

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΡΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΝΕΡΟΥ



ΣΠΟΥΔΑΣΤΕΣ: ΛΟΥΚΑΣ ΓΕΡΑΣΙΜΟΣ (Α.Μ 5555)
ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ ΚΩΝ/ΝΟΣ (Α.Μ 5338)

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ: ΓΙΑΝΝΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
ΜΑΥΡΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2015

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και αναφέρεται στον Καθαρισμό και στην Αφαλάτωση νερού με χρήση Νανοτεχνολογίας. Τα τελευταία χρόνια οι συσκευές καθαρισμού νερού υπάρχουν σχεδόν σε κάθε σπίτι αλλά πλέον έχουν αρχίσει να μπαίνουν και σε μεγάλες μονάδες βιομηχανικής παραγωγής ώστε να αυξηθεί το επίπεδο των παραγομένων προϊόντων.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν μελετώνται διάφοροι τρόποι καθαρισμου και εξυγίανσης του πόσιμου νερού και του ύδατος που χρησιμοποιείται σε όλων των ειδών τις μονάδες παραγωγής. Ευχαριστούμε θερμά τους Επιβλέποντες Καθηγητές μας κ. Ι. Γιαννάκη και κ. Κ. Μαυρίδη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μας προσέφεραν για την πραγματοποίηση της Εργασίας.

Λούκας Γεράσιμος
Παπανικολάου Κωνσταντίνος
Ιούλιος 2015

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουν επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Οι σπουδαστές

(Ονοματεπώνυμο)

(Ονοματεπώνυμο)

.....
(Υπογραφή)

.....
(Υπογραφή)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάζονται και αναλύονται οι μέθοδοι και οι τεχνολογίες αφαλάτωσης νερού και ιδιαίτερα με χρήση νανοτεχνολογίας.

Στο πρώτο Κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη μέθοδο επεξεργασίας του μολυσμένου νερού με χρήση UV και καταλύτη και παρουσιάζονται και αριθμητικά δεδομένα που σχετίζονται με τη ρύπανση των νερών.

Στο δεύτερο Κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια νανοπορώδη υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές της υδρόβιας νανοτεχνολογίας για την αποκατάσταση του πόσιμου νερού.

Στο τρίτο Κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη χρήση νανοϋλικών για την εξυγίανση των νερών από λύματα που προκύπτουν από διεργασίες σε σπίτια και σε βιομηχανίες και στις διαδικασίες αποκατάστασης σε υπερκρίσιμες ή υποκρίσιμες συνθήκες.

Στο τέταρτο Κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε διάφορα μέταλλα, όπως μέταλλα μηδενικού σθένους καθώς και τα διμεταλλικά συστήματα σιδήρου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μείωση των κυρίων ρύπων των υδάτων τα οποία δεν έχουν κάποια προφανή τοξική επίδραση.

Στο πέμπτο Κεφάλαιο αναλύεται η νανοτεχνολογία φωτός και ο φωτοχημικός καθαρισμός για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού, τα προβλήματα νερού που υπάρχουν στον ανεπτυγμένο κόσμο. Επίσης, γίνεται αναφορά στα πλεονεκτήματα και στους περιορισμούς των υπαρχόντων μεθόδων επεξεργασίας του νερού.

Στο έκτο Κεφάλαιο γίνεται μια ανασκόπηση των ήδη υπάρχων μεθόδων και τεχνολογιών αφαλάτωσης νερού καθώς και αναφορά στις αναδυόμενες τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

Τέλος στο έβδομο Κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο σήμερα και στο επίπεδο που υπάρχει στο νερό στις μέρες μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΟΛΥΣΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ UV ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗ	1
1.2.1	Πειραματική διαδικασία	5
1.2.2	Αποτελέσματα	6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΕΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

2.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
2.1.1	Νανοπορώδη υλικά	14
2.1.2	Πορώδη υλικά	15
2.1.2.1	<i>Νανοπορώδης άνθρακας</i>	16
2.1.2.2	<i>Νανοπορώδοι Υδροπηκτώματα (υδρογέλη)</i>	17
2.1.2.3	<i>Αγώγιμο πολυμερή</i>	17
2.1.2.4	<i>Τα νανοσωματίδια</i>	17
2.2	ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ	18
2.2.1	Νανοπορώδης άνθρακας	18
2.2.1.1	<i>Χρήση των κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών (CTAB) Μικκυλλίων ως σταθεροποιητών νανοσωματιδίων</i>	19
2.2.1.2	<i>Χρήση κατιονικών Πολυηλεκτρολυτών (PDAMAC) ως σταθεροποιητών νανοσωματιδίων</i>	19
2.2.1.3	<i>Χρήση ινών για την παράγωγή Ιεραρχικού πορώδους άνθρακα</i>	19
2.2.1.4	<i>Χρήση Silica Νανοσωματιδίων για την παραγωγή Πορώδους άνθρακα</i>	21
2.2.1.5	<i>Αυτό συναρμολόγηση πορώδων μικροσωματιδίων άνθρακα</i>	24
2.2.2	Νανοπορώδη Υδροπηκτικά	24
2.2.3	Νανοςύνθετα	27
2.2.3.1	<i>Αγώγιμο πολυμερές πλήρωσης νανοπόρων μιας υδρογέλης</i>	27
2.2.3.2	<i>Προσρόφηση μαγνητικών νανοσωματιδίων σε μακροπορώδεις Υδροπήκτες</i>	27
2.2.3.3	<i>Νανοσωματίδια Πολυανιλίνης απορροφημένα σε μακροπορώδη Υδροπήκτες</i>	28
2.3	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	29
2.3.1	Επιφάνεια και πορώδες του πορώδους άνθρακα	29
2.3.2	Άμεση μέτρηση του πορώδους άνθρακα	30
2.3.3	Ηλεκτροχημικές ιδιότητες νανοπορώδους άνθρακα	30
2.3.3.1	<i>Χωρητικότητα διπλής επίστρωσης</i>	30
2.3.4	Μεταφορά ιόντων σε πορώδη άνθρακα	32

2.3.5	Βαθμός Διόγκωσης των Υδροπηκτωμάτων	33
2.3.6	Κατανομή διαλυμένης ουσίας σε Υδροπήκτες	34
2.3.7	Συντελεστής Διάχυσης διαλυμένων ουσιών σε υδροπήκτες	35
2.4	ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΥΔΡΟΒΙΑ ΧΡΗΣΗ	36
2.4.1	Αφαίρεση τοξικών ιόντων με EDI	36
2.4.2	Ηλεκτροαναλυτική ανίχνευση ιόντων αρσενικού με ναοσύνθετα	37
2.4.3	Ηλεκτροχημική αποτέφρωση υδατοδιαλυτών οργανικών ενόσεων	38
2.4.4	Απορρόφηση μολυσματικών συστατικών νερού σε υδροπήκτες	39
2.4.5	Προσρόφηση ναοσωματιδίων σε υδροπήκτες	39
2.4.6	Απορρόφηση τοξικών μεταλλικών ιόντων σε υδροπήκτες	40
2.4.7	Χρήση στην παρακράτηση φαρμάκων σε υδροπήκτες	41
2.5	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΒΙΑΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ	42
2.5.1	Ευθεία όσμωση με χρήση ναοσυνθετών που βασίζονται στους υδροπήκτες	42
2.5.2	Απελευθέρωση φαρμάκων από ναοσωματίδια υδροπηκτών	43
2.5.3	Εκχύλιση στερεάς φύσης για ανάλωση πρόσμιξεις	43
2.5.4	Ανίχνευση επιβλαβών πλωτών μικροοργανισμών μέσω της ταχέιας ανίχνευσης του DNA	43
2.6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	44
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΪΔΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ		
3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	47
3.2	ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	48
3.2.1	Υπερκρίσιμη κατάσταση	48
3.2.2	Υπερκρίσιμο νερό και οργανικές ενώσεις	48
3.2.3	Η παγίδευση των τοξικών στοιχείων από σύμπλοκα οξείδια Νανοσωματιδίων	49
3.2.4	Διαδικασία	50
3.2.5	Ενεργειακά Θέματα	52
3.3	ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΠΟΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	53
3.3.1	Χρήση ενός ναοκαταλύτη	54
3.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	54
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑΣ		
4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	55
4.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ nZVI	57
4.3	ΔΟΜΗ ΠΥΡΗΝΑ-ΚΕΛΥΦΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ	58
4.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ nZVI	59
4.4.1	Το μέγεθος των σωματιδίων του nZVI	59
4.4.2	Τιμές Ph	59
4.4.3	Μεταβατικά Μεταλλοϊόντα	60
4.4.4	Επίδραση των φυσικών οργανικών ουσιών	60
4.5	ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΙΔΗΡΟΥ	62

4.5.1	Σύνθεση του διμεταλλικού συστήματος	62
4.5.2	Μείωση των ρύπων, με διμεταλλικά συστήματα	63
4.6	ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ nZVI	64
4.6.1	Αποχλωρίωση χλωριωμένων ενώσεων	64
4.6.2	Μείωση των νιτρικών ιόντων	66
4.6.3	Μείωση βρώμικου και υπερχλωρικού οξέος	67
4.6.4	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	69
4.7	ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ	70
4.8	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΣΤΙΣ ΗΝΩΜΕΝΕΣ ΠΟΛΙΤΕΙΕΣ, ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΤΑΪΒΑΝ	71
4.9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΦΩΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	75
5.2	ΑΝΑΠΤΥΣΣΟΜΕΝΟΣ ΚΟΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΡΙΣΕΙΣ	77
5.3	ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΕΠΤΥΓΜΕΝΟ ΚΟΣΜΟ	78
5.4	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ/ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΩΝ ΥΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΝΕΡΟΥ	79
5.5	ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	80
5.6	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ PURALYTICS	82
5.6.1	Φωτοκαταλυτική Οξειδωση	82
5.6.2	Φωτοκαταλυτική Μείωση	83
5.6.3	Φωτο-προσρόφηση	83
5.6.4	Φωτόλυση	83
5.6.5	Φωτο-απολύμανση	84
5.7	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ	84
5.7.1	Ασπίδα (Shield)	85
5.7.2	SolarBag	85
5.8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΗΣ	85
5.9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	88

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΝΕΡΟΥ: ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	89
6.2	ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΥΠΑΡΧΟΥΣΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ	92
6.2.1	Θεωρητική ελάχιστη ενεργειακή απαίτηση για την αφαλάτωση νερού	92
6.2.2	Προκλήσεις σε διεργασίες αφαλάτωσης	92
6.2.3	Κοινές Μέθοδοι Διαχωρισμού	93
6.2.3.1	Απόσταξη MSF	95
6.2.3.2	Απόσταξη πολλαπλής επίδρασης	96
6.2.3.3	Διαδικασίες Συμπίεσης Ατμού (VC)	97
6.2.3.4	Αντίστροφη όσμωση	98
6.2.2.5	Ηλεκτροδιάλυση και αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση	101
6.2.3.6	Προκλήσεις με μεθόδους μεμβράνης	103

6.3	ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ	107
6.3.1	Εμπρός – άμεση Όσμωση	108
6.3.2	Microfluidic και Nanofluidic Συγκέντρωση Πόλωσης για αφαλάτωση	109
6.3.3	Σύνθετες Μembrάνες	111
6.3.4	Ύγρυνση-Αφύγρυνση Αφαλάτωσης	113
6.3.5	Μικροβιακά Κύτταρα Αφαλάτωσης	114
6.3.6	Ασύμμετρα καθοδηγούμενες αντλίες ιόντων	116
6.4	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	116
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	ΒΙΩΣΙΜΟ ΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ	117
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		128

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΟΛΥΣΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ ΜΕ ΧΡΗΣΗ UV ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΗ

1.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γη είναι καλυμμένη με τεράστιες ποσότητες γλυκού νερού. Ωστόσο, λόγω της ανθρώπινης αμέλειας και των δυσμενών κλιματικών παραγόντων, θυελλών σκόνης, και την αποτυχία της πολιτικής για τη διαφύλαξη του γλυκού νερού, βρισκόμαστε στα πρόθυρα πολιτικής σύγκρουσης και εξάντλησής του. Σχεδόν 780 εκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε πόσιμο νερό, ενώ το ένα τρίτο του παγκόσμιου πληθυσμού στερείται αποχέτευσης. Σε 1 ημέρα, 20 εκατομμύρια ώρες εργασίας ξοδεύονται από τις γυναίκες στην Ινδία και την Αφρική για τη συλλογή νερού για τις οικογένειές τους. Έχει υπολογιστεί ότι η ζήτηση του νερού θα αυξηθεί κατά 40% μέσα στα επόμενα 10 χρόνια. Μέχρι το 2025, σχεδόν 1,8 δισεκατομμύρια άνθρωποι θα ζουν σε περιοχές που μαστίζονται από λειψυδρία με τα δύο τρίτα να ζουν σε περιοχές με έλλειψη νερού. Η διαθεσιμότητα σε νερό είναι απογοητευτική. Μόνο το 2,5% από το 70% του νερού που καλύπτει την επιφάνεια της γης είναι διαθέσιμο για πόση. Οι συνήθειες της ζωής μας έχουν επίσης περιορίσει τα αποθέματα νερού, όπως παρουσιάζεται στις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου χρησιμοποιούνται ετησίως 148 τρισεκατομμύρια γαλόνια. Το θέμα του γλυκού νερού που είναι προς πόση έχει δυνητικά τρομακτικό μέλλον.

Η παραμέληση της διατήρησης της ποιότητας του νερού, ακόμη και σε περιοχές με άφθονο γλυκό νερό, έχει επιδεινώσει περαιτέρω τις πηγές (εύρεσής του) του. Στην Ινδία, το 75% της επιφάνειας του νερού έχει μολυνθεί από ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα. Στη Λαχόρη του Πακιστάν, γνωστή κάποτε ως την πόλη του καθαρού και υγιεινού νερού, το γλυκό νερό είναι πλέον μολυσμένο με παθογόνους οργανισμούς, και έχει ως συνέπεια θανάτους και ασθένειες. Στο Πακιστάν, μία στις τέσσερις νοσοκομειακές κλίνες καταλαμβάνεται από θύματα σχετικών νοσημάτων.

Η μεγαλύτερη πρόκληση που αντιμετωπίζει η ανθρωπότητα σήμερα είναι να λύσει το πρόβλημα της έλλειψης καθαρού νερού προσεγγίζοντας διάφορους βιώσιμους πόρους και επινοώντας οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες για την επεξεργασία του νερού με στόχο την παροχή υγιούς πόσιμου νερού. Αυτά περιλαμβάνουν την μικροδιήθηση, την υπερδιήθηση, την αντίστροφη όσμωση και την νανοδιήθηση. Τα υλικά περιλαμβάνουν το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο, οι πολυσουλφόνες, τα πολυακρυλονιτρίλια, και ενώσεις χλωριούχου πολυβινυλίου. Οι νανομεμβράνες κατασκευάζονται από μίγματα οξικής και νιτρικής κυτταρίνης.

1.2.ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΟΥ ΣΧΕΤΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Έχει αναφερθεί ότι τουλάχιστον 50.000 άνθρωποι πεθαίνουν καθημερινά σε όλο τον κόσμο λόγω των ασθενειών που σχετίζονται με το νερό. Στη Νότια Αφρική, 12 εκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε επαρκή ύδρευση. Το μολυσμένο νερό μπορεί να περιέχει ιούς, βακτήρια και παθογόνους παράγοντες που μπορεί να προκαλέσουν διάρροια, δυσεντερία, τυφοειδή πυρετό και ηπατίτιδα. Εκατομμύρια εκτίθενται κάθε χρόνο σε μη ασφαλή επίπεδα κατά την διάρκεια καταιγίδων, πλημμυρών και φυσικών και ανθρωπογενών

καταστροφών. Οι ανοιχτοί υπόνομοι αυξάνουν τον κίνδυνο μόλυνσης εξαιτίας διαφόρων παθογόνων παραγόντων.

Οι κύριες πηγές μόλυνσης περιλαμβάνουν βιομηχανικά, γεωργικά και οικιακά απόβλητα, την απόρριψη των αποβλήτων από βιομηχανίες μεταποίησης, την παραγωγή ενέργειας, ορυχεία, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, και τοποθεσίες όπου γίνονται κατασκευές. Το μεγαλύτερο μέρος της θνησιμότητας και της νοσηρότητας σε αναπτυσσόμενες χώρες συνδέεται με μόλυνση από παθογόνους παράγοντες, προκαλώντας χολέρα, δυσεντερία, τυφοειδή πυρετό, παράτυφο, ψώρα, ασθένειες τροπικών χωρών, δερματικά έλκη και τράχωμα. Πολλά έντομα αναπαράγονται στο νερό και προκαλούν ελονοσία, δάγκειο πυρετό, κίτρινο πυρετό, και ονχοκερκίαση (τύφλωση των ποταμών).

Αρκετές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία του νερού, δεδομένου ότι οι Αιγύπτιοι ανακάλυψαν τις αρχές της επεξεργασίας το 1871. Εφήρμοσαν χημικά στυπτηρία για να ελεγχθεί η αποικία των αιωρούμενων σωματιδίων. Οι διαδικασίες της πήξης και της κροκίδωσης έχουν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό αιωρούμενων στερεών από το νερό. Λειτουργίες της μονάδας, όπως πήξη, κροκίδωση, καθίζηση, ανταλλαγή ιόντων, διαχωρισμός μεμβράνης, αερισμός, και προσρόφηση έχουν χρησιμοποιηθεί για να καθαριστεί-δωλιστεί το νερό. Κατά τα τελευταία χρόνια, διάφορα είδη μεμβρανών έχουν αναπτυχθεί. Αυτές αυξάνουν την παραγωγή, μειώνουν το κόστος της ενέργειας, μειώνουν το κόστος των αποδόσεων και είναι συμβατές με τις εκπομπές.

Η νανοτεχνολογία έχει δείξει ότι υπάρχουν σημαντικές δυνατότητες για την αποκατάσταση των μολυσμένων απόβλητων. Η τεχνολογία αυτή ενισχύει την αντιδραστικότητα, διότι η αυξανόμενη αναλογία του συσσωματώματος αντιδρά στην επιφάνεια με το συνολικό όγκο των σωματιδίων, καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Μια ποικιλία υλικών, όπως οι ζεόλιθοι, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα βιοπολυμερή και τα νανοσωματίδια μηδενικού σθένους, βρίσκονται στο επίκεντρο της προσοχής των μηχανικών και των επιστημόνων. Έχουν αναφερθεί σημαντικές βελτιώσεις στις μεθόδους επεξεργασίας νερού κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών.

Η HaloPure (HaloSource) είναι ένα παράδειγμα τεχνικής προόδου στην ανάπτυξη ενός εντελώς καινούργιου βιοκτόνου μέσου, με τη μορφή των επαναφορτιζόμενων χλωριοσφαιριδίων πολυστυρενίου. Τα σφαιρίδια πολυστυρενίου είναι χημικώς τροποποιημένα, ώστε να μπορούν να δεσμεύουν το χλώριο και το βρώμιο αναστρέψιμα στην οξειδωτική μορφή. Σχεδόν καθόλου ελεύθερο χλώριο δεν απελευθερώνεται όταν τα σφαιρίδια τοποθετούνται σε νερό. Μια στερεά μορφή αποκτάται η οποία είναι βιοκτόνα και επαναφορτιζόμενη κατά την έκθεση της σε αλογόνα. Ένα ισχυρό αντιβακτηριακό συστατικό εισάγεται, το οποίο δεν χρειάζεται επαναφόρτιση.

Οι μικροοργανισμοί που έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια θανατώνονται ή αδρανοποιούνται. Προηγμένες μέθοδοι παρέμεναν πάντα σε ζήτηση για την απομάκρυνση των μόνιμων οργανικών ρύπων από λύματα και υπόγεια ύδατα. Οι φωτοκαταλυτικές μέθοδοι έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικές. Αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στην παραγωγή πολύ δραστικών ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) και $\text{O}_2\cdot$ με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) / διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), συνδυασμός που οδηγεί σε υποβάθμιση.

Παράλληλα με τις εξελίξεις στις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, η φωτοκατάλυση έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς χρησιμοποιώντας ακινητοποιημένα νανοσωματίδια TiO_2 για την αποικοδόμηση και μεταλλοφορία του νερού που περιέχουν οργανικούς ρύπους. Για φωτοκαταλυτική επεξεργασία του νερού που περιέχει οργανικούς ρύπους, ο ακινητοποιημένος καταλύτης νανο- TiO_2 έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικός σε αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν υπεριώδη UV ακτινοβολία.

Τον τελευταίο καιρό, φωτοαντιδραστήρες οπτικών ινών έχουν σχεδιαστεί για την ομοιόμορφη κατανομή του φωτός και την μειωμένη εσωτερική ανακλαστικότητα. Τα Νανο- TiO_2 επιχρίσματα εφαρμόζονται σε οπτικές ίνες, χρησιμοποιώντας τιτάνιο του βουτοξειδίου.

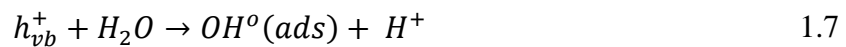
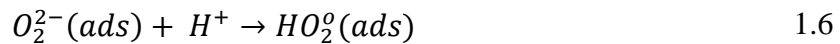
Το μέγεθος των TiO₂ φιλμ ήταν 15-25 nm, και το πάχος του φιλμ που εφαρμόζεται κυμαίνονταν από 60 σε 600 nm. Η φωτοαποσύνθεση της αμμωνίας έδειξε την ανώτερη αγωγιμότητα του TiO₂- με επικαλυμμένες οπτικές ίνες. Έχει αναφερθεί ότι οι ρίζες OH⁻ που παράγονται από την φωτοκαταλυτική δράση είναι 1-10.000 φορές πιο αποτελεσματικές από το χλώριο και το όζον. Η παραγωγή των (OH[•]) ριζών και O₂ είναι ένα πολύ γνωστό φαινόμενο. Μπορεί να συνοψιστεί ως εξής: το διοξείδιο του τιτανίου TiO₂ έχει ένα μέτριο χάσμα ζωνών (1,33 eV) μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας τους. Όταν αυτό φωτίζεται με έναν ημιαγωγό με φωτόνια ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης από το διάκενο ζώνης π.χ. τα φωτόνια απορροφώνται, τα οποία φωτόνια διεγείρουν ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους («vb»), τη ζώνη αγωγής («cb») και δημιουργούν οπή ηλεκτρονίων (e_{cb}) φορέων φορτίου (h⁺_{vb}) (Για τη μετακίνηση στις στέρεις επιφάνειες χωρίς ανασυνδυασμό, τα ηλεκτρόνια και οι οπές υφίστανται διεργασίες μεταφοράς με ουσίες που απορροφούνται. Για παράδειγμα, προσροφημένο νερό αντιδρά με οπές για την παραγωγή ριζών OH[•], οι οποίες μπορούν να οξειδώσουν οργανικές ενώσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις, το τελικό προϊόν είναι το CO₂ και H₂O.

