider.com
33. www.vantagemarketresearch.com
34. www.fortunebusinessinsights.com
35. www.axiommerc.com
36. www.membrania.eu
37. www.sterlitech.com
38. Z. Degraeve et al., *Eur. J. Oper. Res.* 125, 34 (2000).
39. Z. Degraeve, et al., *Account. Bus. Res.* 35, 3 (2005).
40. L.M. Elram and S.P. Siferd *Journal of Business Logistics* 19 (1998).
41. L.M. Elram and S.P. Siferd *Journal of Business Logistics* 14 (1993).
42. T.S. Patel et al., *J. Clin. Microbiol.* 55, 60 (2017).
43. A. Almeida and J. Cunha, *Procedia Manuf.* (2017).
44. M. Schulze et al., *Int. J. Prod. Econ.* (2012).
45. A.A. Gialos et al., *J. Clean. Prod.* (2018).
46. N.D. Alexopoulos et al., *J. Manuf. Syst.* (2016).
47. N.D. Alexopoulos et al., *Proceedings of the Procedia Structural Integrity* (2016).
48. I.G. Tapeinos et al., *Compos. Sci. Technol.* (2012).
49. W.H. Tsai and C.W. Lai, *Comput. Oper. Res.* (2007).
50. R. Curran et al., *Prog. Aerosp. Sci.* (2004).
51. T.A. Spedding and G.Q. Sun, *Int. J. Prod. Econ.* (1999).
52. G.L.L. Reniers and A. Audenaert, *J. Safety Res.* 40, 411 (2009).
53. L.B. Dumont et al., *IFAC-Pap.* 52, 2249 (2019).
54. S. Thiede et al., *Procedia CIRP* 2, 28 (2012).
55. A.C. Harberger and G.P. Jenkins, *G.P. Cost-Benefit Analysis*, Northampton, MA (2002).
56. D. Pearce et al. *Cost-Benefit Analysis and the Environment*; OECOOD p.318 (2006).
57. M. Snell, *Cost-Benefit Analysis for Engineers and Planners*, New York (1997).
58. M. Manning, *Cost-Benefit Analysis. Encycl. Crim. Justice* Springer NY (2014).

59. S. Loutatidou et al., *Desalination* 347, 103 (2014).
60. G. Reniers and L. Talarico, *Cost-Benefit Analysis for Safety Investments*. J.Wiley (2018).
61. B. Williams, *The Economics of Cloud Computing*; Cisco Press: Indianapolis (2012).
62. F. Lefley et al., *Int. J. Prod. Econ.* 44, 207 (1996).
63. S. Lumby and C. Jones, *Corporate Finance*, Cengage Learning, Andover (2011).
64. E. Liakos, A. Mitropoulos et al., *J. Mol. Struct.*, 1229, 129841 (2021).
65. D. Gkika, A. Mitropoulos et al., *J. Mol. Struct.*, 1228, 129740 (2021).
66. T. Kuppens et al., *Clean Technol. Environ. Policy* 20, 1195 (2018).
67. M.A.J. Huijbregts, *Int. J. Life Cycle Assess.* 3, 273 (1998).
68. G. Thomassen et al., *Green Chem.* 21, 4868 (2019).
69. P. Jovanović, *Int. J. Proj. Manag.* (1999).
70. M.Y. Khan and P.K. Jain, *Financial Management*, McGraw-Hill: New Delhi (2007).
71. A. Foglia, *SSRN Electron. J.* (2008).
72. T. Bedford, and R. Cooke, *Probabilistic Risk Analysis*, Cambridge Univ. Press (2004).
73. S.M. Ross, *A Course in Simulation*; Internat. ed.; Macmillan: New York (1991).

Διάχυση των αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα του έργου δημοσιοποιήθηκαν με διάφορους τρόπους, όπως συνέδρια, δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά, ιστοσελίδα, booklet, κα.