Οι ακόλουθες αντιδράσεις επεξηγούν τα βήματα που περιγράφονται ανωτέρω:

Hv



Επιπλέον, εκτός από διάφορες μορφές των δραστικών ιόντων όπως O₂⁻, OH⁻, παράγονται ελεύθερες ρίζες / δραστικά είδη OH και O₂^{o-}.



Η φωτοκαταλυτική τεχνική είναι μια ευπροσάρμοστη και αποδοτική διαδικασία απολύμανσης. Τα τελικά προϊόντα αποσύνθεσης των οργανικών ρύπων είναι το νερό και το CO₂.

Κατά τα τελευταία χρόνια, η υπεριώδης (UV) ακτινοβολία έχει οριστεί να παράγει αποδοτικά φθινό και καθαρό νερό. Εμπορικά το παραγόμενο πόσιμο νερό που βασίζεται στην ηλιακή απολύμανση του νερού («SODIS»). Αυτό το νερό παράγεται με έκθεση του μολυσμένου ύδατος στην ηλιακή ακτινοβολία, χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια για να καταστρέψει τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Η αρχή βασίζεται στην δικόρυφη επίδραση του φωτός UVA (λ= 320-400 nm) και θερμότητας, δηλαδή, στη συνεργιστική επίδραση. Μπουκάλια νερού με τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) εκτίθενται στο φως του ήλιου για να

αποκτήσουν θερμοκρασία 55 °C. Οι φιάλες τοποθετούνται σε κυματοειδή φύλλα σιδήρου ή φύλλα αλουμινίου. Τα μπουκάλια νερού που χρησιμοποιούνται είναι είτε διαφανείς φιάλες PET ή μισό-μαυρισμένα πλαστικά μπουκάλια. Υπό κανονικές συνθήκες, η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης είναι περίπου 99,9%. Η δοσολογία περιέχει ενέργεια 555 Wh/m²UV-A στην περιοχή των 350-450 nm, που αντιστοιχούν σε 6 ώρες έκθεσης σε τυπικά εύκρατη ηλιοφάνεια.

Οι «νεοεισερχόμενοι» στις τεχνολογίες απολύμανσης του νερού είναι γυάλινα σφαιρίδια και τεχνολογίες τρίμματος καουτσούκ. Τα γυάλινα σφαιρίδια κατασκευάζονται από 100% παρθένο γυαλί. Περιέχουν 66-73% (κ.β.%) SiO₂, 13 έως 14.5% κ.β. Na₂O, 8 – 9.2% κατά βάρος CaO, 3.2% κατά βάρος (max) Al₂O₃, και 4.2 κ.β.% (max) MgO. Παρέχουν πολύ υψηλό αποτελεσματικό διάστημα πόρων λόγω του σφαιρικού τους σχήματος. Μια πολύ λεία επιφάνεια οδηγεί σε επιβράδυνση της μόλυνσης από μόλυβδο και μαγγάνιο. Ένας μεγάλος χώρος πόρων επιτρέπει τη βέλτιστη αναγέννηση. Είναι χημικά αδρανή και χρειάζονται λιγότερο νερό (20%) για αντίστροφη πλύση. Τα φωτοσφαιρίδια TiO₂- είναι επικαλυμμένα με κοίλες σφαίρες. Είναι σύνθετα υλικά άνωσης χαμηλής πυκνότητας. Η άνωση των γυάλινων σφαιριδίων επιτρέπει την φωτοκαταλυτική εφαρμογή σε ανοικτά συστήματα νερού, και αυτό είναι μια λιγότερο δαπανηρή φωτοκαταλυτική τεχνολογία από την κατασκευή των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Η αρχή της φωτοκατάλυσης στην οποία εργάζονται έχει περιγραφεί ανωτέρω. Ο δυναμισμός των σφαιριδίων επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση χωρίς σημαντική απώλεια υλικού. Το τιτάνιο μπορεί να είναι επικαλυμμένο με τεχνικές sol-gel.

Η επιλογή των κοκκωδών μέσων είναι πολύ σημαντική. Μελέτες που πραγματοποιούνται για φαινόμενα απόφραξης εφαρμόστηκαν σε ζεόλιθο, άμμο ποταμού, γυάλινα σφαιρίδια, και σκωρία. Η συνολική αποτελεσματικότητα της θεραπείας που αποτυπώθηκε από γυάλινα σφαιρίδια ήταν 0,93 σε σύγκριση με 0.68 και 0.01 για τη σκωρία (ηφαιστειακό πέτρωμα) και την άμμο ποταμού, αντίστοιχα. Η απόδοση της θεραπείας μετρήθηκε ως η διαφορά συγκέντρωσης των συνολικών αιωρούμενων στερεών (TSSC) μεταξύ των εισροών και εκροών των φίλτρων και ισούται με:

$$\text{Απόδοσηθεραπείας} = \frac{\text{Εισροή}(TSSC) - \text{Εκροή}(TSSC) \times 100}{\text{Εισροή}(TSSC)} \quad 1.9$$

Απεδείχθη ότι τα φίλτρα ζεόλιθου με απεριόριστη ροή είχαν ποσοστό διείσδυσης 62.000 mm/h σε σχέση με τα φίλτρα με περιορισμένη ροή, η οποία είχε ποσοστό διείσδυσης 16.500 mm/έτος. Ο χαμηλός ρυθμός ροής προκάλεσε αύξηση του χρόνου επαφής ανάμεσα στα μέσα του φίλτρου. Η επίδραση του πορώδους των κόκκων, η μείωση στο μέγεθος, και το πακέτο των κόκκων στην διείσδυση δεν είναι πλήρως κατανοητά.

Το τρίμμα καουτσούκ έχει φέρει ελπιδοφόρα αποτελέσματα στη διήθηση του νερού. «Τρίμμα καουτσούκ» είναι ένας όρος που εφαρμόζεται συνήθως σε ανακυκλωμένο καουτσούκ από την αυτοκινητοβιομηχανία και θραύσματα λάστιχων φορτηγών. Έχει τη μορφή μικρών σπασμένων κομματιών ή σκόνης σε διαφορετικές μορφές. Μικροσκοπικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι μικρο-τρίχες που προεξέχουν από την επιφάνεια προσελκύουν τα στερεά που υπάρχουν στο εισρέον. Πεταμένα ελαστικά καουτσούκ παρέχουν ένα γόνιμο έδαφος για φορείς ασθενειών, όπως ο δάγκειος πυρετός. Η χρήση του ανακυκλωμένου καουτσούκ είναι μια πράσινη τεχνολογία για την επεξεργασία του νερού. Έχει παράσχει σε βάθος διήθηση και παρέχει μεγαλύτερο χρόνο διήθησης και υψηλό ρυθμό διήθησης. Λόγω της ελαστικότητας και συμπίεσης που προκαλείται από το βάρος του τριμμένου λάστιχου και μιας υψηλής υδραυλικής κεφαλής που χάνεται στο ενδιάμεσο, έχει το μικρότερο μέγεθος πόρου στο κάτω μέρος και το μεγαλύτερο στην κορυφή.

Αυτό παρέχει υψηλότερο ρυθμό διήθησης, λόγω της ευνοϊκής διαβάθμισης του πορώδους. Παρέχει μια νέα τεχνολογία φιλτραρίσματος ανώτερη από τα φίλτρα άμμου / ανθρακίτη. Στο συμβατικό μέσο, οι μεγάλοι κόκκοι εγκαθίστανται πρώτα και οι λεπτοί κόκκοι εγκαθίστανται τελευταίοι, φράζοντας έτσι τα φίλτρα. Αυτό είναι αντίθετο με τις συνθήκες τριμμένου καουτσούκ. Ένα συμβατικό ιδανικό φίλτρο αποτελείται από ένα χοντρό φίλτρο στην κορυφή, ένα μεσαίου μεγέθους στη μέση, και ένα λεπτό στο κάτω μέρος. Το μειονέκτημα είναι ότι προκαλεί βούλωμα των φίλτρων και μείωση του χρόνου διήθησης. Σε αντίθεση με το τρίμμα καουτσούκ, τα συμβατικά φίλτρα όπως ανθρακίτης / άμμος δεν επιδεικνύουν ελαστική συμπεριφορά.

Η εξάπλωση του δάγκειου πυρετού στο Πακιστάν, στο Βιετνάμ και άλλες νότιες ασιατικές χώρες πήρε πολλές ζωές, και τα σκουπίδια από ελαστικά καουτσούκ ήταν ο σημαντικότερος παράγοντας για τη μετάδοση του ιού, καθώς τα ελαστικά ενεργούν ως δοχεία για την αναπαραγωγή του είδους κουνουπιού *Aedes aegypti*.

Τρεις παράγοντες, δηλαδή το τρίμμα καουτσούκ και η ευνοϊκή κλίση πορώδους υλικού για διείσδυση, οι αντιπαθογόνες του ιδιότητες, καθώς και η ανάπτυξη της πράσινης τεχνολογίας (ανακύκλωση), ήταν οι βασικοί παράγοντες που οδήγησαν τη χρήση της τεχνολογίας τριμμένου καουτσούκ για το φιλτράρισμα. Για να ενισχύσει την τεχνολογία, πιστεύεται ότι αυτός ο τρόπος μπορεί να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία, ώστε να παρέχει καθαρότερο νερό στα θύματα των πλημμύρων, όπου το νερό της πλημμύρας είναι ιδιαίτερα μολυσμένο και θολό. Για να παρέχει καθαρότερο νερό, η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να συνδυαστεί με μια φωτοκαταλυτική θεραπεία. Η επίδραση των πολύ λεπτών σωματιδίων του ελαστικού (nanogubber) σχετικά με το ποσοστό διήθησης ερευνήθηκε επίσης. Ωστόσο, αυτές επηρεάζουν το ρυθμό διήθησης, σε αντίθεση με το τρίμμα καουτσούκ.

1.2.1. Πειραματική διαδικασία

Τα μεγέθη τρίμματος καουτσούκ που επελέγησαν για την στήλη διήθησης κυμαίνονται από 0.8 έως 1.5 mm, 1.5 έως 2.5 mm, και 2.5 έως 5mm. Τα μεγέθη προσδιορίστηκαν με ανάλυση χρησιμοποιώντας κόσκινο με τη μέθοδο ASTM 136-01. Η πυκνότητα του τρίμματος καουτσούκ είναι 1.130 kg/ml. Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα τρίμματος καουτσούκ που κατασκευάστηκε δείχνεται στο Σχήμα 1.1. Η στήλη διήθησης δομήθηκε από πολυτετραφθοροαιθυλένιο, ώστε να παρέχει μια αρκετά ισχυρή και διαφανή μη κολλώδη επιφάνεια. Ήταν 1.5 m μήκος και 10cm σε διάμετρο. Η εισροή θολού νερού παρασχέθηκε από μια αντλία νερού μέσω μιας δεξαμενής. Για την αντίστροφη πλύση, μια αντλία αέρα ήταν συνδεδεμένη με το κάτω μέρος. Ο ρυθμός διήθησης ήταν ελεγχόμενος από ένα μετρητή ροής εγκατεστημένο στο σωλήνα εξόδου. Το τρίμμα καουτσούκ πλένεται και ξηραίνεται πριν από τη ρίψη στη στήλη. Το βάθος του λεπτού και χοντρού υμένα ήταν 0.2, 0.4 και 0.6 m, ώστε να παρέχονται διαφορετικοί χρόνοι επαφής για να αφαιρεθούν τα αιωρούμενα και συνολικά διαλυμένα στερεά (TDS), μετά από μια σειρά πειραμάτων. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε 30, 50, και 70 m³ / h m² .

Ένας δίσκος με πλέγμα ανοξείδωτου χάλυβα χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα. Για τις μετρήσεις απωλειών ανοίχθηκαν οπές σε ίσες αποστάσεις σε όλη την στήλη. Μια σταθερή απώλεια του νερού διατηρήθηκε για το εισρέον. Για τη μέτρηση απωλειών, μετρήθηκε η διαφορά μεταξύ της στάθμης του νερού πάνω από το φίλτρο και το επίπεδο του νερού στο γυάλινο σωλήνα.

Ένας μετρητής θολότητας χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της θολότητας σε NTU (νεφελομετρική μονάδα θολότητας). Η σκέδαση φωτός των σωματιδίων με μία εστιασμένη

δέσμη μετριέται χρησιμοποιώντας ένα νεφελόμετρο με έναν ανιχνευτή. Η απώλεια της κεφαλής μετρήθηκε σε μέτρα.

Για την βιολογική ανάλυση, αποστειρώθηκε όλος ο εξοπλισμός, συμπεριλαμβανομένων των γυαλικών και των δίσκων Petri. Το μέγεθος του δείγματος ήταν 100 ml. Το πλέγμα του μικρο-φίλτρου χαρτιού τοποθετήθηκε προς τα πάνω. Το διαχωριστικό του φίλτρου είχε στον πάτο έναν μαγνήτη. Η μονάδα τοποθετήθηκε στην κορυφή της κατασκευής φιλτραρίσματος. Στην αντλία εισροής συνδέθηκε μια μάνικα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην κορυφή της μονάδας φιλτραρίσματος ύστερα από το άναμμα της αντλίας εισρόφησης.

Το φίλτρο μεμβράνης απομακρύνθηκε και τοποθετήθηκε σε ένα τούβλο Petri, και σφραγίστηκε με ταινία. Η επώαση έγινε σε 35 °C για 30 ώρες. Ένα σκούρο χρώμα (ροζ) αντιπροσωπεύει τις αποικίες που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση κάτω από ένα μικροσκόπιο ανατομής. Η πυκνότητα μετρήθηκε ως εξής:

$$\text{Κολοβακτηρίδια} / 100 \text{ ml} = (\text{αριθμός αποικιών}) \times 100 / \text{μέγεθος δείγματος (ml)} \quad 1.10$$



Σχήμα 1.1: Αντιδραστήρας τρίμματος καουτσούκ.

Ο γεωμετρικός μέσος όρος λήφθηκε κατά τον υπολογισμό της μέσης πυκνότητας κολοβακτηριδίων. Χρησιμοποιήθηκε ένα αφυδατωμένο μέσο.

1.2.2. Αποτελέσματα

Μετά από 12 ώρες στα 4 gpm / ft² (gpm = γαλόνια ανά λεπτό), η συγκέντρωση του αιωρούμενου στερεού είχε μειωθεί από τα 10.5 στα 7 mg/l, η οποία ήταν μια σημαντική μείωση. Μετά από ένα άθροισμα 16 ωρών, η μείωση ήταν μόνο 8.5 mg/l. Στις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, το ανασταλθέν στερεό περιεχόμενο μειώθηκε σε 5 mg/l από την αρχική συγκέντρωση των 8.4 mg/l. Οι τιμές θολότητας παρουσίασαν μείωση της τάξης του 2-3 NTU, η οποία δείχνει μια καλή αφαίρεση θολότητας. Η απώλεια στην κεφαλή που

παρατηρήθηκε ήταν μόνο 4.0 in, το οποίο ήταν πολύ χαμηλότερη από ό, τι στα συμβατικά μέσα διήθησης όπως άμμου / ανθρακίτη και χαλίκι. Η μικρή απώλεια που παρατηρήθηκε είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα της διήθησης τρίμματος καουτσούκ.

Το πλεονέκτημα της χρήσης τρίμματος καουτσούκ είναι η ευνοϊκότερη διαβάθμιση του πορώδους, δηλαδή πιο λεπτό στην κορυφή και πιο παχύ το κάτω μέρος, το οποίο οδηγεί σε μικρότερη απώλεια και υψηλό ρυθμό διήθησης. Λόγω του υψηλότερου ρυθμού διήθησης και της μικρότερης απώλειας, η διήθηση τρίμματος καουτσούκ κατέχει μια πολλά υποσχόμενη δυναμική ως μια μέθοδος φιλτραρίσματος σε σχέση με το πορώδες της άμμου/ανθρακίτη, 40% -43% και 47% -52%, αντίστοιχα. Η απορροφητικότητα του πορώδους μέσου είναι ο λόγος του όγκου των πόρων προς το συνολικό όγκο ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος του μέσου. Το ειδικό βάρος του τρίμματος καουτσούκ είναι πιο κοντά στο νερό. Το μέσο τρίμμα καουτσούκ μπορεί εύκολα να ρευστοποιηθεί, και ως εκ τούτου ένα να επιτευχθεί μια αποτελεσματικότερη ανάστροφη πλύση. Οι παράγοντες που ευθύνονται για τη διήθηση περιλαμβάνουν την επιφάνεια προσρόφησης και πήξης.

Όπως επαληθεύεται από την εξίσωση Kozeny και Ergun, η απώλεια εξαρτάται από το ρυθμό ροής, το μέγεθος των ενδιάμεσων μέσων, του πορώδους, τη σφαιρικότητα, και το ιξώδες του νερού. Η εξίσωση έχει ως εξής:

$$h/L = K\mu(1 - \varepsilon)^2/(\rho g \varepsilon^3) (a/v)V \quad 1.11$$

Όπου :

H= απώλειες σε βάθος L [cm]

L= το βάθος της θέσης του φίλτρου [cm]

g= επιτάχυνση της βαρύτητας

ε = πορώδες

a/u= επιφάνεια με τους κόκκους ανά μονάδα όγκου των κόκκων (6d για σφαιρίδια)

D_{eq} = διάμετρος των κόκκων του σφαιριδίου ίσου όγκου

V= επιφανειακή ταχύτητα πάνω από την θέση του φίλτρου

μ = απόλυτο ιξώδες του ρευστού

ρ = πυκνότητα μάζας του ρευστού

K= σταθερά Kozeny (~ 5)

Η εξίσωση Kozeny βασίζεται συνήθως σε συνθήκες στρωτής ροής. Χρησιμοποιείται για να απεικονίσει την απώλεια. Ο Ergun τροποποίησε την εξίσωση, λαμβάνοντας υπόψη την περιοχή μετάβασης στρωτής ροής και τη ροή λόγω αδρανείας.

Η εξίσωση Ergun είναι:

$$h/L = 4.17\mu(1 - \varepsilon)^2 V/(\rho g \varepsilon^3) (a/v)^2 + k_2 (1 - \varepsilon) V^2/(g \varepsilon^3) (a/v) \quad 1.12$$

Το πρώτο μέρος είναι παρόμοιο με την εξίσωση Kozeny, και το δεύτερο λαμβάνει υπόψη τις υψηλότερες ταχύτητες.

Το Νανο-καουτσούκ είναι ένας σχετικά νέος ανταγωνιστής στην αγορά και χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό τριβής. Στο πείραμα, Nagrow (στυρένιο-βουταδιένιο) με ένα μέγεθος σωματιδίων 90 nm χρησιμοποιήθηκε ως κορυφή πάνω από τη μεσαία ψίχα καουτσούκ (0.5-1.2 mm) με μια πορώδη πλάκα ως υποστήριξη. Σημειώνεται ότι η χρήση του νανο-καουτσούκ δεν διευκόλυνε την διαδικασία φιλτραρίσματος. Ωστόσο, αφαίρεσε περισσότερα αιωρούμενα στερεά από ό,τι έκανε το λεπτό στρώμα καουτσούκ που χρησιμοποιήθηκε στη στήλη διήθησης. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά βρέθηκαν να είναι 15 mg / l μόνο. Η πορώδης κλίση δεν επηρεάστηκε σημαντικά. Περαιτέρω μελέτες είναι σε εξέλιξη για το στυρένιο-βουταδιένιο και καρβοξυλικό-στυρένιο-βουταδιένιο (υπέρλεπτο

ελαστικό με μέγεθος σωματιδίων 80 nm) και άλλα μεγέθη. Μετά τη συλλογή του νερού από την στήλη του τρίμματος καουτσούκ, το TDS μειώθηκε σε 250 mg/l και η θολερότητα 2,0 NTU. Τα ολικά αιωρούμενα στερεά μειώθηκαν από 90 mg/l έως μη ανιχνεύσιμα επίπεδα μετά από τη διήθηση και η θολερότητα σε 2,0 NTU. Το φιλτραρισμένο νερό από την στήλη στη συνέχεια χύθηκε σε διαφανείς φιάλες PTE 1.5 λίτρων. Το ύψος της οριζόντιας στάθμης του νερού στη στήλη διατηρήθηκε στα 10 εκατοστά. Ειδικά στηρίγματα κατασκευάστηκαν για να τοποθετηθούν αυτά τα μπουκάλια. Η επιφάνεια των στηριγμάτων φτιάχτηκε από κυματοειδή φύλλα σιδήρου. Οι φιάλες PTE μετά την πλήρωση αερίζονται για μερικά δευτερόλεπτα και τοποθετούνται οριζόντια σε μια γυαλιστερή επιφάνεια κυματοειδών φύλλων σιδήρου σε μια καθορισμένη θέση έτσι ώστε να αποφεύγουν τις σκιές και τον ήλιο.

Σε ένα άλλο σύνολο πειραμάτων, μία επιφάνεια που κατασκευάζεται από γυαλιστερό φύλλο αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε ως βάση όπου τοποθετήθηκαν οι φιάλες, για να επιτευχθεί η μέγιστη θερμότητα από τον ήλιο. Μία θερμοκρασία γύρω στους 55 °C, απαιτείται για να σκοτώσει τα παθογόνα μέσα στο νερό. Ο χρόνος για την επίτευξη της απαιτούμενης θερμοκρασίας μειώθηκε με μόνιμη έκθεση, χαμηλή ταχύτητα του ανέμου, καθαρό ουρανό, και το μέγεθος της θερμότητας προσρόφησης, ανάλογα με τον τύπο της επιφάνειας. Χρειάστηκαν 10 ώρες για να ληφθεί μία θερμοκρασία 55 °C σε φύλλο αλουμινίου σε σχέση με κυματοειδή λαμαρίνα, η οποία χρειάστηκε 15 ώρες για να φτάσουν στην ίδια θερμοκρασία. Για να διατηρηθεί ένα απόθεμα από καθαρό νερό, αρκετό νερό αποθηκεύεται τη στιγμή που η θερμοκρασία είναι ευνοϊκή. Μετά την επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας, το νερό αναλύθηκε για παθογόνα *Escherichia coli*, *Salmonella typhi*, *Shigella* spp. βακτήρια και *Vibrio cholerae*. Επίσης, αναλυτικές μελέτες έγιναν για πρωτόζωα (*Entamoeba histolytica* και *Giardia* spp.). Οι πυκνότητες των κολοβακτηριδίων και *Shigella* spp. προσδιορίστηκαν (αποικίες/100 ml) στο φιλτραρισμένο νερό. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1. Η βακτηριολογική ανάλυση του νερού που επιδιορθώθηκε από τρίμμα λάστιχου παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.2.

Αριθμός αποικιών της E. coli και του Spigellaspp.		
Δείγμα	Μέτρηση E. coli	Μέτρηση Spigella spp.
1	> 960	> 1800
2	> 1000	> 7960
3	> 700	4000
4	> 1500	6000

Πίνακας 1.1: Αριθμός αποικιών της E. coli και του Spigellaspp.

Βακτηριολογική ανάλυση για τη θεραπεία του νερού με τρίμμα καουτσούκ και υπεριώδη ακτινοβολία		
Δείγμα	Μέτρηση E. Coli	Μέτρηση Spigella spp.
1	0/100 ml	0/100 ml
2	3/100 ml	2/100 ml
3	0/100 ml	0/100 ml
4	1/100 ml	0/100 ml

Πίνακας 1.2: Βακτηριολογική ανάλυση για τη θεραπεία του νερού με τρίμμα καουτσούκ και υπεριώδη ακτινοβολία.

Η συνεργιστική δράση της υπέρυθρης και υπεριώδους ακτινοβολίας πάνω από 55 °C σκοτώνει εντελώς τους παθογόνους μικροοργανισμούς στο νερό που λαμβάνεται από τη διήθηση τρίμματος καουτσούκ.

Μια υβριδική τεχνική που συνδυάζει διήθηση τρίμματος καουτσούκ και έκθεση σε ηλιακή ακτινοβολία (UV + SODIS) οδηγεί σε πλήρη μείωση των παθογόνων παραγόντων. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω υβριδική τεχνική, η επιθυμητή θερμοκρασία των 60 °C, ελήφθη μόνο σε 3 ώρες, πράγμα που δείχνει μεγάλη μείωση του χρόνου για να σκοτωθούν τα παθογόνα. Η επιλογή μιας θερμο-απορροφητικής βάσης, η κατεύθυνση των βάσεων των μπουκαλιών, τα είδη των φιαλών, η ταχύτητα του ανέμου και η υγρασία επηρεάζουν την επίτευξη της απαιτούμενης θερμοκρασίας. Το φύσημα του ανέμου αυξάνει το χρόνο για να επιτευχθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία των 55 °C κάτω από τον ήλιο. Τα αποτελέσματα των μελετών που λαμβάνονται μόνο μετά την ηλιακή επεξεργασία, έδειξαν μια μείωση κατά 24% του αριθμού των κρουσμάτων διάρροιας.

Τεστ	Φυσιοχημική ανάλυση		
	Τρίμμα καουτσούκ	Τρίμμα καουτσούκ και υπεριώδης ακτινοβολία	Πρότυπο WHO
Ph	6.8	7.8	6.0
Χρώμα (CU, μονάδες χρώματος)	8	6	6.0
Οσμή	Κανένα	Κανένα	Κανένα
Θολότητα (NTU)	3	3	6
Ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/l)	Κανένα	Κανένα	Κανένα
Ολικά διαλυμένα στερεά (mg/l)	250	250	500
Ολική σκληρότητα (mg/l)	180	78	500
Σκληρότητα Ca ²⁺ (mg/l)	67	67	75
Σκληρότητα Mg ²⁺ (mg/l)	65	60	50
Χλωριούχο (mg/l)	170	170	200
Σίδηρος (mg/l)	6.1	0.1	0.3
Αρσενικό (mg/l)	Κανένα	Κανένα	Κανένα

Πινάκας 1.3: Φυσιοχημική ανάλυση

Η τεχνική έχει το πλεονέκτημα ότι αφαιρεί τη θολότητα, το TDS, και τα στερεά αιωρούμενα σωματίδια (SSP) σε επίπεδα αποδεκτά από την Υπηρεσία Προστασίας του

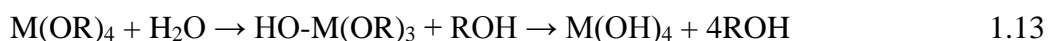
Περιβάλλοντος και την Οργάνωση Παγκόσμιας Υγείας. Αν και οι απόψεις κατά της χρήσης των φιαλών PTE αυξάνονται, τα γυάλινα μπουκάλια μπορεί να είναι η μελλοντική επιλογή εάν η μετάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας είναι εξασφαλισμένη, όπως στα ανθεκτικά γυαλιά Corning. Η υπεριώδης ακτινοβολία διαπερνά τα πυρέξ και τα γυαλιά Corning. Η παρουσία του οξειδίου του σιδήρου εμποδίζει τη μετάδοση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης των φυσικοχημικών διεργασιών του διτροπικού νερού δίνονται στον Πίνακα 1.3. Η σύνθεση που φαίνεται στον Πίνακα 1.3 δείχνει ότι η ποιότητα του νερού που λαμβάνεται με συνδυασμένη διαδικασία ψίχας καουτσούκ και UV ακτινοβολίας είναι σύμφωνη με τα πρότυπα του WHO. Το νερό που παράγεται είναι υγιές και απαλλαγμένο από παθογόνα.

❖ Φωτοκαταλυτική Επεξεργασία

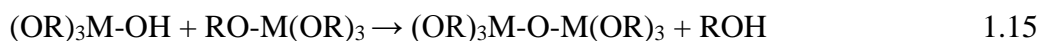
Στις διαδικασίες που αναφέρονται παραπάνω, ίχνη μετάλλων όπως ο υδράργυρος (Hg), χρώμιο (Cr), μολύβδος (Pb), και πολλά βαρέα μέταλλα όπως το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As), μπορεί να περάσουν απαρατήρητα. Επίσης, πολλές οργανικές ενώσεις όπως αλκοόλη, καρβοξυλικό οξύ, φαινολικά παράγωγα, ή ανόργανα οξέα μπορούν να συναντώνται. Βαφές μπορούν να απελευθερώνονται στο νερό από βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας. Επιπλέον, οργανοχλωριούχα παρασιτοκτόνα όπως λινδάνιο, P,P'-DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane), και μεθοξυχλώρη είναι παρόντα στο περιβάλλον. Σε περιπτώσεις όπου τα γνήσια μέταλλα, βαρέα μέταλλα, και τα γεωργικά φυτοφάρμακα μπορεί να είναι παρόντα, η δίτροπη θεραπεία (ψίχα καουτσούκ + ηλιακή ακτινοβολία) μπορεί να είναι παρόντα, η δίτροπη θεραπεία (ψίχα καουτσούκ + ηλιακή ακτινοβολία) μπορεί να επεκταθεί σε φωτοκαταλυτική επεξεργασία με τη χρήση νανοσωματιδίων του TiO₂, ZnO, και Ce₂O₃. Το διάλυμα TiO₂ παρασκευάστηκε με ελεγχόμενη υδρόλυση, χρησιμοποιώντας μια τεχνική sol-gel. Τετραβούτυλο τιτάνιο χύθηκε βραδέως εντός 20 ml άνυδρης αιθανόλης με ανάδευση σε ένα μαγνητικό αναδευτήρα με ταχύτητα 850 rpm. Παρασκευάστηκε άλλο διάλυμα που περιέχει 1.5 ml οξικού οξέος, 20 ml άνυδρης αιθανόλης και 1.5 ml ύδατος. Το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε για 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση της υδρόλυσης, ελήφθη ένα διαφανές διάλυμα. Η φιάλη τυλίχθηκε με τέτοιο τρόπο, ώστε το κάτω ήμισυ επικαλύφθηκε με ένα υμένιο από N-TiO₂ και η άλλη παρέμεινε ακάλυπτη. Η φιάλη θερμάνθηκε στους 105 °C σε ένα φούρνο μέχρι το λεπτό στρώμα του TiO₂ να στεγνώσει. Σε μια άλλη εμπορική πρακτική, μπουκάλια με επικάλυψη πυρέξ γυαλί για επιχρίσματα TiO₂ χρησιμοποιήθηκαν για να εξασφαλιστεί η πλήρης ακινητοποίηση των TiO₂ νανοσωματιδίων.

Τέλος, η φιάλη πυρακτώθηκε στους 250 ° C για 15 ώρες. Η θέρμανση στους 250 ° C είναι ένα προαπαιτούμενο για την συμπύκνωση και τον πολυμερισμό των επικαλύψεων n-TiO₂. Η αντίδραση sol-gel προχωρά σε δύο στάδια, υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση, και βασίζονται στον σχηματισμό πολυμερών με σκελετό μεταλλικού οξειδίου.

Εξίσωση υδρόλυσης:

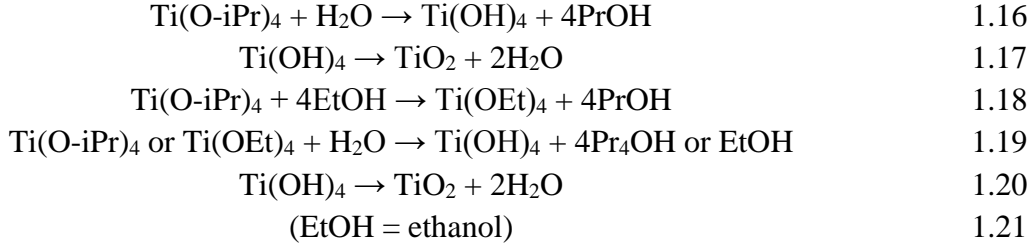


Εξίσωσησυμπύκνωσης:



Τα μεταλλικά αλκοξειδία που αντιπροσωπεύεται από (MOR)_z, όπου το M μπορεί να είναι Si, Ti, Zr, ή Al, και το R είναι αλκυλομάδα.

Η μέθοδος sol-gel περιλαμβάνει ένα ανόργανο πρόδρομο που υφίσταται υδρόλυση. Οι μέθοδοι sol-gel δίνει άμορφα σωματίδια TiO₂ που γίνονται κρυσταλλική για θέρμανση. Εναλλακτικά, παρασκευάστηκε μια άλλη λύση με ισοπροποξειδίο του τιτανίου (iPr) ως πρόδρομος με ανάμιξη του τιτανίου (IV) τετραϊσοπροποξειδίου, αιθανόλης και οξικού οξέος σε μοριακή αναλογία από 1:100:0.05. Αυτό υδrolύθηκε με παγόμορφο οξικό οξύ. Διαπιστώθηκε ότι η χρήση του τιτανίου (IV) iPr απέδωσε καλύτερα ακινητοποιημένο επίστρωση. Οι αντιδράσεις που εμπλέκονται είναι οι εξής:

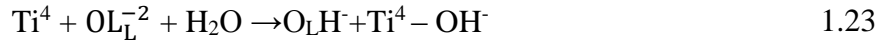


Μετά την επικάλυψη με μία έκθεση του ύδατος σε υπεριώδη ακτινοβολία, διαπιστώθηκε ότι ο απαιτούμενος χρόνος για τη θανάτωση της E. coli και την απολύμανση του νερού μειώθηκε κατά 20% ως αποτέλεσμα της φωτοκατάλυσης λόγω της απελευθέρωσης OH[·] και ελεύθερων ριζών. Οι ακόλουθες αντιδράσεις:

Διέγερση:



Απορρόφηση:

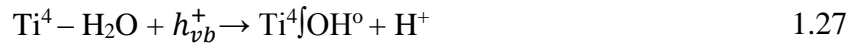


Όπου Ti⁴]OH δείχνει το ριζικό υδροξυλίου που είναι σχετισμένο με το Ti⁴.

Ανασυνδυασμός:



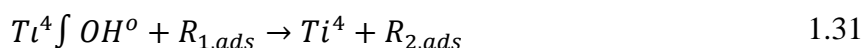
Παγίδευση:



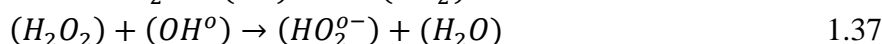
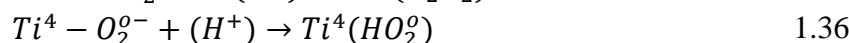
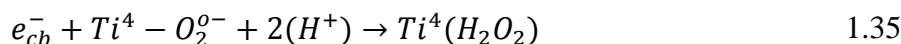
Όπου το R αναφέρεται σε ένα μηχανισμό Rideal.



Επίθεση Υδροξυλίου:



Αντίδραση των άλλων ριζών:



Οι ελεύθερες ρίζες του OH^{\cdot} και των υπεροξειδίων $O_2^{\circ-}$ είναι ιδιαίτερα καταστρεπτικές από βιολογική άποψη. Η έρευνα έχει δείξει ότι ο συνδυασμός TiO_2 / UV είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στη θεραπεία του νερού. Η φωτοκατάλυση μπορεί να σκοτώσει τα κύτταρα των ζώων, καθώς η εφαρμογή της έχει επεκταθεί και στη θεραπεία του καρκίνου. Με την παρατήρηση αλλαγής χρώματος, επιβεβαιώθηκε η δολοφονία των βακτηρίων.

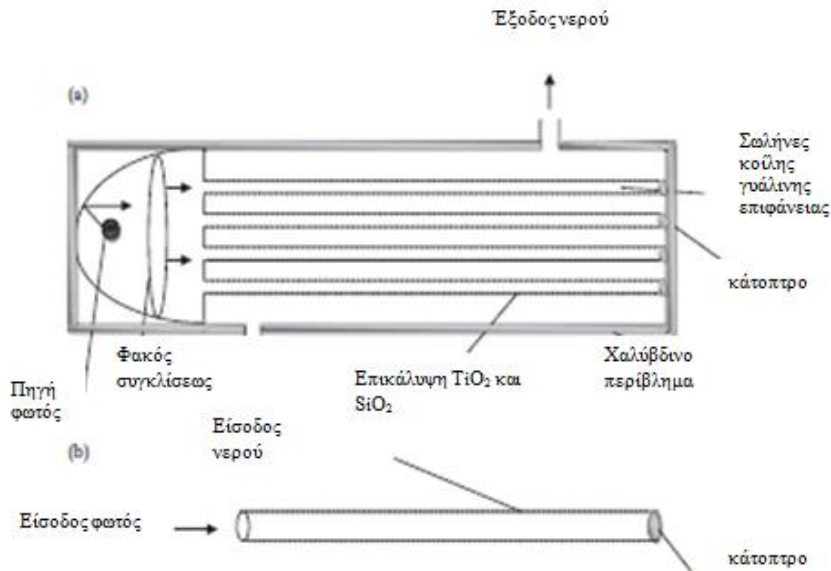
Παρά την εντυπωσιακή πρόοδο κατά την απολύμανση του νερού, εξακολουθούν να υπάρχουν προβλήματα που σχετίζονται με την επεξεργασία των μολυσμένων λυμάτων με βαφές από τις κλωστοϋφαντουργικές βιομηχανίες, τα γεωργικά απόβλητα, και από χημικά εργοστάσια χλωριωμένων προϊόντων και χημικών προϊόντων. Η παρουσία ιχθών μετάλλων όπως Hg, Cr, Pb, As, και Νί, και ανόργανων ενώσεων όπως βρωμικών, χρωμικών, και αλογονιδίων, στο νερό μπορεί να περιπλέξει περαιτέρω τις διαδικασίες επεξεργασίας.

Το τρίμμα καουτσούκ και η διαδικασία της ηλιακής απόσταξης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αφαίρεση παθογόνων και ξένων προσμίξεων, και στην αφαίρεση των μολυσματικών ουσιών που προέρχονται από τις βιομηχανίες καθώς οι γεωργικές εκτάσεις πρέπει να διαθέτουν ισχυρά οξειδωτικά για την απομάκρυνσή τους. Η φωτοκαταλυτική επεξεργασία, η οποία παράγει OH^{\cdot} και ελεύθερες ρίζες $O_2^{\circ-}$, έχει τη δυνατότητα να καταργήσει αυτές τις μολυσματικές ουσίες. Η ουσιαστική έρευνα που έχει διεξαχθεί στους φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες, είναι περιορισμένη κυρίως ως προς τη διαθεσιμότητα του ανακλαστικού, των λεπτών επιφανειών, τη διάταξη των φακών, την υψηλή αναλογία των ενεργοποιημένων καταλυτών και τον αυστηρό έλεγχο της γωνίας πρόσπτωσης. Αν μπορούσαμε να υπερκεράσουμε τις παραπάνω προκλήσεις, κυρίως τους περιορισμούς που επιβάλλονται από τη διανομή του ομοιόμορφου φωτός, του χρόνου επαφής μεταξύ καταλύτη και νερού, και παρέχοντας μια μεγάλη επιφάνεια επαφής, τότε θα κατορθώναμε να δημιουργήσουμε αντιδραστήρες με κοίλους σωλήνες για βιομηχανική χρήση.

Το μείζον ζήτημα είναι αυτό της δημιουργίας μιας επιφάνειας που δεν αντανάκλα το φως. Οι νανοδομικές επιφάνειες μπορεί να δημιουργηθούν με ψυχρή παραμόρφωση. Οι εργασίες σχετικά με την επίδραση της επιφάνειας νανοδομημένων για την αντανάκλαση του φωτός σε διαφορετικούς τύπους γυαλιών, όπως Corning, πυρέξ, Schott, και Χο γυαλί, δίνουν πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Οι τρέχουσες εργασίες για επίστρωση νανοσίλικα, υδρόφοβο SiO_2 επικαλύψεις με N- TiO_2 , και μεσοπορώδων TiO_2 αναμένεται να προσφέρουν μια πλήρη καταστολή του προβληματισμού και να οδηγήσουν στην εξέλιξη των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων. Ο σχεδιασμός του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2. Η χρήση της σύνθεσης μεσοπορώδους TiO_2 μέσω μιας χημικής οδού παρέχει ένα εναλλακτικό TiO_2 . Έχει μια οπτική χάσματος του 3.75 eV και διάμετρο 200-300 nm. Οι κοίλες σφαίρες είναι άριστοι φορείς καταλύτη. Κάνοντας την καθορισμένη επιφάνεια γυαλιού από νανοδομή και εφαρμόζοντας μια επικάλυψη

μεσοπορώδους TiO_2 και $\eta\text{-SiO}_2$, σε κοίλους σωλήνες από γυαλί, αναμένουμε να επιτύχουμε επιστρώσεις ανακλαστικού επί της κοίλης γυάλινης επιφάνειας των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων και να ξεπεράσουμε τις υφιστάμενες προκλήσεις.

Αυτή η βελτίωση των εργασιών μας από το τρίμμα καουτσούκ / UV διτροπικής ακτινοβολίας και μιας προσπάθειας να σχεδιάσουμε φωτοκαταλυτικούς αντιδραστήρες μεγάλης κλίμακας δείχνουν την προσπάθεια που έχει γίνει για την απολύμανση του νερού από παθογόνους παράγοντες, βαφές, χημικά, γεωργικά απόβλητα, και φυτοφάρμακα.



Σχήμα 1.2: (α) Σχηματικό διάγραμμα φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα
(β) Σχηματισμός κοίλου σωλήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΆΝΘΡΑΚΑΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΕΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

2.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Νανοπορώδη υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές της υδρόβιας νανοτεχνολογίας. Στην περίπτωση μας, μελετήθηκαν δύο είδη νανοπορώδους υλικού: νανοπορώδης άνθρακα και νανοπορώδεις πολυμερικοί υδροπρήκτες. Περιγράφονται νέες καινοτόμες διαδικασίες που αποσκοπούν στην απόκτηση των υλικών. Τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς περαιτέρω τροποποίηση ή λειτουργοποιημένα με ενσωμάτωση αγώγιμων πολυμερών, μεταλλικών νανοσωματίδιων, νανοσωματίδια οξειδίου του μετάλλου, ή αγώγιμα πολυμερή νανοσωματίδια.

2.1.1. Νανοπορώδη υλικά

Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας θα μπορούσε να έχει διαφορετικές επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον. Τεχνητά νανοσωματίδια θα μπορούσαν να απελευθερωθούν στο περιβάλλον και να βλάψουν την υδρόβια ζωή. Από την άλλη πλευρά, η νανοτεχνολογία θα μπορούσε να έχει διαφορετικούς τρόπους βελτίωσης του υδάτινου περιβάλλοντος, όπως με:

- (i) την ανίχνευση ρυπαντών του νερού
- (ii) την αποκατάσταση του μολυσμένου νερού
- (iii) την παροχή φαρμάκων, γονιδίων, ή εμβολίων για τους οργανισμούς της υδατοκαλλιέργειας
- (iv) την παροχή φαρμακευτικών προϊόντων διατροφής για τα ψάρια
- (v) τον έλεγχο της ανάπτυξης των φυκών
- (vi) την σήμανση ενός οργανισμού υδατοκαλλιέργειας και η παρακολούθηση της υγείας του.

Παράλληλα, ελεύθερα νανοσωματίδια θα μπορούσαν εύκολα να απελευθερώνονται στο υδάτινο περιβάλλον, με δυνητικά αρνητικά αποτελέσματα, νανοπορώδη υλικά ή ακινητοποιημένα νανοσωματίδια είναι ασφαλέστερα, δεδομένου ότι δεν μπορούν να μολύνουν εύκολα το υδάτινο περιβάλλον. Η μεγάλη επιφάνεια του νανοπορώδων υλικών τους δίνει μεγάλες δυνατότητες απορρόφησης, που τα καθιστά ιδανικό υλικό στην εξυγίανση του νερού. Ταυτόχρονα, η καταλυτική δραστηριότητα, η ηλεκτροχημική μετατροπή, και το ηλεκτροανλυτικό σήμα ρεύματος αυξάνονται με το ενεργό εμβαδόν επιφανείας. Ως εκ τούτου, και οι καταλυτικές και οι ηλεκτροχημικές διατάξεις για καταστροφή προσμείξεων θα μπορούσαν να χρησιμοποιήσουν νανοπορώδη υλικά. Το ίδιο ισχύει και για ηλεκτροχημικούς αισθητήρες, και τους απιονιστές.

Ένα πορώδες υλικό είναι ένα στερεό με ελεύθερους χώρους (πόροι) που είναι γεμάτοι με ρευστή φάση (κενό, φυσικό αέριο, καθαρό υγρό, διάλυμα) και μπορούν να γεμίζονται πλήρως ή μερικώς από ένα άλλο στερεό. Για να είναι χρήσιμοι στην υδρόβια νανοτεχνολογία, ένα σημαντικό τμήμα των πόρων πρέπει να είναι ανοιχτό, δηλαδή, προσιτό στο εξωτερικό υδατικό διάλυμα. Η Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC)

κατατάσσει τους πόρους σε τρεις τομείς: μικροπόρους (διάμετρος $[\delta] < 2$ nm), μεσοπόροι (2 nm $< \delta < 50$ nm), και μακροπόροι ($\delta > 50$ nm). Το κριτήριο είναι το μέγεθος των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του πόρου. Μόνο μικρά μόρια (π.χ., N_2) μπορούν να μπουν σε μικροπόρους, ενώ οποιαδήποτε μόρια χαμηλού μοριακού βάρους μπορούν να εισέλθουν σε μεσοπόρους. Για μοριακή προσρόφηση, οι μακροπόροι παρουσιάζουν το λιγότερο ενδιαφέρον επειδή η ειδική επιφάνεια ενός κοινού υλικού (π.χ., άνθρακα) μόνο με μακροπόρους θα είναι χαμηλή (< 1 m² / g).