<https://named.edu.gr/>



German-Greek Workshop on Knowledge and Technology Transfer¹

11 June – 13 June 2019

Venue: National Centre for Scientific Research DEMOKRITOS, Athens, Greece



NAMED

Transfer Basis

Transfer Goals

- The overall objective of project is to establish a research cooperation between IMW and the University of Ioannina, Greece, in the field of innovative technologies for water desalination. The main goal of the project is to develop a low energy desalination process for brackish water. The project will focus on the development of a low energy desalination process for brackish water. The project will focus on the development of a low energy desalination process for brackish water.
- MEMBERSHIP OF THE PROJECT: The project is a joint effort between IMW and the University of Ioannina, Greece. The project will focus on the development of a low energy desalination process for brackish water.
- MEMBERSHIP OF THE PROJECT: The project is a joint effort between IMW and the University of Ioannina, Greece. The project will focus on the development of a low energy desalination process for brackish water.
- MEMBERSHIP OF THE PROJECT: The project is a joint effort between IMW and the University of Ioannina, Greece. The project will focus on the development of a low energy desalination process for brackish water.

Transfer Channel

- Research related services
- Publicly transfer R&D
- Business & academic activities in relation to the water desalination technology. Beyond: 1) Establishment of a spin-off, 2) Following the area of this project, partners are planning to expand cooperation and submitting to an upcoming horizon cooperation aiming to go from TRL 2 to TRL 4.

Value Proposition

Problem

- Water scarcity is a global problem. The main problem is the lack of water in many regions. The main problem is the lack of water in many regions. The main problem is the lack of water in many regions.
- The system design conceptualized in this project is based on a low energy desalination process for brackish water. The system design conceptualized in this project is based on a low energy desalination process for brackish water.
- The system design conceptualized in this project is based on a low energy desalination process for brackish water. The system design conceptualized in this project is based on a low energy desalination process for brackish water.

Users

- Industry, water companies, hotels, public authorities
- Yes: industry may look to reduce salinity while water companies to improve potable water
- Municipalities which are short of potable water

Solution

- Proposed solution is a low energy desalination process for brackish water. The proposed solution is a low energy desalination process for brackish water. The proposed solution is a low energy desalination process for brackish water.
- Proposed solution is a low energy desalination process for brackish water. The proposed solution is a low energy desalination process for brackish water. The proposed solution is a low energy desalination process for brackish water.
- Proposed solution is a low energy desalination process for brackish water. The proposed solution is a low energy desalination process for brackish water. The proposed solution is a low energy desalination process for brackish water.

Benefits

- The main benefit is the reduction of energy consumption. The main benefit is the reduction of energy consumption. The main benefit is the reduction of energy consumption.
- The main benefit is the reduction of energy consumption. The main benefit is the reduction of energy consumption. The main benefit is the reduction of energy consumption.
- The main benefit is the reduction of energy consumption. The main benefit is the reduction of energy consumption. The main benefit is the reduction of energy consumption.

Application

- Low energy demand brackish water desalination applications
- In specific, Greek islands as well as many other world places are scarce in water. RO is the main water treatment technology but an underdeveloped technique.
- As a result of the feasibility study we will be providing the framework for bringing this application to the market place.

Team

- Cooperation is based on research cooperation. The project is a joint effort between IMW and the University of Ioannina, Greece. The project will focus on the development of a low energy desalination process for brackish water.
- The project team aims to apply for a subsequent project leading the core as it is and involving other partners to join in order to bring the realized technology to higher TRL.

Resources

- To validate NAMED technology at higher TRLs (from TRL 4 to TRL7) resources are needed to cover engineering design activities, automation, sensors etc. and operation optimization of the pilot unit.
- From lab to an operational environment is a TRL from 4 to 7. That requires at least 60 months of work and 100k€.

Partners

- External partners which can contribute to upgrade lab unit to a system prototype in operational environment. Specifically, an insight in industrial process and large scale infrastructure are needed.
- More specifically, engineering design company, automation and sensing partner, business plan and large scale membrane manufacturer. The main end user to validate the process may be a water company, preferentially from geographic areas of greater interest (i.e. Africa, Mediterranean etc.).