Ωστόσο, τα μεγάλα μόρια (π.χ., DNA) ή ακόμα τα νανοσωματίδια μπορούν να απορροφηθούν μέσα σε μακροπόρους. Ως εκ τούτου, μακροπόροι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων σε μακροσκοπικά στερεά για να αποφευχθεί η ελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Επιπλέον, η μεταφορά μάζας συνήθως παρεμποδίζεται σε μεσοπόρους και μικροπόρους, ενώ η μεταφορά μάζας σε μακροπόρους είναι παρόμοια με το διάλυμα. Ως εκ τούτου, τα πλωτά είδη (π.χ. προσμείξεις) θα έχουν εύκολη πρόσβαση στα νανοσωματίδια μέσα σε μακροπορώδες στερεό. Από την άλλη πλευρά, είναι δυνατόν να παρασκευαστούν υλικά που έχουν πόρους από δύο διαφορετικά είδη (π.χ. μακροπόρους και μεσοπόρους). Τέτοια υλικά ονομάζονται ιεραρχικά και έχουν ιδιότητες που σχετίζονται με κάθε μέγεθος πόρου.

2.1.2. Πορώδη υλικά

Διαφορετικά πορώδη στερεά έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση του νερού. Οι ζεόλιθοι είναι ένα φυσικό ή συνθετικό αργιλοπυριτικό ορυκτό μικροπορώδες (subnanometric) που χρησιμοποιούνται για προσρόφηση ιόντων. Χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση αμμωνίου από λύματα. Οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων συνήθως αποτελούνται από εγκάρσια συνδεδεμένα πολυμερή με λειτουργικές ομάδες, ομοιοπολικά συνδεδεμένα με τις αλυσίδες του πολυμερούς που αλληλεπιδρούν με ελεύθερα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα. Το πορώδες χαρακτηρίζεται από τους χώρους αριστερά ανάμεσα σε συνδεδεμένες αλυσίδες (μικροπορώδες), και λόγω της επίδρασης των πορογόνων παραγόντων προστίθεται κατά την διάρκεια της σύνθεσης (μακροπόροι). Οι ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως για την προσρόφηση των δηλητηριωδών ιόντων στην επεξεργασία του νερού. Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό για τον καθαρισμό του νερού. Παράγεται με απανθράκωση των κυτταρινικών υλικών, και ακολουθεί χημική ή φυσική ενεργοποίηση.

Το στερεό έχει διαταραγμένο πορώδες (μεσοπόροι και μικροπόροι) με μη κυλινδρικά σχήματα η στρεβλότητα των οποίων κάνει τη μεταφορά μάζας δύσκολη. Η επιφάνεια των πόρων που μοιάζει σε γραφένιο προωθεί την φυσική ρόφηση οργανικών ουσιών (π.χ., βενζόλιο). Από την άλλη πλευρά, η επιφάνεια μπορεί να φέρει διαφορετικές επιφανειακές ομάδες ($>C=O$, $-COOH$, κλπ), μπορεί να αλληλεπιδράσει με ιόντα σε νερό για την προώθηση της χημικής απορρόφησης. Επιπλέον, η επιφάνεια μπορεί να τροποποιηθεί χημικά για να ενισχυθεί η προσρόφηση, με τη χρησιμοποίηση χημικών οργανικών αντιδράσεων. Το Νανοπορώδες διοξείδιο του πυριτίου μπορεί εύκολα να παραχθεί από sol-gel χημεία. Η επιφάνεια των πόρων είναι ιδιαίτερα υδρόφιλη και περιέχει κυρίως ομάδες Si-OH, οι οποίες θα μπορούσαν να χημοροφούν ιόντα από το νερό. Επιπροσθέτως, η χημεία σύζευξης του σιλανίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τροποποιήσει την επιφάνεια των πόρων και να αυξηθεί η προσρόφηση. Άλλα ανόργανα υλικά μπορεί να μετατραπούν σε νανοπορώδη στερεά, όπως τα αργιλοπυριτικά και τα μεταλλικά οξειδία. Τα στερεά έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση τοξικών ιόντων από το νερό. Επιπλέον, τα φυσικά ανόργανα πορώδη στερεά, όπως διατομική ύλη, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τον καθαρισμό του νερού.

Στο παρόν κεφάλαιο, θα συζητήσουμε για δύο τύπους νανοπορωδών στερεών: τα νανοπορώδη του άνθρακα και τα υδροπηκτικά νανοπορώδη. Επιπλέον, τα εν λόγω πορώδη υλικά θα μπορούσαν να ενεργοποιηθούν με τη φόρτιση με νανοδομημένα κατασκευασμένα από μέταλλο, οξειδία μετάλλων, ή αγώγιμα πολυμερή.

2.1.2.1. Νανοπορώδης άνθρακας

Εκτός από τον ενεργό άνθρακα είναι δυνατόν να συντεθεί νανοπορώδης άνθρακας με μια ευρεία ποικιλία μεθόδων. Ανόργανα νανοπορώδη στερεά (πχ. Διοξείδιο του πυριτίου) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σκληρό πρότυπο καλύπτοντας την επιφάνεια του πόρου με ένα λεπτό στρώμα άνθρακα. Αυτό επιτυγχάνεται με το σχηματισμό ενός οργανικού πολυμερούς (π.χ. φαινόλη- φορμαλδεΐδη) με διαδοχική προσρόφηση, που ακολουθείται από αντίδραση. Το πολυμερές στη συνέχεια απανθρακώνεται με θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Στη συνέχεια, το ανόργανο περίγραμμα απομακρύνεται με διάλυση. Σε αντίθετη περίπτωση, θα ληφθούν μόνο νανοδομημένα διοξειδίου του άνθρακα. Ανόργανα νανοδομημένα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως σκληρά πρότυπα πορώδους άνθρακα. Για να γίνει αυτό, τα νανοδομημένα συγκεντρώνονται σε οπάλιο και ένα οργανικός πρόδρομος/προάγγελος διεισδύει στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των σωματιδίων. Τα νανοδομημένα διοξειδίου του πυριτίου πρέπει να είναι σε επαφή με το άλλο, σε αντίθετη περίπτωση το περίγραμμα δεν μπορεί να αφαιρεθεί από το εσωτερικό του στερεού.

Οργανικά είδη θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες για σύνθεση μαλακού πορώδους άνθρακα μεταξύ των οποίων είναι τα μοριακά μικκύλια καθώς και τα πολυμερικά μικκύλια. Έχει γίνει εκτενής μελέτη στη σύνθεση του πορώδους άνθρακα με πυρόλυση ρυτίνης πορώδους πολυμερούς (ρεσορκινόλης-φορμαλδεΐδης [RF]). Τα πηγμένα ρητίνης διατηρούν τη νανο-πορώδη ιδιότητά τους κατά τη συμβατική ξήρανση μέσω της σταθεροποίησης των νανοδομημένων ρητίνης με κατιονικά υπερμοριακά είδη.

Η πηγή άνθρακα (πρόδρομος) υποβάλλεται σε θερμική κατεργασία (πυρόλυση) σε υψηλή θερμοκρασία υπό την απουσία οξυγόνου για την παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα. Όλοι οι πορώδεις άνθρακες μπορούν να είναι επιφανειακά λειτουργικοί με τη σύνδεση ομοιοπολικών ομάδων με αρχικές-γγενείς ομάδες που είναι παρούσες στην επιφάνεια του άνθρακα. Επιπροσθέτως, ο συνθετικός πορώδης άνθρακας μπορεί να παραχθεί και με άλλα στοιχεία (N, S, P) στη δομή με τη χρήση διαφόρων πρόδρομων ουσιών.

Τα πορώδη υλικά (π.χ. άνθρακας) χαρακτηρίζονται συνήθως με τη μέτρηση της ισόθερμης προσρόφησης αδρανών αερίων (π.χ. N_2). Με την μοντελοποίηση των δεδομένων προσρόφησης μπορούν να αξιολογηθούν, η επιφάνεια, ο όγκος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους των πόρων. Ωστόσο, σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές είναι σημαντική μόνο η προσβάσιμη επιφάνεια από τον ηλεκτρολύτη.

Είναι γνωστό ότι οι μικροί μικροπόροι δεν μπορούν να γεμίσουν με ηλεκτρολύτη και δεν συμβάλλουν στην ηλεκτροχημική ενεργό περιοχή, αλλά μετρούνται με τα ισόθερμα προσρόφησης αερίου. Ως εκ τούτου, σε επιτόπιες μετρήσεις των φαινομένων προσρόφησης ιόντων όπως η διαφορική χωρητικότητα ή ο ανιχνευτής απόκλισης δέσμης (PBD) προσφέρουν πιο χρήσιμα δεδομένα της υφής του άνθρακα. Η PBD διαδικασία έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ χρήσιμη για τη μελέτη των πορωδών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των αεροπηκτωμάτων άνθρακα.

2.1.2.2.Νανοπορώδη Υδροπηκτώματα (υδρογέλη)

Τα εγκάρσια συνδεδεμένα πολυμερή αποτελούν τρισδιάστατα δίκτυα που αποτελούνται από νανοπόρους. Το μέσο μέγεθος των πόρων είναι άμεσα συσχετισμένο με το βαθμό διασύνδεσης. Τα υδροπηκτώματα είναι εγκάρσιες συνδεδεμένες ομάδες/δίκτυα που φέρουν υδρόφιλες ομάδες που συμβάλλουν στη διόγκωση γέλης/ζελατινής στο νερό. Το μέσο μέγεθος των πόρων μπορεί να υπολογιστεί από την ικανότητα διόγκωσης χρησιμοποιώντας την θεωρία Flory-Rehner. Διαλυτά είδη θα μπορούσαν να διαλύονται στο νερό των πόρων ή να αλληλεπιδρούν άμεσα με τις αλυσίδες πολυμερούς. Τέτοια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση τοξικών ιόντων (κυανιούχο, αρσενικό, χρωμικό) από το νερό. Η σημαντική παράμετρος είναι ο συντελεστής κατανομής των διαλυτών ειδών μεταξύ της υδρογέλης και του νερού. Η απόδοση αγωγίμων πολυμερών στη νανοπορώδη υδρογέλη θα μπορούσε να αυξήσει σημαντικά την κατάτμηση ορισμένων ειδών μέσα στο υλικό.

Διάφορα υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για νανოსύνθεση με νανοπορώδη άνθρακα ή νανοπορώδη υδροπήκτες, προκαλώντας ουσιαστικά αλλαγή των ιδιοτήτων των υλικών.

2.1.2.3.Αγωγή πολυμερή

Τα αγωγή πολυμερή ενισχυμένα με ιόντα (ανιόντα ή κατιόντα) συμπεριφέρονται ως πολυηλεκτρολύτες που μπορούν να ανταλλάσσουν αδρανή ιόντα με τοξικές ουσίες. Επιπλέον, δεδομένου ότι η οξειδωση / αναγωγή του αγωγίμων πολυμερών περιλαμβάνει την ανταλλαγή ιόντων, η κατάσταση οξειδωσης εξαρτάται από την συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Ως εκ τούτου, αγωγή πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση, και / ή την απομάκρυνση των τοξικών ιόντων που υπάρχουν στο νερό.

2.1.2.4.Τα νανοσωματίδια

Νανοσωματίδια μετάλλου (π.χ. χρυσός) αποτελούν ένα από τα πιο πρόσφατα παραδείγματα τεχνητών νανοσωματιδίων και μελετώνται εκτεταμένα από την επιστήμη της νανοτεχνολογίας. Η μεγάλη επιφάνειά τους, τους επιτρέπει να προσροφούν τοξικές ουσίες που υπάρχουν στο νερό. Μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως ηλεκτροκαταλύτες στην έρευνα των κυψελών καυσίμου και έχουν δυναμική χρήση στην Ηλεκτροχημεία, και στην ηλεκτροχημική καύση των οργανικών ενώσεων. Οι καταλύτες PtRu (πλατίνας-ρουθένιου) είναι οι πιο δραστηριοί για την οξειδωση μεθανόλης, πιθανόν λόγω του σχηματισμού των οξειδίων Ru στην επιφάνεια που είναι σε θέση να οξειδώνουν δηλητήρια προσροφημένα όπως το CO. Μια τέτοια συμπεριφορά θα επέτρεπε την οξειδωση άλλων οργανικών ειδών εκτεταμένου ενδιαφέροντος τα οποία έχουν οξυγονωμένες ομάδες ή δεσμούς C-H που μπορούν να οξειδωθούν μη αναστρέψιμα. Κατ' ανάλογο τρόπο, οι επιβλαβείς οργανικές ενώσεις μπορούν να οξειδωθούν πλήρως από δραστηρίους ηλεκτροκαταλύτες.

Νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλων (π.χ., μαγνητίτης, Fe_3O_4) απορροφούν έντονα τα τοξικά ιόντα (π.χ., αρσενίτη) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να τα αφαιρέσουν από το νερό. Αγωγή πολυμερή μπορούν επίσης να σχηματιστούν υπό μορφή νανοσωματιδίων. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το μικρό μέγεθος καθιστούν την προσρόφηση ευνοϊκή και η διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων πραγματοποιείται γρήγορα. Ο καθαρισμός του νερού

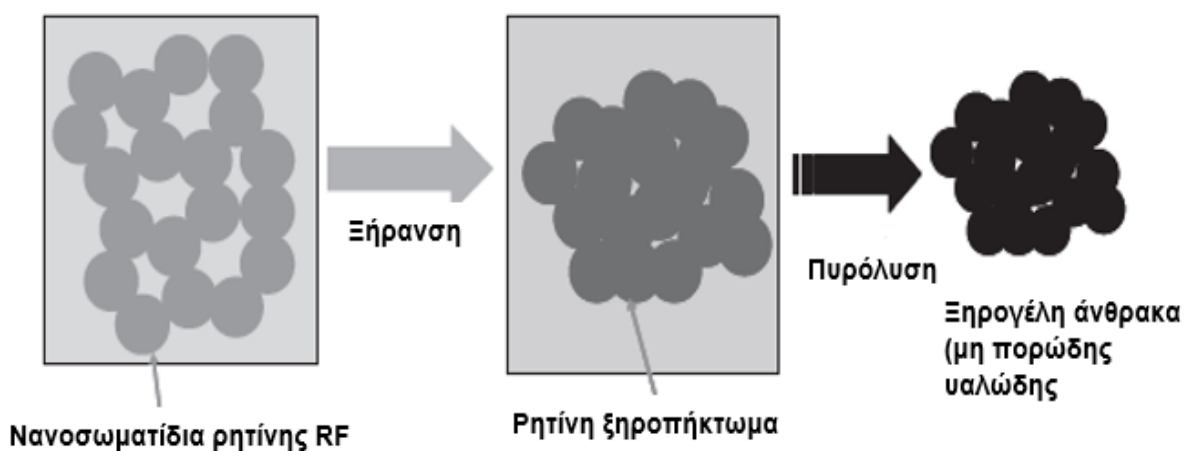
με τη χρήση νανοπορώδων υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με μία ποικιλία διεργασιών: φυσική, ή χημική προσρόφηση διαλυτών ειδών, ηλεκτροχημική, φωτοχημική ή καταλυτική πλήρης οξείδωση των οργανικών, ηλεκτροχημικός απιονισμός, απορρόφηση των διαλυτών ειδών σε εγκάρσια συνδεδεμένα πολυμερή κ.λπ.

Στο παρόν κεφάλαιο, θα περιγράψουμε διάφορες μεθόδους για τη σύνθεση νανοπορώδων υλικών (άνθρακας και υδροπήκτες), τη διαδικασία φόρτισης με αγωγίμα πολυμερή ή νανοσωματίδια (μέταλλο και οξείδιο του μετάλλου), και τη χρήση-εφαρμογή σε υδρόβια νανοτεχνολογία.

2.2. ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ

2.2.1 Νανοπορώδης άνθρακας

Μια μέθοδος για να παραχθεί πορώδης άνθρακας περιλαμβάνει την παραγωγή πορώδων ρητινών (πρόδρομοι) όπως η RF, οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται σε υαλώδη άνθρακα με απανθράκωση. Ο περιβαλλοντικός αέρας ξήρανσης των πηκτωμάτων RF δίνει μη πορώδεις ρητίνες (ξηρογέλη) από την κατάρρευση της γέλης από τις επιφανειακές τάσεις στη διεπιφάνεια νερού/αέρα κατά τη ξήρανση (Σχήμα 2.1).

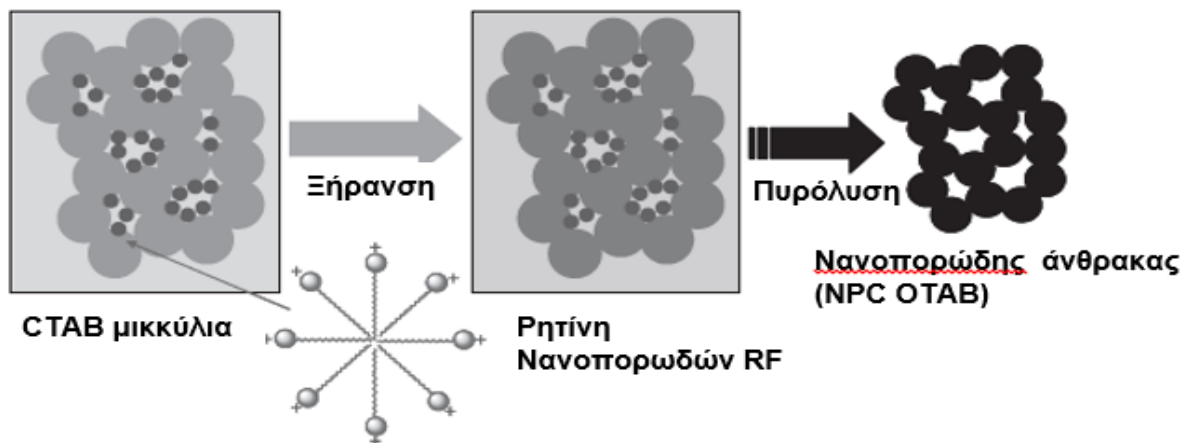


Σχήμα 2.1: Σχηματισμός ξηρογέλης του άνθρακα με συμβατική ξήρανση ρητίνης RF.

Για να αποφευχθεί αυτό, τα πηκτώματα μπορούν να ξηραίνονται χρησιμοποιώντας υπερκρίσιμα υγρά (αεροπηκτώματα), ή διαλύτες χαμηλής-επιφανειακής τάσης (ambigel). Και στις δύο περιπτώσεις, οι μικρές δυνάμεις επιφανειακής τάσης εμποδίζουν την κατάρρευση των πόρων γέλης. Ένας άλλος τρόπος περιλαμβάνει την εξάχνωση του διαλύτη από τους πόρους από λυοφιλίωση των πηκτωμάτων (κρυογελών). Όλες αυτές οι διαδικασίες είναι αργές και δυσκίνητες. Ως εκ τούτου, η χρήση των προσθέτων, τα οποία διατηρούν το πορώδες υπό ξήρανση στον αέρα, θα είναι πλεονεκτική.

2.2.1.1. Χρήση των κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών (CTAB) Μικκυλλίων ως σταθεροποιητών νανοσωματιδίων

Μεσοπορώδη ανόργανα υλικά μπορούν να παραχθούν με μια προσαρμοσμένη κατανομή μεγέθους πόρων με τεχνικές sol-gel και χρησιμοποιώντας μια ποικιλία από μικκύλια επιφανειοδραστικών μορίων ως μήτρες. Παράγονται σε διάφορες συνθέσεις, όπως οξείδια (π.χ. πυριτία, αλουμίνα, τιτανία, ζιρκόνια, μικτά οξείδια), με συμπύκνωση του ανόργανων ειδών γύρω από τις συστοιχίες των αυτο-συναρμολογούμενων συσσωματωμάτων τασιενεργών μορίων στο νερό. Η σύνθεση του RF οργανικού κολλοειδούς πήγματος συμβαίνει με ένα μηχανισμό αντίδρασης συμπύκνωσης, που είναι ανάλογη με τη σύνθεση των ανόργανων οξειδίων.



Σχήμα 2.2: Σχηματισμός νανοπορώδους άνθρακα από τη σταθεροποίηση της ρητίνης RF χρησιμοποιώντας κατιονικά μικκύλια.

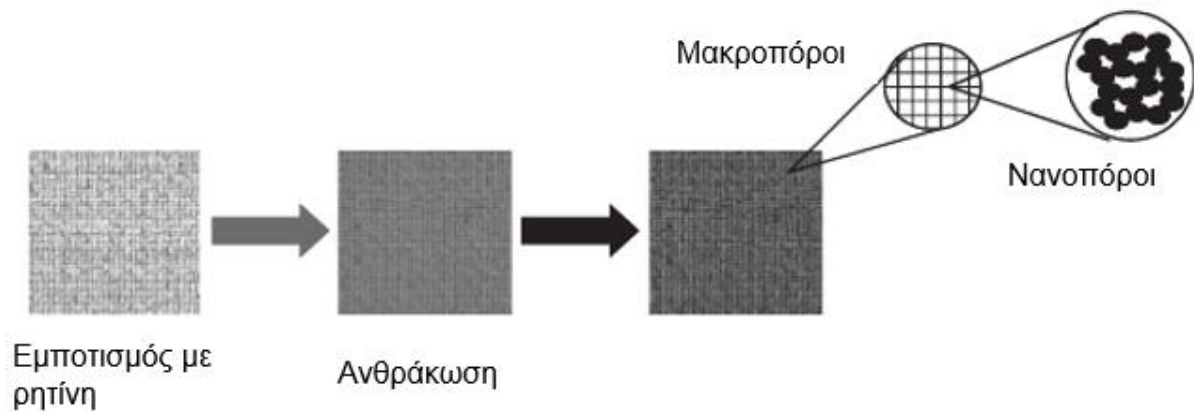
2.2.1.2. Χρήση κατιονικών Πολυηλεκτρολυτών (PDAMAC) ως σταθεροποιητών νανοσωματιδίων

Ο μηχανισμός που περιγράφεται στο Σχήμα 2.2 υποδηλώνει σταθεροποίηση νανοσωματιδίων μέσω προσρόφησης των κατιονικών μικκυλίων. Ένα κατιονικό πολυμερές θα μπορούσε να επιτύχει το ίδιο αποτέλεσμα. Δοκιμές με πολυ (χλωριούχο διαλλυλδιμεθυλαμμώνιο) (PDAMAC) αποκαλύπτουν ότι μεγάλο πορώδες μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση PDAMAC ως σταθεροποιητή (Σχήμα 2.3). Επιπλέον, το μέγεθος πόρου μπορεί να ελέγχεται από την αναλογία του μονομερούς προς τους σταθεροποιητές. Μια επιφάνεια θραύσης του άνθρακα παρουσιάζει τους πόρους και το χαρακτήρα νανοσωματιδίου του άνθρακα (Σχήμα 2.2).

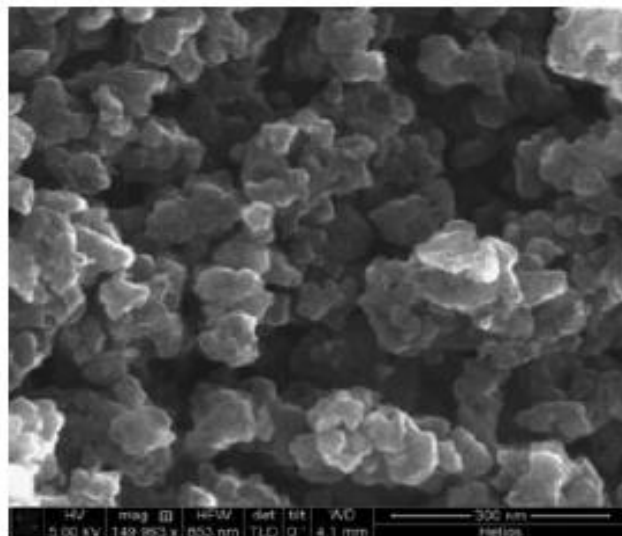
2.2.1.3. Χρήση ινών για την παράγωγή Ιεραρχικού πορώδους άνθρακα

Εκτός από μόρια, μεγαλύτερες δομές μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ή τη διατήρηση του πορώδους σε ρητίνες. Διάλυμα μονομερούς RF θα μπορούσε να προσροφηθεί πάνω σε υφάσματα από κυτταρινικές ίνες και να γίνει σκλήρυνση σε μία

ρητίνη. Η παρουσία της ίνας δημιουργεί όχι μόνο μακροπόρους (μερικά μικρόμετρα, ανάλογα με το μέγεθος ίνας), αλλά επίσης σταθεροποιεί μικροπόρους / μεσοπόρους πιθανόν λόγω επιδράσεων της επιφανειακής τάσης. Με τον τρόπο αυτό, ένα πηγαίο ιεραρχικό υλικό άνθρακα (που φέρει μακροπόρους και μεσοπόρους) θα μπορούσε να παραχθεί (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.3: Σύνθεση του ιεραρχικού πορώδους άνθρακα (HPC-f) με απανθράκωση ενός υφάσματος κυτταρίνης εμποτισμένο με ρητίνη RF.

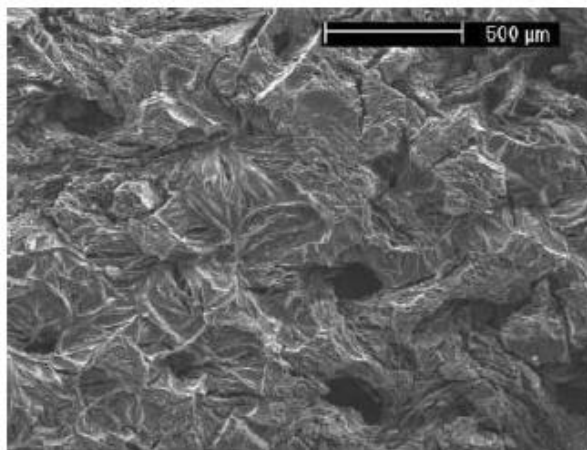


Εικόνα 2.2: Μικρογράφημα ηλεκτρονίων σάρωσης της επιφάνειας του άνθρακα που παράγεται με απανθράκωση ρεσορσινόλης/φορμαλδεΐδης (R/F: 0.5) ρητίνη. Ο πολυμερισμός γίνεται με ένα σταθεροποιητή PDAMAC.

Οι οπές στο ύφασμα και το διάστημα μεταξύ των μικροϊνιδίων δίνουν μακροπόρους στο υλικό, ενώ η σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων από τις ίνες δίδει νανοπόρους στο υλικό. Από την άλλη πλευρά, υδρόφοβες πολυμερείς ίνες μπορούν να εισαχθούν στο εσωτερικό του RF και να παράξουν μεγάλες δομές μακροπόρων ώστε να παράχθει ιεραρχικός άνθρακας 99, με χρήση PDAMAC ως σταθεροποιητή του νανοπορώδους.

2.2.1.4.Χρήση Silica Νανοσωματιδίων για την παραγωγή Πορώδους άνθρακα

Ο πορώδης άνθρακας μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση προτύπων της νανοκλίμακας. Ο ιεραρχικός πορώδης άνθρακας (HPC) μπορεί να ληφθεί με χρήση δύο προτύπων σε μια κάπως πολύπλοκη διαδικασία.



Εικόνα 2.3: Μικρογράφημα ηλεκτρονίων σάρωσης ιεραρχικού άνθρακα που παράγεται από ρητίνη ανθρακοποίησης RF προσροφημένο επί κυτταρίνης.

Από τη στιγμή που τα πρόδρομα υλικά είναι οργανικά πολυμερή που περιέχουν υδρογόνο και οξυγόνο εκτός άνθρακα ($C_{22}H_{22}O_{10}$), η πυρόλυση που πρόκειται να δώσει καθαρό άνθρακα παρουσιάζει απώλεια μάζας και συστολή του όγκου. Μαλακά πρότυπα, όπως τα πολυμερή και επιφανειοδραστικές ουσίες αυθόρμητα απαλείφονται κατά την καύση του υλικού του άνθρακα. Ως εκ τούτου, οι μετα-επεξεργασίες δεν είναι απαραίτητες.

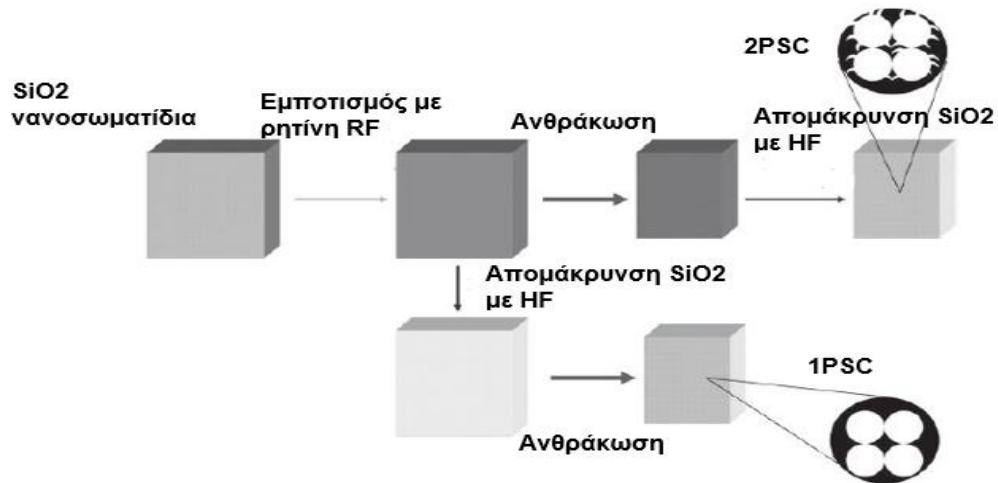
Από την άλλη πλευρά, τα σκληρά πρότυπα όπως το πυρίτιο και τα οξείδια μετάλλου επιβιώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και πρέπει να αφαιρεθούν μετά την πυρόλυση με χημική χάραξη. Σε αυτή τη διαδικασία, ο χώρος που καταλαμβάνεται αρχικά από τα πρότυπα μετασχηματίζεται εντός των πόρων στα προκύπτοντα υλικά άνθρακα. Για την παραγωγή άνθρακα με ανοικτή δομή, χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια πυριτίου ως ένα σκληρό αρχικό πρότυπο υλικό.

Η συστολή του όγκου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης ρητίνης RF είναι εύκολα παρατηρήσιμη από τη σύγκριση μεταξύ του μεγέθους τεμαχίου πριν και μετά τη θερμική αποσύνθεση του αρχικού υλικού. Εντούτοις, όταν το δείγμα του άνθρακα περιέχει ένα άκαμπτο πρότυπο, η παρατηρούμενη συρρίκνωση σε μακροκλίμακα είναι πολύ χαμηλή λόγω της παρουσίας ενός μη συμπίεσιμου υποστηρίγματος. Συνήθως αυτό το άκαμπτο υποστήριγμα αποτελείται από μια σειρά SiO_2 νανοσωματιδίων σε νανοκλίμακα, τα οποία βρίσκονται σε στενή επαφή μεταξύ τους. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) αυτών των νανοσωματιδίων SiO_2 αποκαλύπτει την ύπαρξη σχεδόν μόνο μονοδιασπαρμένων σφαιρών. Όπως δείχνεται στο Σχήμα 2.3, το σκληρό πρότυπο μπορεί να εξαλειφθεί πριν ή μετά την πυρόλυση.

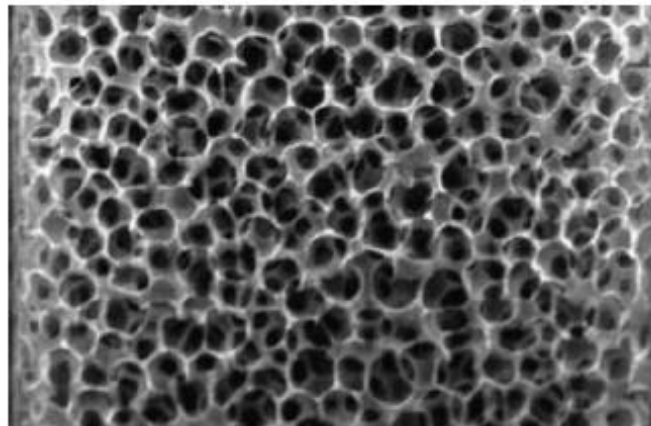
Από την άλλη πλευρά, εάν το σκληρό πρότυπο αφήνεται κατά την πυρόλυση, η συρρίκνωση του στερεού υλικού πρέπει να λάβει χώρα στους ενδιάμεσους χώρους μεταξύ των σωματιδίων. Με αυτόν τον τρόπο, το στερεό κατατμήνεται και ο άνθρακας έχει τουλάχιστον δύο μεγέθη πόρου, ένα που σχετίζεται άμεσα με το μέγεθος του σκληρού προτύπου (π.χ., 400 nm) και ένα άλλο πολύ μικρότερο της τάξης των μεσοπόρων (<50 nm).

Επιπροσθέτως, ο άνθρακας παρουσιάζει πυροσυσσωματωμένα σφαιρίδια διοξειδίου του άνθρακα που συνδέονται σε μία μήτρα, η οποία έχει προταθεί ως το δομικό στοιχείο της ρητίνης RF.

Στην επίπεδη εστιασμένη τομή δέσμης ιόντων (FIB), είναι δυνατό να παρατηρηθεί ο ανοιχτός τρισδιάστατος χαρακτήρας του άνθρακα (Σχήμα 2.4). Η επιφάνεια είναι $\sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$, αποκαλύπτοντας ότι μικρορωγμές συμβάλουν τα μέγιστα στην επιφάνεια.



Σχήμα 2.4: Σχηματισμός νανοπορώδων άνθρακα από σκληρή προτυποποίηση της ρητίνης RF χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια SiO₂.

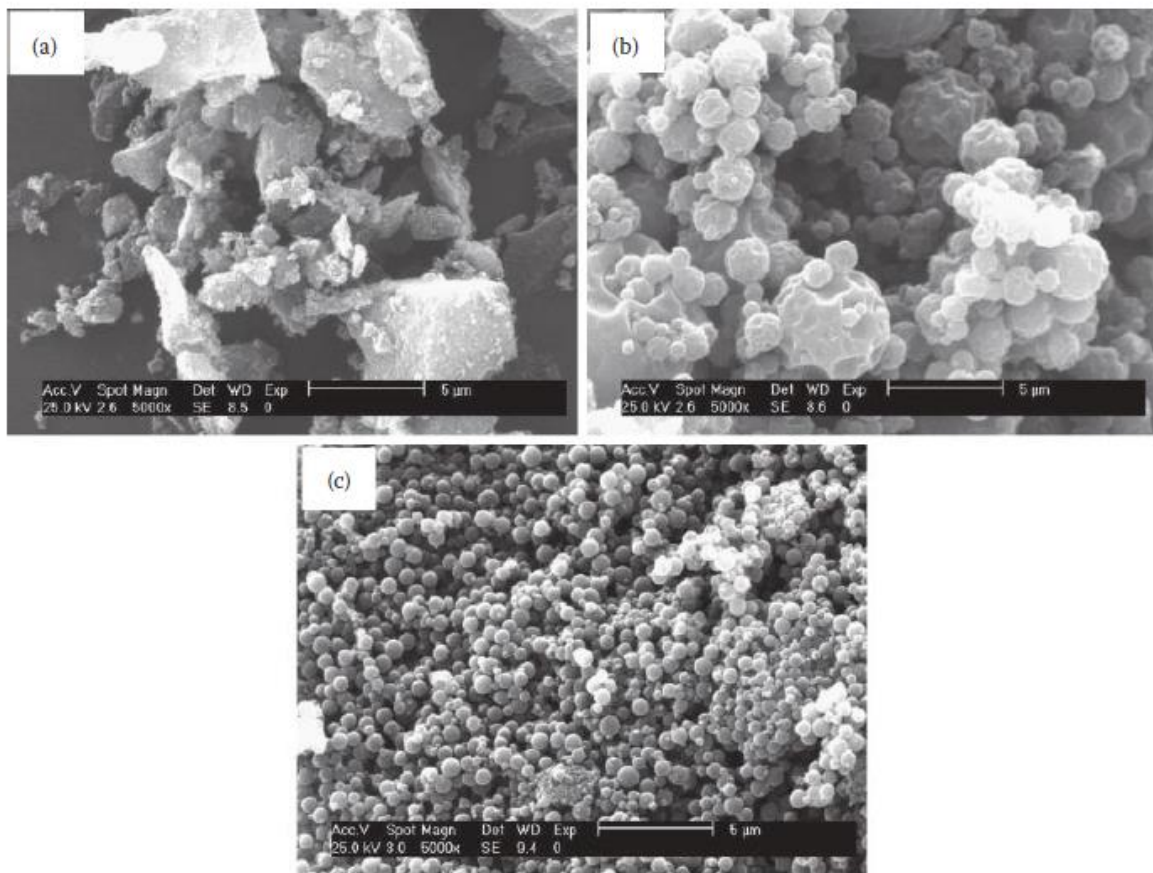


Εικόνα 2.4: Μικρογράφημα ηλεκτρονίων σάρωσης ενός πορώδους άνθρακα (1PSC) που συντέθηκε χρησιμοποιώντας ένα νανοσωματίδιο οπάλιου του SiO₂ (διαμέτρου 400 nm) ως σκληρά πρότυπα. Η πλευρική διάσταση είναι 5 μικρά.

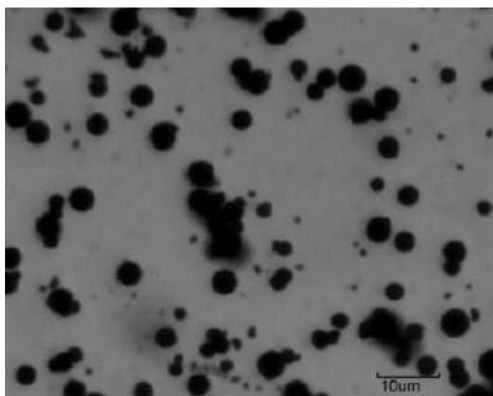
2.2.1.5 Αυτόσυναρμολόγηση πορώδων μικροσωματιδίων άνθρακα

Πορώδη μικροσωματίδια άνθρακα μπορούν να κατασκευαστούν με άλεση του στερεού και κοσκίνισμα των σωματιδίων (Σχήμα 2.5a), ή με σύνθεση μέσα σε δοχεία υδάτινου μικρογαλακτώματος (Σχήμα 2.5b). Τα νανοσωματίδια άνθρακα μπορούν να

κατασκευαστούν με τον έλεγχο της πυρήνωσης των νανοσωματιδίων ρητίνης σε διάλυμα (Σχήμα 2.5c).



Εικόνα 2.5: α) Μικρογραφήματα σαρώσεως ηλεκτρονίων με πορώδη μικροσωματίδια που παράγονται με άλεση και κοσκίνισμα
β) μέσα σε μια σύνθεση ανάστροφου μινιγαλάκτωματος χρησιμοποιώντας PDAMAC ως σταθεροποιητή νανοσωματιδίων
γ) ελεγχόμενη πυρήνωση και ανάπτυξη



Εικόνα 2.6: Οπτική μικροφωτογραφία μιας γυάλινης επιφάνειας που καλύπτεται με μικροσωματίδια άνθρακα με την μέθοδο βήμα-προς-βήμα.

Τα πορώδη σωματίδια μπορούν να «συναρμολογηθούν» με διαδοχική εμφάνιση μίας επιφάνειας με φορτισμένες ομάδες στοιχείων σε διασπορές φορτισμένων σωματιδίων και πολυηλεκτρολύτες αντίθετου φορτίου. Η τεχνική είναι γνωστή ως στρώμα προς στρώμα (LBL) και πρόκειται για πρωτοπορία του G. Decher. Στην περίπτωση μας, η οπτική μικροσκοπία της επιφάνειας δείχνει μια αυξανόμενη δισδιάστατη κάλυψη της επιφάνειας, αντί μιας αύξησης LBL (Εικόνα 2.6).

Ως εκ τούτου, ονομάζουμε τη διαδικασία βήμα προς βήμα (SBS) αντί του LbL. Ενώ το πάχος του στρώματος δεν μπορεί να ελέγχεται με την μέθοδο Sbs, η σχετική ποσότητα της καλυπτόμενης περιοχής μπορεί να ελέγχεται λεπτομερώς. Με τον τρόπο αυτό, η ποσότητα του υλικού είναι ελεγχόμενη.

2.2.2. Νανοπορώδη Υδροπηκτικά

Ένα διασυνδεδεμένο πολυμερές αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες πολυμερούς που συνδέονται με κοντές αλυσίδες που ενεργούν ως εγκάρσια σύνδεση. Δεδομένου ότι η δευτεροταγής δομή είναι ένα εκτεταμένο τρισδιάστατο δίκτυο, όλα τα εγκάρσια συνδεδεμένα πολυμερή είναι νανοπορώδη. Ωστόσο, για να είναι χρήσιμα στην υδρόβια νανοτεχνολογία, το νανοπορώδες πρέπει να υγρανθεί πλήρως με νερό. Οι υδροπήκτες είναι εγκάρσια συνδεδεμένα πολυμερή, όπου οι πολυμερείς αλυσίδες αλληλεπιδρούν ισχυρά με νερό (μέσω δεσμών υδρογόνου, την αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου, κ.λπ.). Ως εκ τούτου, το πολυμερές φουσκώνει με την παρουσία νερού σε μία διογκωμένη κατάσταση.

Διασυνδεδεμένα πολυακρυλαμίδια χρησιμοποιούνται ευρέως ως υδροπηκτικά για διαφορετικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της αποκατάστασης των υδάτων. Ένα πλεονέκτημα των πολυακρυλαμιδίων (και των σχετικών πολυμερών) είναι η δυνατότητα για την παραγωγή διαφορετικών υλικών για συμπολυμερισμό μονομερών ακρυλαμιδίων που φέρουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες.

Τα υλικά μπορούν να συντεθούν ως χονδρικά υλικά ή με τη μορφή μικροσωματιδίων, νανοσωματιδίων, ή λεπτών μεμβρανών. Αμφότερα τα μικροσωματίδια και νανοσωματίδια μπορούν να παραχθούν με μεθόδους παρόμοιες με τα υλικά του άνθρακα. Τα μικροσωματίδια (Εικόνα 2.7α) συντίθενται από πολυμερισμό βινυλικών μονομερών (π.χ., ακρυλαμίδιο) εντός των δεξαμενών ύδατος ενός αντίστροφου μινιγαλακτώματος νερού-σε-έλαιο. Νανοσωματίδια (Εικόνα 2.7β) μπορούν να παρασκευαστούν με ελεγχόμενη πυρήνωση πολυμερισμού των διαλυτών ακρυλαμιδίων.

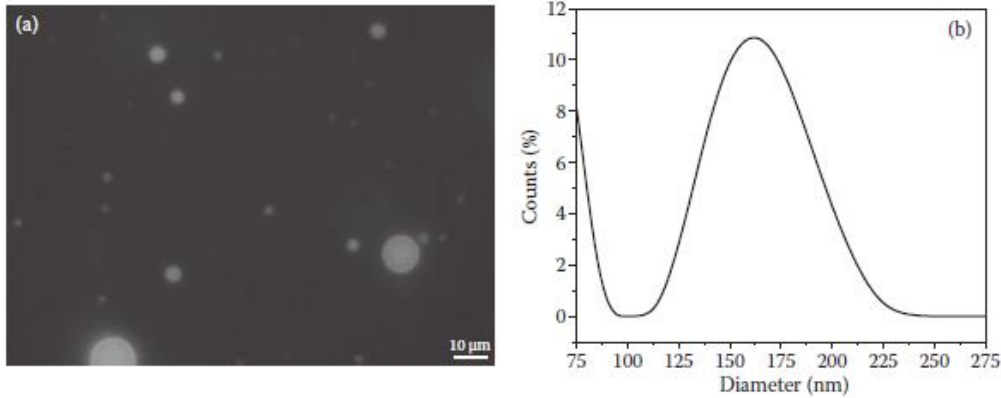
Το πλεονέκτημα του να βρίσκεται τουλάχιστον μία διάσταση του στερεού στο εύρος μικροκλίμακα-νανοκλίμακα είναι να επιτευχθεί γρήγορα μεταφορά μάζας. Για μια διαδικασία διάχυσης σύμφωνα με το νόμο του Fick, ο χρόνος (t) που είναι απαραίτητος για να διεισδύσει μέσα σε ένα υλικό δίνεται από:

$$t = \frac{x^2}{2D} \quad 2.1$$

Όπου:

x = μήκος της διαδρομής των κινητών ειδών στο υλικό
 D = ο συντελεστής διάχυσης.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής διάχυσης του ανιόντων σε υδροπηκτές που χρησιμοποιούνται για την αποκατάσταση του νερού είναι της τάξεως του $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$. Ως εκ τούτου, ο χρόνος για τη μαζική μεταφορά σε διαφορετικά υλικά, θα εξαρτάται από το πάχος του πορώδους στρώματος.

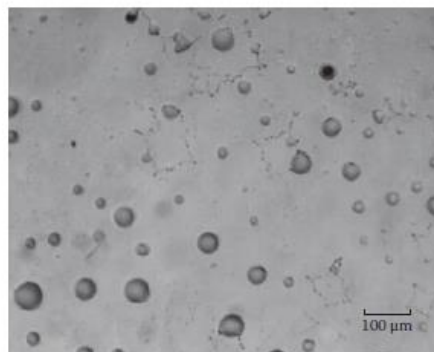


Εικόνα 2.7: α) Μικροσκοπία φθορισμού των μικροσωματιδίων πολύ (ακρυλαμιδίου) υδρογέλης που συντίθεται από ριζικό πολυμερισμό μέσα σε υδατικά διαλύματα από αντίστροφη μινιγαλάκτωση. β) Μέτρηση της δυναμικής σκέδασης του φωτός των νανοσωματιδίων υδρογέλης κατασκευασμένα από ελεγχόμενη πυρήνωση.