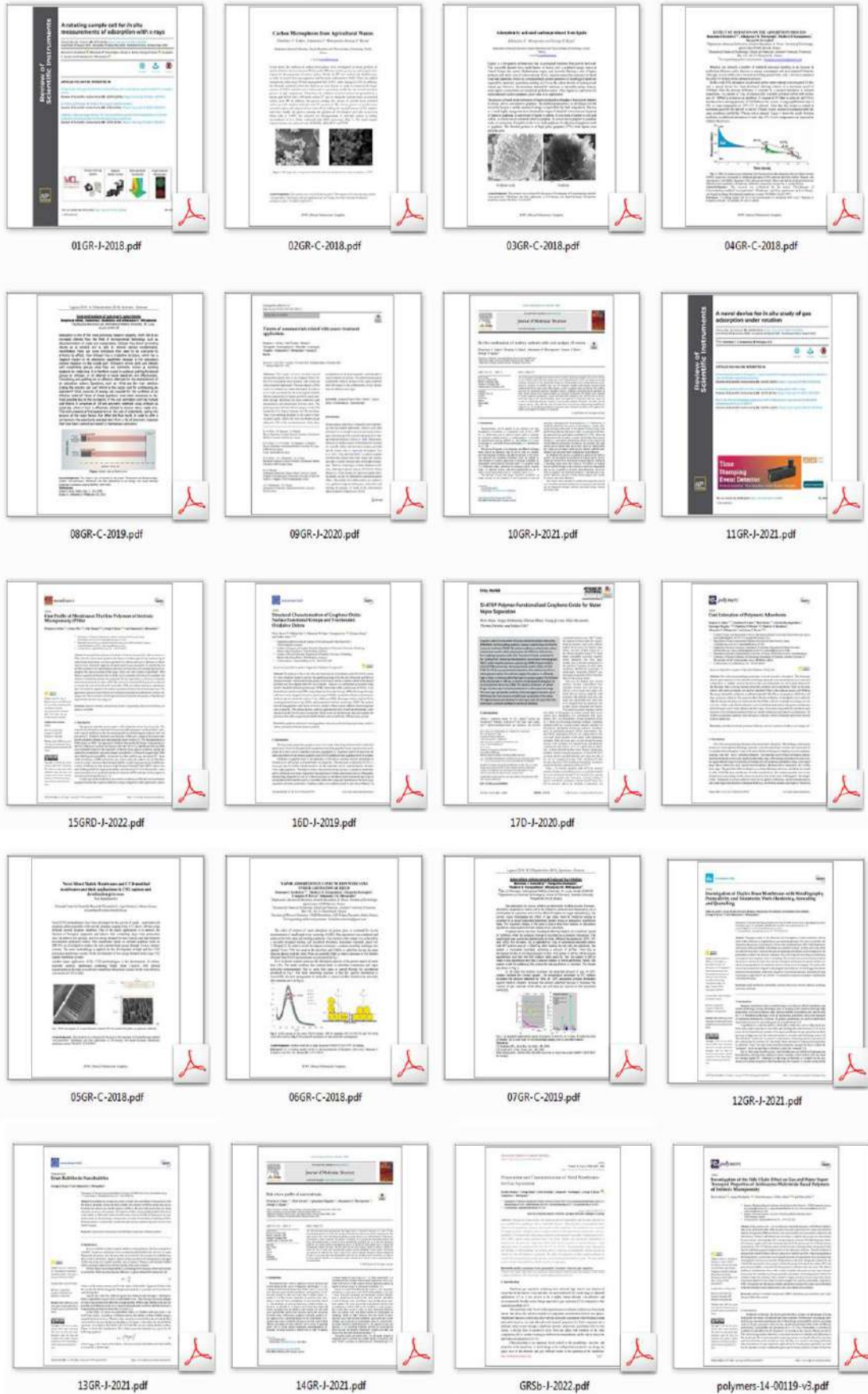
Competitors & Substitutes

- Some major players in the water desalination sector are:
- Competition: Alkermat, Drexler Heavy, Veolia
- There are similar solutions based on highly innovative membranes and combinations but NAMED solution is extremely competitive in this sector.
- NAMED technology will be on the top 5 in achieving low energy cost, low energy demand and environmental friendly solution.