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1, ένας κύβος (κάθε πλευρά = 1cm) από νανοπορώδη υδροπηκτικά θα χρειαστεί 500s (8.3 min) για να φορτωθεί μέσω διάχυσης με ένα διαλυτό είδος. Από την άλλη πλευρά, ένα μικροσωματίδιο ($d = 25 \mu\text{m}$), θα χρειαστεί ένα αμελητέο χρονικό διάστημα ($<1\text{s}$) πρόκειμένου να φορτωθεί. Ωστόσο, τα νανοσωματίδια και μικροσωματίδια είναι λιγότερο εύχρηστα επειδή ο χειρισμός των διασπορών είναι πολύπλοκος και μερικά σωματίδια θα μπορούσαν να διαρρεύσουν στο περιβάλλον.

Είδος υδροπήκτη	Χαρακτηριστικό μέγεθος (μm)	Χρόνος μεταφοράς (s)
Νανοπορώδης μονόλιθος	1000	500
Μικροσωματίδιο	25	0.310
Νανοσωματίδιο	0.2	0.0002
Λεπτό στρώμα/φιλμ	1.5	0.001125
Μακροπορώδης μονόλιθος	10	0.05

Πίνακας 2.1: Χρόνος απόκρισης για διάγκωση νερού από διάφορες δομές υδροπηκτωμάτων



Εικόνα 2.8: Οπτική μικρογραφία σωματιδίων υδρογέλης (όπως περιγράφονται στην Εικόνα 2.6) αυτό-συναρμολογούμενων (SbS) πάνω σε επιφάνεια γυαλιού.

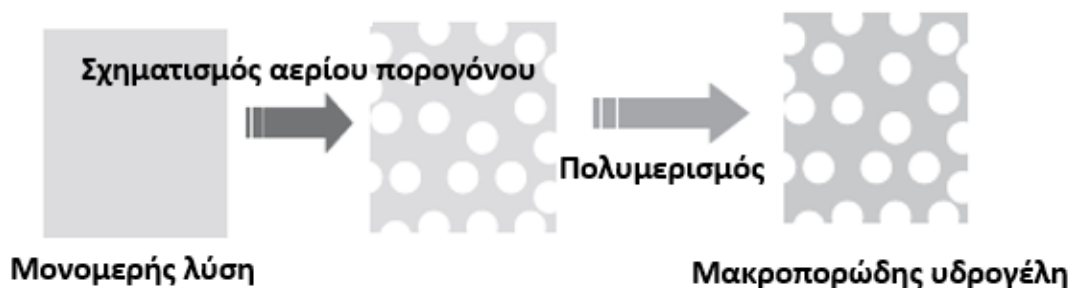
Για να αποφευχθεί αυτό, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το σύμπλεγμα Sbs για την παραγωγή των επιφανειών που περιέχουν μικρά σωματίδια. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η επιφάνεια δεν χρειάζεται να είναι επίπεδη. Αν τα νανοσωματίδια θα πρέπει να συναρμολογηθούν, ένα στερεό με πόρους διαμέτρου της τάξεως των μικρών (micron) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επιφάνεια.

Ένας εναλλακτικός τρόπος για να παράχθούν γρήγορα υλικά μεταφοράς χωρίς σωματίδια, περιλαμβάνει κατασκευή ενός μακροπορώδους υδροπηκτικού όπου τα πολυμερή τοιχώματα γύρω από μακροπόρους έχουν μικρές διαστάσεις (π.χ. 10 μm). Το μακροπορώδες υδροπηκτικό έγινε με μικροσκοπική αρχική μήτρα όπως η παράγωγή κρυστάλλων πάγου (Σχήμα 2.6.α), ή η παράγωγή φυσαλίδων αερίου (Σχήμα 2.6.β).

α) Ζελατινοποίηση



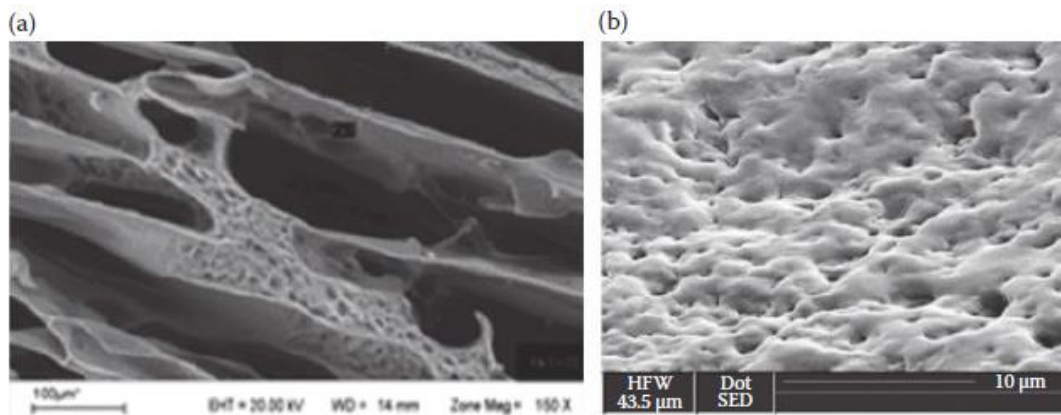
β) Χρήση πορογόνων



Σχήμα 2.6: α) Μηχανισμός σχηματισμού μακροπόρων με υφή κρυστάλλων πάγου σε ζελατινοποίηση (cryogelation) ή β) με situ σχηματισμό αερίου.

Οι μικρογραφίες SEM των πηκτωμάτων, που λαμβάνονται σε συνθήκες χαμηλού κενού (Σχήμα 2.9), δείχνουν μεγάλα σε μήκος μακροπορώδη που παράγονται από την επίδραση υψής των κρυστάλλων του πάγου (Εικόνα 2.9a) ή μικρούς σφαιρικούς πόρους που παράγονται από τον σχηματισμό των φυσαλίδων αερίου μέσα στο διάλυμα πολυμερισμού (Εικόνα 2.9b).

Εκτός της λειτουργοποίησης με νανοσωματίδια, τα νανოსύνθετα θα μπορούσαν να παραχθούν με in situ σχηματισμό ενός άλλου πολυμερούς εντός της υδρογέλης.

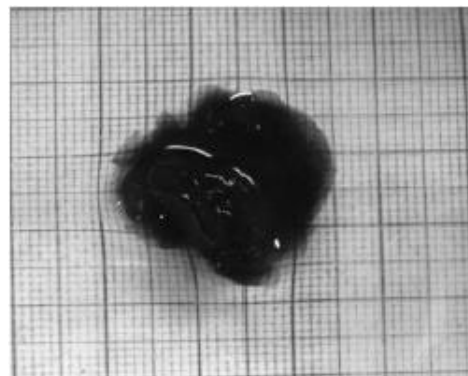


Εικόνα 2.9: α) Μικρογραφήματα ηλεκτρονίων σάρωσης μακροπορώδων υδρογελών που πραγματοποιούνται από cryogelation, β) και χρησιμοποιώντας οξαλικό ιόν (το οποίο παράγει αέριο CO₂ με οξείδωση εντός του πήγματος) ως πορογόνο.

2.2.3. Νανοσύνθετα

2.2.3.1. Αγώγιμο πολυμερές πλήρωσης νανοπόρων μιας υδρογέλης

Αγώγιμα πολυμερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των ρύπων με αναγωγή μεταλλικού ιόντος, ή πυρηνόφιλη προσθήκη του ρύπου στο πολυμερές. Ένας απλός τρόπος για να παραχθούν μονολιθικά κομμάτια μιας νανοσύνθεσης που περιέχει ένα αγώγιμο πολυμερές είναι απλώς να τοποθετηθεί (in situ πολυμερισμός) ποσότητα κατάλληλου μονομερούς (π.χ. ανιλίνη) στο εσωτερικό της νανοπορώδους υδρογέλης.

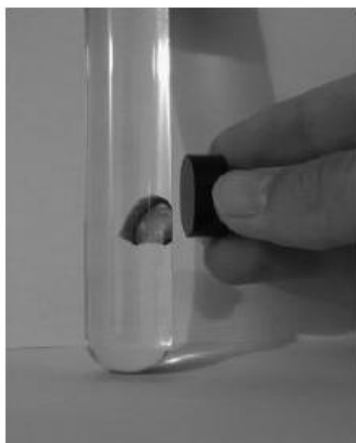


Εικόνα 2.10: Νανοπορώδη υδρογέλη με in situ πολυμερισμό.

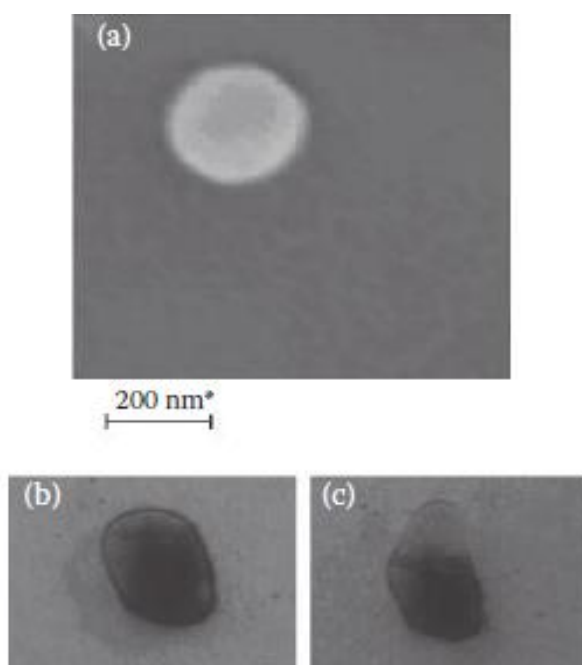
2.2.3.2. Προσρόφηση μαγνητικών νανοσωματίδιων σε μακροπορώδεις Υδροπήκτες

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe₃O₄) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την προσρόφηση τοξικών ιόντων, όπως ο αρσενίτης. Ωστόσο, ελεύθερα νανοσωματίδια στα φυσικά ύδατα θα μπορούσαν να έχουν καταστροφικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Ένας πιθανός τρόπος για να χρησιμοποιηθούν νανοσωματίδια μαγνητίτη χωρίς απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον αποτελεί η προσρόφησή τους σε μακροπορώδεις υδροπήκτες (Εικόνα 2.11).

Ενώ νανοσωματίδια μαγνητίτη μπορούν να σχηματιστούν in situ μέσα σε νανοπορώδες υδρογέλη, προσχηματισμένα σωματίδια δεν εισέρχονται σε μη μακροπορώδη υδρογέλη πιθανόν λόγω στερεοχημικών περιορισμών.



Εικόνα 2.11: Νανοδομημένα μαγνητίτη προσροφημένα επί της εσωτερικής επιφάνειας μιας μακροπορώδους υδρογέλης. Όλη η μάζα της υδρογέλης ανυψώνεται χρησιμοποιώντας ένα μόνιμο μαγνήτη λόγω της παρουσίας των νανοδομημάτων.



Εικόνα 2.12: **α)** FE-SEM μιας cryofractured μακροπορώδους υδρογέλης που δείχνει νανοσφαιρίδιο τύπου PANI προσροφημένο στην επιφάνεια του πόρου.
β) φωτογραφία μακροπορώδους υδρογέλης PNIPAM που λειτουργεί νανοϊνες PANI, πριν από τη θερμική απο-διόγκωση.
γ) φωτογραφία μακροπορώδους υδρογέλης PNIPAM που έχει ενεργοποιηθεί με νανοϊνες PANI, μετά από θερμική απο-διόγκωση.

2.2.3.3. Νανοδομημένα Πολυανιλίνης απορροφημένα σε μακροπορώδη Υδροπήκτες

Αγώγιμα πολυμερή νανοδομημένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των ρύπων μέσω ενός ειδικού μηχανισμού μείωσης του μεταλλικού ιόντος, ή πυρηνόφιλη προσθήκη του ρύπου (π.χ. θειόλη) προς το πολυμερές. Ωστόσο, τα ελεύθερα αγώγιμα πολυμερή νανοδομημένα θα μπορούσαν να καταλήξουν σε φυσικά ύδατα και να

έχουν τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Πράγματι, έχουμε δείξει ότι οι PANI νανοϊνες έχουν τερατογόνες επιπτώσεις στις προνύμφες του βάτραχου.

Ως εκ τούτου, είναι επιθυμητός ένας μηχανισμός για να χρησιμοποιηθούν τα αγωγά πολυμερή νανοσωματίδια χωρίς απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Μακροπορώδεις υδροπήγματα έχουν φορτωθεί με PANI νανοσφαιρίδια και νανοϊνες. Τα νανοσωματίδια είναι ανάστροφα προσροφημένα επί των μακροπόρων (Σχήμα 2.12α) και διατηρούνται ακόμη και κάτω από τις διαδικασίες διόγκωσης / απο-διόγκωσης (Σχήμα 2.12β, γ). Ως εκ τούτου, το νανοςύνθετο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση τοξικών ουσιών από το νερό.

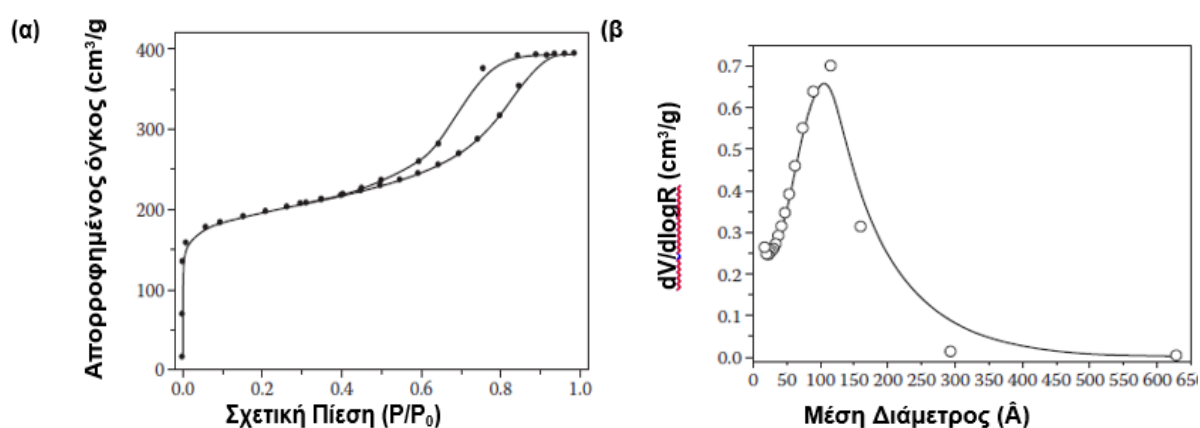
Από τη στιγμή που τα PANI νανοσωματίδια είναι ~ 200 nm σε μέγεθος, τα προσχηματισμένα νανοσωματίδια δεν εισέρχονται σε μη μακροπορώδεις υδροπήκτες λόγω στερεοχημικών περιορισμών.

2.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένου και καινοτόμων, πρέπει να χρησιμοποιηθούν για να μετρηθούν οι ιδιότητες νανοπορώδων υλικών σχετικά με εφαρμογές που αφορούν υδρόβια νανοτεχνολογία.

2.3.1. Επιφάνεια και πορώδες του πορώδους άνθρακα

Η νανοπορώδης ιδιότητα του πορώδους άνθρακα μπορεί να μετρηθεί άμεσα με ισόθερμα αέρια προσρόφησης (π.χ. N_2). Η Εικόνα 2.13 παρουσιάζει την πειραματικά ισοθερμοκρασιακή ενός πορώδους άνθρακα σε σχέση με την κατανομή του μεγέθους του πόρου, υπολογισμένη με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Υπάρχουν τεχνικές, όπως η μικρή γωνία σκέδασης ακτίνων X, που μπορεί να μετρήσει απευθείας το νανοπορώδες πορώδων στερεών όπου το στερεό τμήμα έχει υψηλή αντίθεση ακτίνων X (π.χ. SiO_2).



Εικόνα 2.13: Μετρήσεις αζώτου ισόθερμης προσρόφησης ενός πορώδους άνθρακα (HPC-*i*): **α)** πειραματικά δεδομένα, **β)** υπολογισμός της κατανομής μεγέθους πόρου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο BJH.

2.3.2. Άμεση μέτρηση του πορώδους άνθρακα

Το πορώδες του άνθρακα μετρήθηκε απευθείας χρησιμοποιώντας FE-SEM νανοτομογραφία. Στην τεχνική αυτή, λεπτές (10 nm) τομές των πορώδων στερεών διαδοχικά απομακρύνονται χρησιμοποιώντας ένα FIB ιόντων Ga και η εκτεθειμένη επιφάνεια εξετάζεται χρησιμοποιώντας FE-SEM (2-3 nm ανάλυση). Οι εικόνες της επιφάνειας συγκεντρώνονται σε μία τρισδιάστατη εικόνα του πορώδους στερεού. Η Εικόνα 2.14 δείχνει μια τυπική εικόνα νανοτομογραφίας ενός πορώδους άνθρακα. Το πορώδες (> 50 nm) και κάποια μεσοπορώδη (> 2 nm) είναι προσβάσιμα με την τεχνική ωστόσο, η μικρο-αραιότητα της ύλης δεν μπορεί να μετρηθεί.



Εικόνα 2.14: FE-SEM νανοτομογραφία ενός πορώδους άνθρακα (PC-CTAB) (διαστάσεις: 500x500x700 nm). Οι γκρι περιοχές δείχνουν τα συμπαγή στοιχεία άνθρακα.

2.3.3. Ηλεκτροχημικές ιδιότητες νανοπορώδους άνθρακα

Η εφαρμογή δυναμικού σε ένα ηλεκτρόδιο άνθρακα σε ένα ηλεκτροχημικό κύτταρο επάγει τις ακόλουθες διαδικασίες:

- (i) τη φόρτιση του ηλεκτροχημικού διπλού στρώματος
- (ii) τη μεταφορά ηλεκτρονίων σε μία επιφάνεια ή και τα στοιχεία διαλύματος μέσω μιας Φαρανταϊκής αντίδρασης.

Μετρώντας τη σχέση ρεύματος-δυναμικού, είναι δυνατή η αξιολόγηση δύο αποτελεσμάτων.

2.3.3.1. Χωρητικότητα διπλής επίστρωσης

Η πρώτη διαδικασία σχετίζεται με τη διαφορά χωρητικότητας των ηλεκτροδίων, εκφραζόμενη ως:

$$C_d = \frac{dQ}{dE} \quad 2.2$$

Όπου:

C_d = η διαφορική χωρητικότητα (F),

Q = το ηλεκτρικό φορτίο (C),

A = η διατομή και $E(V)$ το δυναμικό του ηλεκτροδίου.

Αφού οι πορώδεις άνθρακες είναι αγωγοί με μεγάλες ειδικές επιφάνειες ($S_{sp} > 100 \text{ m}^2 / \text{g}$), που μπορούν να έχουν μεγάλες χωρητικότητες λόγω της σχέσης:

$$C_d = C_{da} S = C_{da} m S_{sp} \quad 2.3$$

Όπου:

C_{da} = η επιφανειακή χωρητικότητα (F/cm^2)

S = το εμβαδόν επιφάνειας (cm^2)

S_{sp} = η ειδική επιφάνεια (m^2 / g),

m = η μάζα. (m^2 / g).

Η χωρητικότητα μπορεί να μετρηθεί με κυκλική βολταμετρία (CV), ή μέσω ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης (EIS). Η τεχνική CV εφαρμόζει μια δυναμική σάρωση με το ηλεκτρόδιο, μετρώντας το ρεύμα. Αυτή η μέτρηση δίνει μια ακριβή ιδέα της ποσοτικής επιφάνειας για κάθε ηλεκτροχημική διαδικασία σε υδατικά μέσα. Η διαφορική χωρητικότητα υπολογίζεται ως:

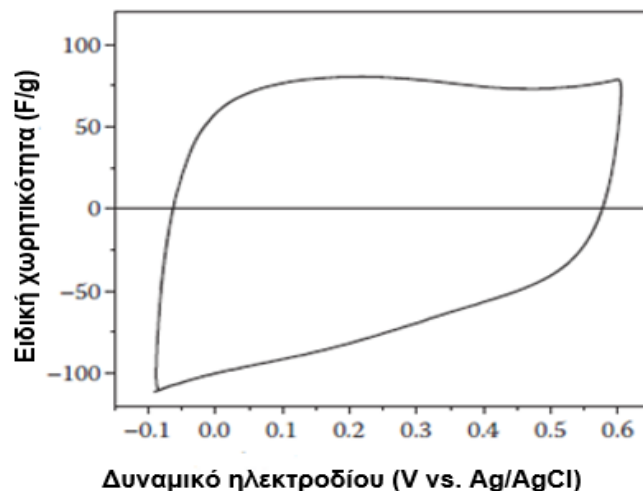
$$C_d = \frac{dQ}{dE} = \frac{dQ}{dt} \frac{dt}{dE} = i v \quad 2.4$$

Όπου:

t = ο χρόνος

i = το ρεύμα και v ο χρόνος σάρωσης

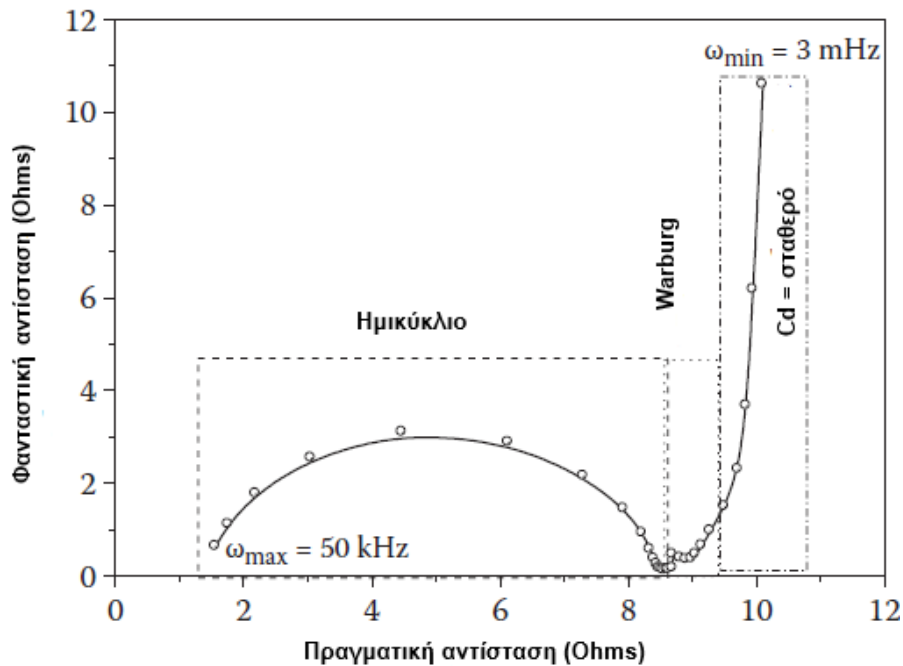
Χρησιμοποιώντας το ρεύμα σε αμπέρ και την ταχύτητα σάρωσης σε βολτ ανά δευτερόλεπτο, η διαφορά χωρητικότητας λαμβάνεται σε farads. Υποθέτοντας ότι η χωρητικότητα επιφανειακής πυκνότητας είναι σταθερή, η χωρητικότητα δίνει μια συγκριτική ιδέα της επέκτασης της ηλεκτροενεργού περιοχής (Εικόνα 2.15).