Competition

Input

Δημοσιεύσεις



NAMED: Development of Nanotechnology-enabled “next-generation” Membranes and their applications in Low-Energy, zero liquid discharge Desalination membrane systems

INFO BOX

Project title

[NAMED]

Announcement

Greek-German Call for Proposals on Bilateral Research and Innovation Cooperation, 2016

Funding amount (from both countries)

692,450 €

Project duration

01.03.2018 - 29.11.2022

Partner Institution

Partner A: IHU
Partner B: ECOTECH SA
Partner C: HZG
Partner D: FutureCarbon GmbH

Contact details Greece

Name: Prof. A. Mitropoulos
Institution: IHU
Phone: ++302510462123
Mail: amitrop@chem.ihu.gr

Contact details Germany

Name: Dr Volkan Filiz
Institution: HZG
Phone: +49(0)4152872425
Mail: volkan.filiz@hzg.de

WEB Link: <https://named.edu.gr/>

What we did!

New membranes suitable for forward osmosis (FO) were prepared and a lab-pilot, powered by photovoltaic, was developed. This desalination system works with zero liquid discharge (ZLD) and low energy consumption. Nanobubbles (NBs) technology was introduced.

More specifically

A lab-scale Nanofiltration, Forward Osmosis, and Membrane Distillation (NF-FO-MD) pilot, powered by photovoltaics, has been developed and operated to achieve Zero Liquid Discharge (ZLD) conditions. NBs have been deployed to enhance mass transfer. In addition, partner ECOTECH has developed a second, small NF/FO unit. The NAMED technology has been compared with other desalination systems; and a feasibility study has been prepared.

Project goals

- a) To prepare NF, FO and MD membranes.
- b) To develop a pilot unit powered by solar energy.
- c) To demonstrate a ZLD.
- d) To demonstrate the effectiveness of using of NBs.
- e) To prepare a feasibility study.

- The effectiveness of combinations of NF, FO and MD membranes in two pilot units is demonstrated.
- The energy efficiency of the system is enhanced by using photovoltaics.
- The use of NBs: i) accelerate the process, ii) improves the result, and iii) clean the membranes.
- By feeding back the discharge salt to the draw solution, ZLD is achieved.
- The NAMED methodology was compared with RO and FO/RO methodologies.

Specific results and impact of the measure

- Single-layer graphene oxide was produced by using the Hummers method. Thin non-porous polymeric membranes based on polymer intrinsic microporosity were developed (Pic.1).
- A pilot unit is constructed. (Pic.2)
- NBs accelerates the process by 34%, improves the result by 10%, and cleans the membranes (Pic.3).
- Operation expenditure (OPEX) for FO desalination of 1L saline water is 2.8W, plus 134W for distillation, whereas for RO it is 21.7W. The use of solar energy is therefore a must in order for FO to become competitive to RO.
- Capital expenditure (CAPEX) is for NF 45\$/m², FO 1,000\$/m², and MD \$100/m², whereas solar heating boiler is much cheaper than a photovoltaic system.

Impact

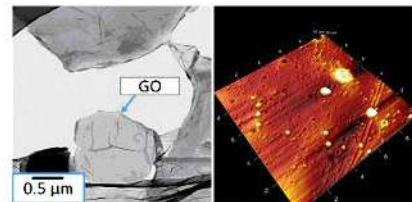
Addressing the water scarcity problem, by developing and demonstrating more efficient, less energy consuming, low fouling, ZLD desalination systems.

The benefits of international cooperation

- (i) To enhance synergies among complementary research German and Greek groups and minimize duplication in developing "next-generation" membranes and low-energy demand, ZLD innovative desalination systems.
- (ii) To develop novel desalination systems based on combinations of novel membranes and replace the high energy demand RO desalination systems.
- (iii) To set the foundation for collaboration for further development of the NAMED technology.
- (iv) The project's added value stems from scientific discoveries, as they lead to the development of a cost-effective process for desalination and wastewater treatment.

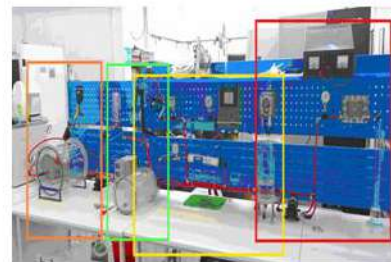
Insights

Picture 1



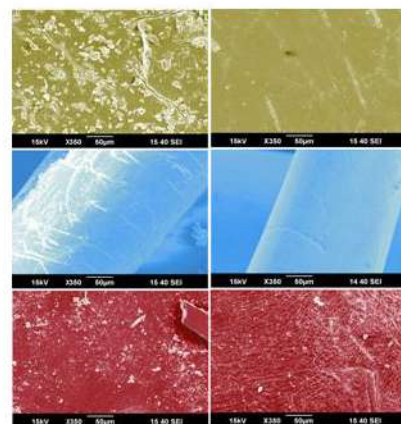
Left: single-layer GO (TEM). Right: AFM on polymer non-porous membrane.

Picture 2



Forward osmosis lab pilot unit. Frames from left to right: Orange: brackish water reservoir, green: NB pre-treatment and NF, yellow: FO, and red: MD and draw solution circulation.

Picture 3



Effect of NBs on cleaning membrane after immersing them in sea water. Left column loaded with sea salts and right column cleaned. Top: NF; middle: FO; and bottom: MD.

NAMED

The Greek-German Cooperation Program is an excellent initiative that allows academia and industry to work together on challenging problems. One such problem is the forward osmosis desalination method addressed by the herein presented NAMED project. New membranes and innovative arrangement of these membranes are required in order forward osmosis to become competitive to reverse osmosis which is the dominant method for providing water in arid and coastal regions, despite the high energy cost and massive brine discharge causing many problems to sea habitant.

On one hand the German side has knowledge on developing a new generation of membranes. On the other hand the Greek side has knowledge to deploy these membranes in specific arrangement of a desalination system and make use of nanobubbles (NBs), which is an innovative technology by itself. It was an excited experience for both

sides, especially in the determination of the strategy to tackle the problem. To this end, thoughtful ideas presented and specific tasks assigned to each partner. In the beginning of the project in-person collaboration was strong starting at the 6th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems at the island of Corfu 1-3 July 2019, followed by the 1st German-Greek Workshop on Knowledge and Technology Transfer in Athens 11-13 June 2019. Distressfully this in-person knowledge and technology transfer halted by covid-19 pandemic. During the project timeline traveling restriction and social distancing were forced and quarantine measures

NAMED recognized by German-Greek Workshop organizers: "We appreciate very much your contribution"

were applied. The severity of these restrictions postponed the 2nd German-Greek workshop for Knowledge and Transfer in Berlin 1-2 April 2020 to 30 June 2021 via WebEx. Due to our effort, and against these difficulties, a reward came soon. NAMED gained recognition by the organizers: "We would like to invite you to present your transfer canvas during 2nd German-Greek Workshop. We appreciate very much your preparation and therefore contributing to the success of the event."

Although this cooperation could be deeper and more intense in the absence of pandemic, knowledge and technology transfer did happen and it was of mutual interest of both sides. For example, Greek Islands, as well as many other world places are scarce in water. Industry, water companies, hotels, public authorities, are some but only a few end users willing to reduce salinity in water or to improve potable water. Therefore, the new membranes and the innovative desalination arrangement may replace reverse osmosis to some extent in the market. The interests of NAMED members to this purpose not only are aligned, but they are also complementary to each other constituting an integral part of project's sustainable prosperity. The overall objectives of project's results exploitation may be summarized as following: Knowledge and technology transfer between partners of academic and industrial sector; foundation for collaboration in respect to multidisciplinary project; further development and commercialization of the resulted technology. Beyond this project, partners are planning to expand consortium aiming to go from TRL5 to TRL7.

An excellent initiative that allows academia and industry to work together on challenging problems

The interests of NAMED members not only are aligned, but they are also complementary

Το έργο NAMED υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης " Διμερείς, πολυμερείς και περιφερειακές E&T συνεργασίες: Ελλάδα-Γερμανία" και συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και από εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ2ΔΓΕ-0597)