Εικόνα 2.15: Κυκλικό βολταμόγραμμα ενός πορώδους άνθρακα (PC-PDAMAC) σε 1 M H_2SO_4 . Ποσοστό σάρωσης = 50 mV / s.

Το EIS χρησιμοποιεί ένα μικρό δυναμικό εύρος εξασφαλίζοντας ότι η μέτρηση γίνεται σε ένα γραμμικό σύστημα. Ένα τυπικό διάγραμμα Nyquist ενός ηλεκτροδίου πορώδους άνθρακα (PC-CTAB) δείχνεται στο Σχήμα 2.16.

Η απόκριση σε υψηλές συχνότητες παρουσιάζει ένα ημικύκλιο, ενώ η απόκριση σε χαμηλές συχνότητες σχηματίζει μία γραμμή σχεδόν παράλληλη προς τον άξονα γ, υποδεικνύοντας ότι σε αυτήν την περιοχή, το σύστημα συμπεριφέρεται σαν ένα απλός πυκνωτής διπλού στρώματος.



Εικόνα 2.16: Εξάρτηση αντίστασης με τη συχνότητα. Διάγραμμα Nyquist ενός πορώδους άνθρακα μεταξύ 3 MHz και 50 kHz στα 0.275 V_{SCE} σε 1,0 M H₂SO₄.

2.3.4. Μεταφορά ιόντων σε πορώδη άνθρακα

Όταν ένας ηλεκτρικός αγωγός τοποθετείται σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα εμφανίζεται στην επιφάνεια. Αυτό αποτελείται από ένα πρώτο στρώμα, το οποίο περιλαμβάνει ιόντα που προσροφώνται απ' ευθείας επάνω στο αντικείμενο λόγω χημικών αλληλεπιδράσεων, και ένα δεύτερο στρώμα που αποτελείται από ιόντα που έλκονται στο επιφανειακό φορτίο από τη δύναμη Coulomb. Το δεύτερο στρώμα σχετίζεται χαλαρά με το αντικείμενο, διότι είναι κατασκευασμένο από ελεύθερα ιόντα που κινούνται στο υγρό υπό την επίδραση του ηλεκτρικού φορτίου έλξης (κράτημα στην επιφάνεια) και τη θερμική κίνηση (κινείται έξω από την επιφάνεια). Όταν το ηλεκτρικό φορτίο του αγωγού μεταβάλλεται, τα ιόντα αντίθετου φορτίου κινούνται από το διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου για να αντισταθμίσουν το ηλεκτρονικό φορτίο. Η ελεγχόμενη φόρτιση δυναμικού ή η εκφόρτωση δυο πορωδών ηλεκτροδίων με ιόντα είναι η βάση για τη μέθοδο του ηλεκτροχημικού απιονισμού (EDI) αφαλάτωσης νερού.

Εκτός από τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη πρέπει να φθάσουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ώστε να διατηρούνται εντός του πορώδους υλικού. Ωστόσο, οι πόροι του άνθρακα μπορεί να είναι μακροί και στενοί, καθιστώντας την κίνηση των ιόντων αργή. Ως εκ τούτου, η μεταφορά ιόντων είναι σχετική με τις εφαρμογές. Για τη

μελέτη μεταφοράς ιόντων, χρησιμοποιείται, μια οπτική τεχνική που είναι σε θέση να παρακολουθεί ροές ιόντων *in situ*. Το σχήμα 2.17 δείχνει δύο είδη συμπεριφοράς. Σε ένα μονολιθικό πορώδη άνθρακα (Σχήμα 2.17a), οι πόροι έχουν μεγάλο μήκος (> 100 μm) και η φόρτωση των ιόντων πραγματοποιείται όλο το χρονικό διάστημα της μέτρησης (> 25 λεπτά). Από την άλλη πλευρά, σε μια HPC, οι μακροπόροι τέμνουν τη στερεά μήτρα και δημιουργούν μικρούς (<20 μm) πόρους. Η φόρτωση ιόντων πραγματοποιείται σε ένα χρονικό διάστημα (<20 s) αμελητέο με τη μέτρηση.

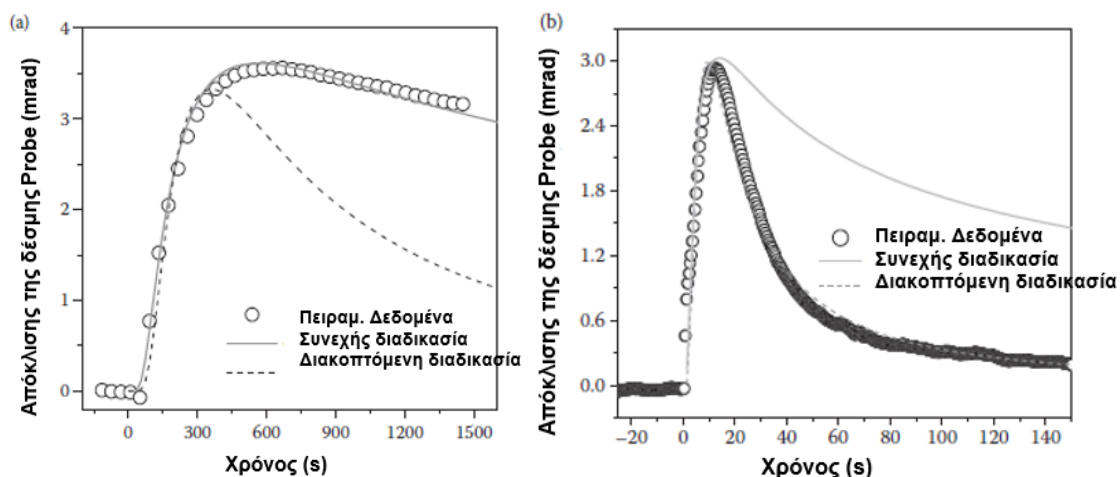
2.3.5. Βαθμός Διόγκωσης των Υδροπηκτωμάτων

Ξηρές υδρογέλες βυθισμένες στο νερό αυξάνουν τον όγκο τους (μέχρι 250x) με προσρόφηση νερού εντός του στερεού υλικού. Μία τέτοια μέθοδος είναι σχετική για την αποκατάσταση του νερού, δεδομένου ότι, σε αντίθεση με άκαμπτα πορώδη υλικά, αυτή καθιστά περιττή τη ροή του νερού διαμέσου του στερεού επειδή στιγμιαίες διογκώσεις φορτώνουν το διάλυμα μέσα στην υδρογέλη. Από την άλλη πλευρά, το καθαρό νερό που συγκρατείται μέσα στην διογκωμένη υδρογέλη δεν είναι διαθέσιμο για χρήση.

Ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτό είναι απλά η χρήση πηκτωμάτων ευαίσθητα στη θερμοκρασία, τα οποία συρρικνώνονται με τη θέρμανση, απελευθερώνοντας ένα μεγάλο μέρος (αν όχι όλη) της διόγκωσης του νερού, καθιστώντας το διαθέσιμο στο χρήστη.

Η διόγκωση μπορεί να μετρηθεί εύκολα με ζύγιση του ξηράς και διογκωμένης υδρογέλης και με τον υπολογισμό της ποσότητας του νερού που έχει φορτωθεί. Το Σχήμα 2.18 δείχνει την καμπύλη διόγκωσης ενός τυπικού υδροπηκτώματος.

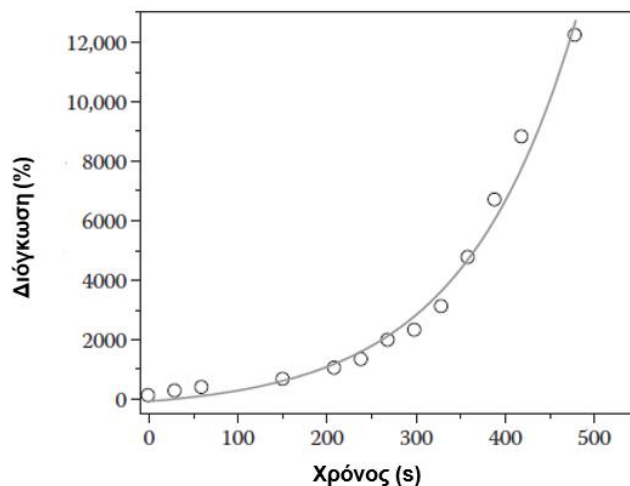
Όπως μπορεί να φανεί, ο βαθμός διόγκωσης μπορεί να φτάσει αρκετές χιλιάδες τοις εκατό. Αυτό σημαίνει ότι ένας σημαντικός όγκος του εξωτερικού διαλύματος λαμβάνεται αυθόρμητα σε στερεή γέλη, επιτρέποντας την αποκατάσταση του νερού χωρίς τη χρήση εξωτερικής ροής.



Εικόνα 2.17: Η μέτρησης εκτροπής δέσμης γίνεται μετά από πιθανό παλμό που εφαρμόζεται σε:

α) μονολιθικό πορώδες ηλεκτρόδιο (NPC-CTAB)

β) ιεραρχικό πορώδες ηλεκτρόδιο (HPC-*i*). Οι πλήρεις γραμμές αντιπροσωπεύουν τους θεωρητικούς υπολογισμούς για κάθε τύπο διαδικασίας μεταφοράς ιόντων.



Εικόνα 2.18: Δυναμική διόγκωσης υδρογέλης βασισμένη σε PNIPAm

2.3.6. Κατανομή διαλυμένης ουσίας σε Υδροπήκτες

Οι νανοπορώδεις υδροπήκτες έχουν πολυμερείς αλυσίδες εμβαπτισμένες σε πλούσιο υδατικό περιβάλλον. Ωστόσο, ενώ οι νανοπόροι γεμίζονται με υδατικό διάλυμα, οι περιοχές πολυμερών παρουσιάζουν περισσότερο υδρόφοβο χαρακτήρα. Επιπλέον, το ποσοστό των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων μεταξύ του πηκτώματος και του εξωτερικού διαλύματος θα επηρεαστεί από εσωτερικά υδρόφοβα αποτελέσματα. Ακόμα, η γέλη μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μη αναμίξιμο διάλυμα που θα μπορούσε να εξάγει οργανικές διαλυμένες ουσίες από υδατικό διάλυμα. Ως εκ τούτου, ο συντελεστής κατανομής μεταξύ του πηκτώματος και του διαλύματος μπορεί να οριστεί ως:

$$P = \frac{m_h}{m_s} \quad 2.6$$

Όπου:

m_h = η γραμμομοριακότητα κατά βάρος της υδρογέλης
(moles ουσίας σε 1 kg ξηρού υδροπήγματος)

m_s = η γραμμομοριακότητα κατά βάρος του διαλύματος
(γραμμομόρια ουσίας σε 1 kg διαλύτη).

Ο συντελεστής κατανομής επηρεάζεται από τη χημική σύνθεση της υδρογέλης και το αγωγίμο πολυμερές που υπάρχει σε ένα νανοςύνθετο (Πίνακας 2.2). Όπως μπορεί να φανεί, παρατηρούνται μεγάλες τιμές (> 1000) των συντελεστών κατανομής για ορισμένα μόρια (π.χ. τρυπτοφάνη) ενώ συγχρόνως η κατάτμηση των άλλων μορίων (π.χ. μεθύλιο πορτοκαλιού) είναι μικρή (<50). Επιπλέον, είναι δυνατόν να απομακρυνθούν εκλεκτικά ορισμένες διαλυμένες ουσίες παρουσία υψηλής συγκέντρωσης των υπολοίπων. Αυτό είναι σημαντικό όταν μια μολυσματική ουσία πρέπει να αφαιρεθεί από ένα θρεπτικό διάλυμα ή τοξικά διαλυμένες ουσίες (αμμωνία, νιτρώδη) θα πρέπει να αφαιρεθούν από το νερό ενός ενυδρείου χωρίς την αφαίρεση των θρεπτικών ουσιών. Αμφότερες οι διεργασίες είναι συναφείς στην υδατοκαλλιέργεια. Επιπλέον, αυτά τα πηκτώματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλεκτική απομάκρυνση τοξικών διαλυμένων ουσιών.

Υδρογέλη	Ριβοφλαβίνη	Πορτοκαλί του μεθυλίου	Προπρανολόλη	Τρυπτοφάνη
PNIPAM/PANI	32	321	96	756
PNIPAM/PNMANI	29	4	302	1002
PNIPAM-co-2% AMPS/PANI	29	793	252	752
PNIPAM-co-2% AMPS/PNMANI	34	18	438	1211

Πίνακας 2.2: Συντελεστές (P) διαφόρων ενώσεων μεταξύ διογκωμένης μήτρας υδρογέλης και νερού σε 20 ° C και pH 7.

Υδρογέλη	Ριβοφλαβίνη	Πορτοκαλί του μεθυλίου	Προπρανολόλη	Τρυπτοφάνη
PNIPAM/PANI	1.12	0.21	0.72	1.12
PNIPAM/PNMANI	0.61	0.32		9.52
PNIPAM-co-2% AMPS/PANI			1.24	0.16
PNIPAM-co-2% AMPS/PNMANI	0.61	0.21	0.02	1.12

Πίνακας 2.3: Συντελεστές διάχυσης ($D \times 10^5 \text{ cm}^2 / \text{s}$) που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια απελευθέρωσης φαρμάκου από υδροπήκτες και νανοσύνθετα στους 20 °C.

2.3.7. Συντελεστής Διάχυσης διαλυμένων ουσιών σε υδροπήκτες

Για να «φορτωθούν» τοξικοί διαλυτές ουσίες από το νερό, όχι μόνο πρέπει να είναι υψηλός ο συντελεστής κατανομής, αλλά και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας θα πρέπει να είναι αρκετά γρήγορος για να αποκατασταθεί η ισορροπία σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα. Εν τη απουσία ηλεκτρικών πεδίων, δεν υπάρχει μετανάστευση. Δεδομένου ότι συναγωγή είναι αδύνατη σε στερεά, η μόνη κινητήρια δύναμη είναι η βαθμίδωση της συγκέντρωσης που δίνει αφορμή για διάχυση. Οι συντελεστές διάχυσης των διαφόρων μορίων σε υδροπήκτες βασισμένων σε νανοσύνθετα εμφανίζουν τιμές αρκετά κοντά με εκείνες στο νερό. Ωστόσο, υπάρχει κάποια επιρροή στην αλληλεπίδραση μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και τη μήτρα (Πίνακας 2.3).

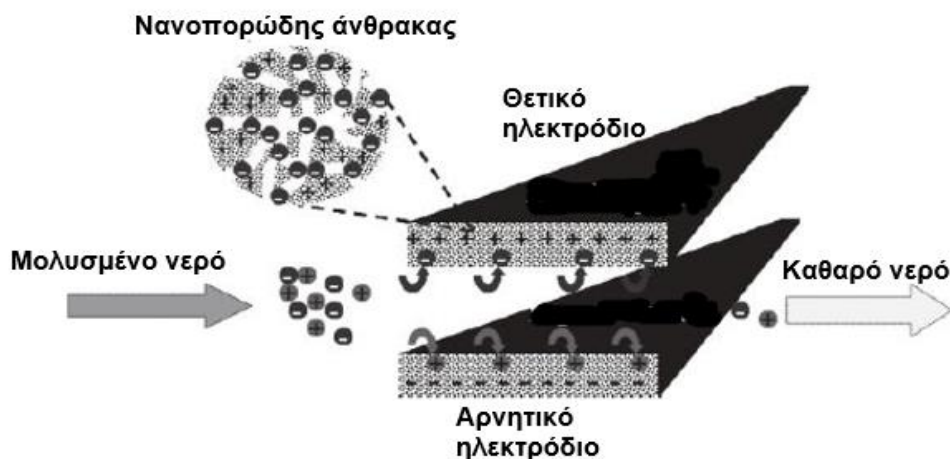
Δυστυχώς, το ίδιο είδος των αλληλεπιδράσεων που αυξάνουν το συντελεστή κατανομής φαίνεται να μειώνουν το συντελεστή διάχυσης.

2.4. ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΥΔΡΟΒΙΑ ΧΡΗΣΗ

Θα γίνει περιγραφή διαφόρων εφαρμογών νανοπορωδών υλικών και νανოსύνθετων σε υδρόβια χρήση.

2.4.1. Αφαίρεση τοξικών ιόντων με EDI

Οργανικές χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται ευρέως σε κλωστοϋφαντουργία και σε βιομηχανίες τροφίμων. Περίπου το 15% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων χάνεται κατά τη διαδικασία βαφής και απελευθερώνεται στον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας και συγκεκριμένα στα λύματα. Η απελευθέρωση των χρωματιστών λυμάτων στο οικοσύστημα είναι μια δραματική πηγή αντιαισθητικής ρύπανση, ευτροφισμού, και διαταραχών στην υδρόβια ζωή. Έχουν αναπτυχθεί διάφορα τεχνολογικά συστήματα για την απομάκρυνση των χρωστικών, όπως προσρόφηση, η βιολογική, η χημική, ή φωτοχημική αποικοδόμηση. Ένας εναλλακτικός τρόπος για την απομάκρυνση των ιόντων από το διάλυμα περιλαμβάνει τη μέθοδο EDI (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Περιγραφή της διαδικασίας ηλεκτροχημικού απιονισμού (EDI) με χρήση νανοπορώδους ηλεκτροδίου άνθρακα

Το ηλεκτρονικό φορτίο που σχετίζεται με την ιοντική προσρόφηση εμφανίζεται ως η λεγόμενη χωρητικότητα διπλού στρώματος. Η ποσότητα του υλικού που προσροφάται στην επιφάνεια ως προς τη χωρητικότητα είναι ευθέως ανάλογη προς το εμβαδόν δραστηκής επιφάνειας:

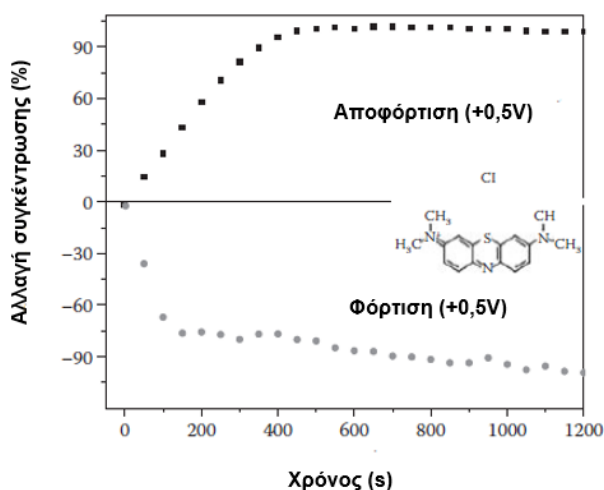
$$\Gamma_{sp} = \frac{C_{sp}}{F} \Delta V S_{sp} \quad 2.7$$

Όπου:

- Γ_{sp} = η ειδική κάλυψη (mol / g)
- C_{sp} = η ειδική χωρητικότητα (F/g)
- F = η σταθερά του Faraday
- ΔV = η μεταβολή του δυναμικού
- S_{sp} = η ειδική επιφάνεια (m² / g)

Η αποδεκτή τιμή C_{sp} για άνθρακα είναι $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Για έναν πορώδη άνθρακα ($S_{sp} = 500 \text{ m}^2 / \text{g}$) και μια αλλαγή της τάσης κατά 1 V , η ποσότητα των ιόντων που υπολογίζεται από την Εξίσωση 2.7 είναι περίπου $1 \text{ mmol}/\text{g}$. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση των χρωστικών στο νερό είναι πολύ χαμηλή ($<0,1 \text{ mmol}/\text{l}$), 1 g του άνθρακα θα μπορούσε να απολυμάνει 10 λίτρα νερού. Ένα πλεονέκτημα αυτού του είδους απιονισμού επί απλής προσρόφησης είναι το γεγονός ότι η απομάκρυνση ηλεκτρικού φορτίου οδηγεί στην απελευθέρωση των ιόντων. Ως εκ τούτου, το ηλεκτρόδιο του άνθρακα θα μπορούσε να χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού. Το καθαρό νερό θα ξεπλυθεί και θα αντικατασταθεί από διάλυμα αποβλήτων, όπου απελευθερώνονται οι ρύποι. Με αυτόν τον τρόπο, ο άνθρακας επαναχρησιμοποιείται χωρίς την ανάγκη για αναγέννηση.

Το Σχήμα 2.19 δείχνει την εισαγωγή (σε 0.0V έναντι SCE) και την απελευθέρωση (σε $0,5 \text{ V}$) του κυανού του μεθυλενίου χρωστικής. Το κατιόν (βλέπε χημικό τύπο μέσα στο γράφημα) εισάγεται σε $0,0\text{V}$ και απελευθερώνεται σε $0,5 \text{ V}$. Η συγκέντρωση της χρωστικής μετρήθηκε *in situ* με φασματοφωτομετρία στα 430 nm .

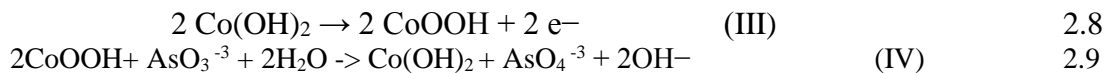


Εικόνα 2.19: Προφίλ της χρονικής συγκέντρωσης του μπλε του μεθυλενίου (παρακολουθείται από φασματομετρικό στα 430 nm) κατά τη διάρκεια της φόρτωσης (0.0 V έναντι του SCE) και εκφόρτισης (0.9 V έναντι του SCE) της χρωστικής ουσίας σε πορώδη άνθρακα (NPC-OTAB).

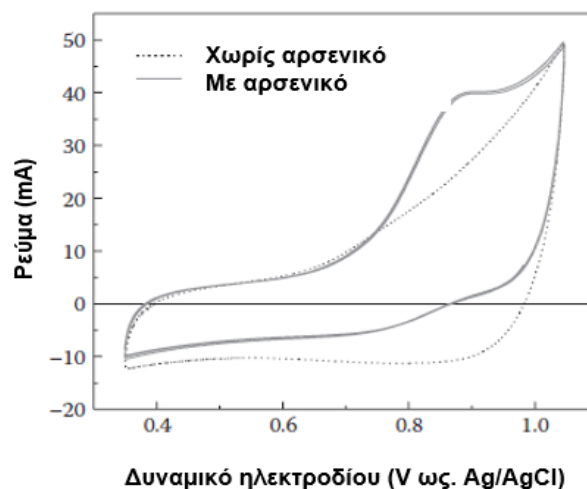
2.4.2. Ηλεκτροαναλυτική ανίχνευση ιόντων αρσενικού με νανოსύνθετα

Μεταλλικά οξειδία οξειδοαναγωγής χρησιμοποιούνται ευρέως σε ηλεκτροκατάλυση. Ως εκ τούτου, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε Ηλεκτροχημεία των τοξικών ιόντων. Νανοδομημένα οξειδία του κοβαλτίου θα μπορούσαν εύκολα να εναποτεθούν σε επίπεδα ηλεκτροχημικά ηλεκτρόδια GC. Αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του υπεροξειδίου του υδρογόνου και ιόντων αρσενικού. Ένα σημαντικό μολυσματικό με φυσική παρουσία στο νερό ως ιοντικά είδος είναι το αρσενικό HPC (1PSC), τροποποιημένο με *in situ* παραγόμενα νανοδομημένα οξειδία του κοβαλτίου, χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση ιόντων αρσενικού σε ουδέτερο διάλυμα (Σχήμα 2.20). Το κυκλικό βολταμόγραμμα (CV) μετρήθηκε παρουσία του. Η πλήρης γραμμή δεικνύει μια σαφή κορυφή οξείδωσης που δεν είναι παρόν στο CV. Καθώς τα ιόντα (διακεκομμένη γραμμή) οφείλεται στην απουσία των

ιόντων Αρσενικού. Η κορυφή είναι πιθανό να οφείλεται στην οξείδωση του As (III) σε As (V), που καταλύεται από το οξείδιο του κοβαλτίου:



Είναι πιθανό ότι η αντίδραση IV λαμβάνει χώρα με το ανιόν προσροφημένο στην επιφάνεια νανοσωματιδίων. Τα μικρά (<20 nm) νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου έχουν μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας, όπου μπορεί να συμβεί τέτοια προσρόφηση. Όπως μπορεί να φανεί, τα χαμηλά επίπεδα (<200 ppm) του αρσενικού μπορούν εύκολα να ανιχνευθούν με τη χρήση CV σε τροποποιημένο 2PSC. Οξείδια του σιδήρου μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση του αρσενικού.



Εικόνα 2.20: Κυκλική βολταμετρία ενός πορώδους ηλεκτροδίου άνθρακα (2PSC) τροποποιημένο με CoOX νανοσωματίδια απουσία (διακεκομμένη γραμμή) και παρουσία (πλήρης γραμμή) ιόντων AsO_3^{-3} (187,5 ppm). Ηλεκτρολύτης = 0.1 M φωσφορικό ρυθμιστικό (pH = 7). Ποσοστό σάρωσης = 5 mV / s.

2.4.3. Ηλεκτροχημική Αποτέφρωση Υδατοδιαλυτών Οργανικών Ενώσεων

Οργανικές ενώσεις μπορούν να απορριφθούν από την οξείδωση με αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες (καύση). Ωστόσο, μολυσματικές ουσίες παρούσες σε χαμηλή συγκέντρωση στο νερό πρέπει να συγκεντρωθούν ή να αφαιρεθούν από το νερό πριν από την αποτέφρωση. Η Ηλεκτροχημική οξείδωση είναι σε θέση να οξειδώσει οργανικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε νερό, με την προϋπόθεση ότι κάποια ποσότητα αλάτων είναι παρούσα για να δώσει αρκετή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

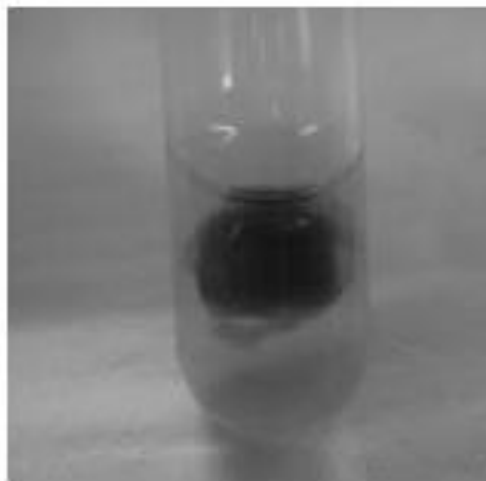
Αυτή είναι συνήθως η περίπτωση με τα λύματα. Ένας από τους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες για ηλεκτρο-οξείδωση οργανικών είναι η πλατίνα (Pt), η οποία είναι σε θέση να σπάσει το δεσμό O-H, στις περισσότερες οργανικές ενώσεις. Το καθαρό μέταλλο είναι αρκετά ακριβό στοιχείο που δυσκολεύει τη χρήση του σε καθαρή μορφή. Επιπροσθέτως, η ηλεκτροχημική κατάλυση εξαρτάται άμεσα από το ενεργό εμβαδόν επιφάνειας του καταλύτη. Τα Pt νανοσωματίδια έχουν μεγάλα εμβαδά επιφάνειας, επιτρέποντας τη χρήση μικρών ποσοτήτων μετάλλου. Ωστόσο, η χρήση σε ηλεκτρόδια απαιτεί την υποστήριξη επί ενός αγωγικού υλικού.

Οι νανοπορώδεις άνθρακες έχουν την τόσο μεγάλη επιθυμητή επιφάνεια και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ως εκ τούτου, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη στήριξη των νανοσωματιδίων και να άγουν το ρεύμα οξείδωσης. Ωστόσο, το Pt δηλητηριάζεται από είδη που υπάρχουν στο διάλυμα ή παράγονται κατά την οξείδωση, όπως το CO. Η προσθήκη άλλων μετάλλων (π.χ., Ru) επιτρέπει την οξείδωση των δηλητηρίων στις επιφάνειες Pt, διατηρώντας την δραστηριότητα ηλεκτροκαταλύτη. Το πρόσθετο μέταλλο μπορεί να εναποτεθεί μαζί με Pt εάν ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων γίνεται *in situ* με χημική αναγωγή.

2.4.4. Απορρόφηση μολυσματικών συστατικών του νερού σε υδροπήκτες και νανوسύνθετα

Έχει δειχθεί ότι ο συντελεστής κατανομής των διαφόρων διαλυμένων ουσιών εξαρτάται από τη χημική δομή της μονομερούς μονάδας υδρογέλης, τη χημική δομή της διαλυμένης ουσίας, και την παρουσία ενός φορτωμένου αγώγιμου πολυμερούς. Οι πολυμερείς αλυσίδες είναι πιο υδρόφοβες από το νερό γειμίζοντας τους πόρους ή το εξωτερικό διάλυμα.

Ως εκ τούτου, οργανικοί ρυπαντές θα στεγανοποιηθούν κατά προτίμηση μέσα σε υδροπήκτες. Τέτοιες ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν με κέρδος για την απομάκρυνση τοξικών οργανικών παρουσία άλλων διαλυμένων ουσιών. Στην Εικόνα 2.21 παρουσιάζεται πως μια χρωστική (μαύρο εριόχρωμα T) κατά προτίμηση απορροφάται από υδατικό διάλυμα. Το κύριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των ρύπων βαφές από τα λύματα.



Εικόνα 2.21: Φωτογραφία μιας υδρογέλης PNIPAM βυθισμένη σε ένα αραιό διάλυμα χρωστικής (μαύρο εριόχρωμα T). Σημειώστε τον υψηλότερο χρωματισμό του πηγματος σε σύγκριση με το περιβάλλον διάλυμα, λόγω της διχοτόμησης της βαφής μέσα στο πήκτωμα.

2.4.5. Προσρόφηση Νανოსωματιδίων σε Υδροπήκτες

Τα οξείδια των μετάλλων προσροφούν εύκολα ανιόντα αρσενικού. Κατά συνέπεια, έχουν εκτενώς χρησιμοποιηθεί μαγνητικά νανοςωματίδια για την προσρόφηση του

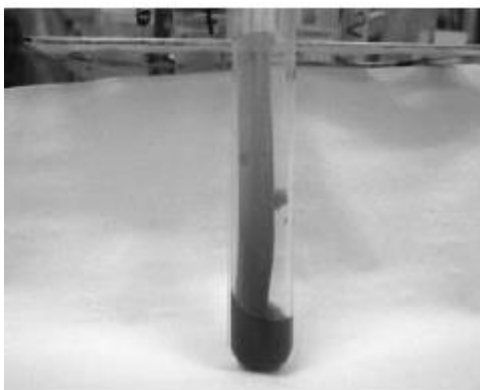
αρσενικού από μολυσμένο πόσιμο νερό. Τα νανοσωματίδια με ιόντα αρσενικού προσροφημένα στην επιφάνεια μπορούν να διαχωριστούν με μαγνητικά μέσα. Ωστόσο, υπάρχει ο κίνδυνος διαρροής νανοσωματιδίων μέσα στο πόσιμο νερό. Είναι δυνατή η σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) (MagNP) με χημική μέθοδο. Αυτά τα νανοσωματίδια θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση και / ή την απομάκρυνση των ιόντων αρσενίτη από το νερό. Έχουμε «φορτώσει» νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4) σε μακροπορώδεις υδρογέλες. Ολόκληρη η υδρογέλη μπορεί να χειραγωγηθεί από ένα μαγνήτη, και τα ιόντα αρσενικού μπορούν να απορροφηθούν από το διάλυμα, χωρίς τον κίνδυνο διαρροής νανοσωματιδίων.

2.4.6. Απορρόφηση τοξικών μεταλλικών ιόντων σε υδροπήκτες

Τα μεταλλικά ιόντα μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς. Ενώ η επιφανειακή προσρόφηση σε πορώδη στερεά είναι μια εξαιρετικά αποτελεσματική μέθοδος για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από το νερό, η ποσότητα που απομακρύνονται ανά μονάδα βάρους είναι σχετικά χαμηλή. Η εκχύλιση υγρού/υγρού σε μη αναμίξιμους με ύδωρ οργανικούς διαλύτες είναι πιο αποτελεσματική λόγω της χρήσης της απορρόφησης αντί της επιφανειακής προσρόφησης. Ωστόσο, είναι πιθανό να μολύνουν το νερό με τον οργανικό διαλύτη. Υδρόφοβες οργανικές χημικοί παράγοντες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να συμπλέκονται με τα υδρόφιλα ιόντα και την προώθηση της μεταφοράς τους στο υδρόφοβο οργανικό διαλύτη.

Η τοποθέτηση χηλικών ομάδων στο εσωτερικό της πολυμερούς μήτρας θα παράγει το ίδιο αποτέλεσμα. Ένας τρόπος για την ενσωμάτωση των χημικών ομάδων σε πολυμερή είναι ο συμπολυμερισμός. Ωστόσο, απαιτεί πολύπλοκη σύνθεση νέων πολυμερών. Επί τη βάση των υδρόφοβων ιδιοτήτων των πολυμερικών υδρογελών, πιστεύουμε ότι οι οργανικούς παράγοντες χηλίωσης θα πρέπει να είναι σε θέση να εντοπίζουν περίπλοκα σύμπλοκα ιόντα μετάλλου και να προωθούν την απορρόφηση τους σε στερεά υδροπηκτώματα.

Η Εικόνα 2.22 δείχνει υδρογέλη PNIPAM φορτωμένη με φαινανθρολίνη (phen) και στη συνέχεια βύθισμα σε διάλυμα σιδήρου (II). Όπως μπορεί να φανεί, το πήκτωμα χρωματίζεται από τον σχηματισμό του περίπλοκου σύμπλοκου $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ εντός της γέλης. Το μεταλλικό ιόν μπορεί να απελευθερωθεί μέσα σε ένα διάλυμα των αποβλήτων με πρωτονίωση της χηλικής φαινανθρολίνης σε ένα pH αρκετά κάτω από το pKa (pKa = 4,8). Ωστόσο, αριθμητική αξιολόγηση του συντελεστή κατανομής (Πίνακας 2.4) δείχνει ότι η υδρογέλη διατηρεί λιγότερο από το σύμπλεγμα από ότι ο ελεύθερος χηλικός παράγοντας.



Εικόνα 2.22: Φωτογραφία μιας υδρογέλης PNIPAM φορτωμένη με το χηλικό παράγοντα φαινανθρολίνης που βυθίζεται σε ένα αραιό διάλυμα του Fe^{2+} (1 mM)

Χημική Ένωση	Συντελ. Κατανομής
1,10-φαινανθρολίνη (phen)	59,3
Fe(phen) ₃ ²⁺	35,7 ^a

Πίνακας 2.4: Συντελεστής κατανομής της χηλικής ένωσης και του σύμπλοκου του με Fe²⁺

ΣΗΜΕΙΩΣΗ : ^aΥπολογιζόμενη ανά μόριο φαινανθρολίνης

Φαίνεται ότι η υδρόφιλη επίδραση του κατιόντος Fe²⁺ επηρεάζει το συντελεστή κατανομής. Ένας πιθανός τρόπος για να αυξηθεί ο συντελεστής κατανομής για το σύμπλοκο ιόν συνεπάγεται την ενσωμάτωση των αρνητικά φορτισμένων ομάδων (π.χ. -SO³⁻) μέσα στην υδρογέλη, ώστε να εισαχθούν αλληλεπιδράσεις Coulomb, οι οποίες απουσιάζουν από το χηλικό παράγοντα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί εύκολα με συμπολυμερισμό NIPAM με AMPS.

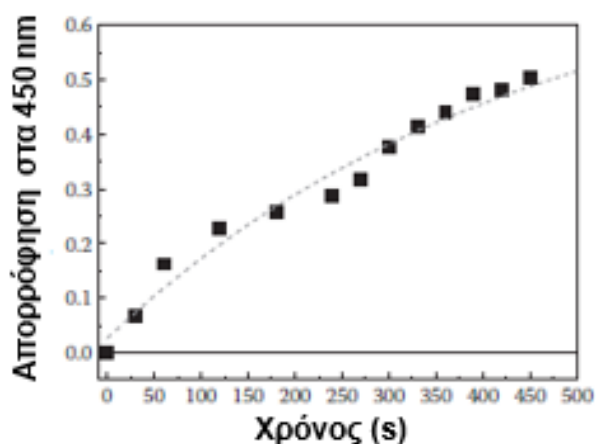
2.4.7. Χρήση στην Παρακράτηση φαρμάκων από Υδροπηκτές

Η σύγχρονη υδατοκαλλιέργεια χρησιμοποιεί διαφορετικά φαρμακευτικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένου αναισθητικών και χημειοθεραπευτικών παραγόντων. Ο προτιμώμενος τρόπος για την απελευθέρωση φαρμάκων στην υδατοκαλλιέργεια οργανισμών είναι ο στοματικός ή η δερματική πρόσληψη επειδή οι άλλοι τρόποι, όπως μέσω ένεσης ή η τοπική εφαρμογή, δεν είναι πρακτικές. Ωστόσο, το φάρμακο πρέπει να φροντίσει να επιβιώσουν τα ένζυμα στο έντερο και / ή και να παραδίδονται μέσω μεμβρανών.

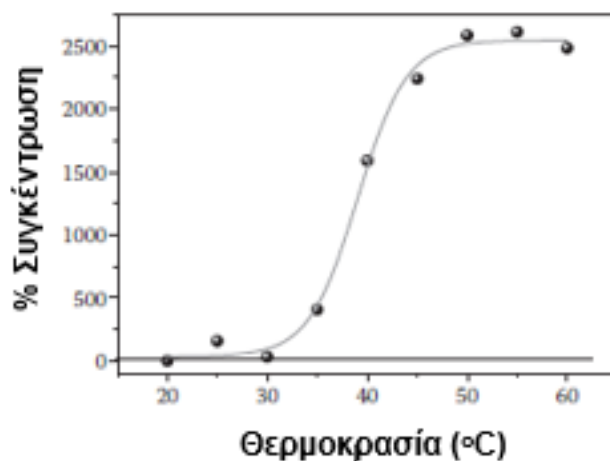
Επιπλέον, στοχευόμενοι νανοδιανομείς συμβάλλουν στην αποφυγή διαρροής φαρμάκων στο περιβάλλον. Τα νανοπορώδη υλικά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη χορήγηση φαρμάκων σε νερό. Ένα υδατοδιαλυτό φάρμακο απορροφημένο μέσα σε ένα πολυμερές υδρογέλης ή προσροφημένο επί της επιφανείας ενός νανοπορώδους του άνθρακα απελευθερώνεται μέσα στο διάλυμα με διάχυση. Ενώ ο ρυθμός συγκέντρωσης της απελευθέρωσης είναι χρήσιμος για τη διατήρηση σταθερού ρυθμού φαρμάκου στους οργανισμούς ανά χρονική στιγμή, υπάρχουν εναλλακτικοί μηχανισμοί παράδοσης, όπως η θερμοκρασία, ή η ελεγχόμενη απελευθέρωση του pH. Το Σχήμα 2.23 δείχνει το προφίλ συγκέντρωσης-χρόνου μιας χρωστικής Ru(bpy)₃²⁺ που απελευθερώνεται από μία υδρογέλη PNIPAM εντός του περιβάλλοντος διαλύματος.

Ενώ η στιγμιαία απελευθέρωση ενός φαρμάκου επιτρέπει σε κάποιον να διατηρήσει ένα σχεδόν σταθερό επίπεδο της ουσίας στο νερό, αντιθέτως με την ξαφνική διάλυση ενός στερεού ή υγρού δείγματος, περιλαμβάνει μια πιο ενδιαφέρουσα προσέγγιση για τον έλεγχο του εκλυόμενου φαρμάκου χρησιμοποιώντας εξωτερικές αντιδράσεις. Το Σχήμα 2.24 δείχνει την μεταβολή της συγκέντρωσης ενός χρωστικού ανιχνευτή σε νερό, λόγω της κατάρρευσης του όγκου του θερμοευαίσθητου υδροπήκτη που οφείλεται σε αλλαγή της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία μετάπτωσης (T_{tr}) μπορεί να μεταβληθεί με την εισαγωγή υδρόφιλων (π.χ., -SO³⁻, αυξημένα T_{tr}) ή υδρόφοβα (π.χ. -CH(CH₃)₂, μειωμένη T_{tr}) ομάδων στις αλυσίδες του πολυμερούς. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία απελευθέρωσης μπορεί να προσαρμοστεί σε κάποια θερμοκρασία σχετική με το υδάτινο οργανισμό (π.χ., ψάρια).

Δεδομένου ότι αποδείχθηκε ότι είναι δυνατόν να κατασκευαστούν μικροσωματίδια υδρογέλης, το υλικό διανομής θα μπορούσε να αναμιχθεί με την τροφή για λαμβάνεται από οργανισμούς υδατοκαλλιέργειας.



Εικόνα 2.23: Κινητικές απελευθέρωσης ενός έγχρωμου ανόργανου συμπλόκου $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ από μία υδρογέλη PNIPAM.



Εικόνα 2.24: Μεταβολή της συγκέντρωσης ενός χρωστικού ανιχνευτή (Direct Red 75) στο περιβάλλον διάλυμα από ένα θερμοευαίσθητο PNIPAM υδροπήκτη.

2.5. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΓΙΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΒΙΑΣ ΝΑΝΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ.

Βάσει των πορωδών υλικών και των νανοσωματιδίων που έχουν ήδη αναπτυχθεί, είναι δυνατόν να σχεδιασθούν μελλοντικές ενέργειες για την περαιτέρω ανάπτυξη της υδρόβιας νανοτεχνολογίας.

2.5.1. Ευθεία όσμωση με χρήση νανოსύνθετων που βασίζονται σε Υδροπήκτες.

Η ευθεία όσμωση είναι μια τεχνική για τον καθαρισμό του νερού που χρησιμοποιεί μία ημιπερατή μεμβράνη για την επίτευξη του διαχωρισμού του νερού από διαλυμένες ουσίες. Η κινητήρια δύναμη για αυτόν τον διαχωρισμό είναι μια διαβάθμιση της οσμωτικής

πίεσης που προκαλεί μια καθαρή ροή του νερού μέσα από μια ημιδιαπερατή μεμβράνη στο διάλυμα και έτσι διαχωρίζεται αποτελεσματικά το νερό στην τροφοδοσία από τις διαλυμένες ουσίες του. Παρόλο που μια υψηλή συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας θα παράγει τέτοια οσμωτική βαθμίδα, η οσμωτική διαλυμένη ουσία παραμένει στο τελικό διάλυμα.

Μια εναλλακτική λύση είναι να χρησιμοποιηθεί ένα εξαιρετικά υδρόφιλο στερεό (π.χ. υδρογέλη) να δημιουργήσει την βαθμίδα και να διατηρήσει το νερό καθαρό. Στη συνέχεια, το νερό μπορεί να εξάγεται από τον ζελατινοειδή πήκτη χρησιμοποιώντας πίεση, θερμοκρασία ή άλλα ερεθίσματα. Η μεγάλη ικανότητα διόγκωσης των νανοσύνθετων με βάση τα πηκτώματα πολυακρυλαμιδίου και τα αγωγή πολυμερή τα καθιστά ιδανικούς υποψηφίους για τα εμπρός όσμωση. Επιπλέον, το νερό μπορεί να καθαρίζεται με την ενεργοποίηση της κατάρρευσης του πήκτη χρησιμοποιώντας μικροκύματα. Μηχανικά σταθερές υδρογέλες με μεγάλο βαθμό διόγκωσης, θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμες για το σκοπό αυτό.

2.5.2. Απελευθέρωση φαρμάκων από νανοσωματίδια υδροπηκτών

Τα νανοσωματίδια υδρογέλης, σαν μονολιθικά στερεά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μεταφέρουν και να απελευθερώνουν φάρμακα για οργανισμούς υδατοκαλλιέργειας. Ενώ αυτή η προσέγγιση θα εξασφαλίσει την εσωτερικοποίηση της φαρμακευτικής ουσίας εντός των οργανισμών, αυξάνεται η πιθανότητα διαρροής των νανοσωματιδίων που θα μπορούσαν να βλάψουν το περιβάλλον καθώς είναι φορτωμένο με φάρμακα. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να επινοηθούν μερικοί τρόποι των μέσων της υδατοκαλλιέργειας για τον έλεγχο της μεταφοράς των νανοσωματιδίων. Ένας τρόπος περιλαμβάνει τη φόρτωση μεγαλύτερων (> 100 nm) νανοσωματιδίων υδρογέλης με μικρά (<10 nm) νανοσωματίδια μαγνητική. Με αυτόν τον τρόπο, η γέλη μπορεί να χειριστεί με ένα μαγνήτη, αποφεύγοντας την απελευθέρωση των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον.

2.5.3. Εκχύλιση στερεάς φάσης για ανάλυση πρόσμειξης.

Οι ρυπογόνες ουσίες στο πόσιμο νερό είναι συνήθως παρούσες σε χαμηλή συγκέντρωση. Ως εκ τούτου, για να αναλυθούν πραγματικά δείγματα επιτυχώς, διεργασίες προσυγκέντρωσης είναι απαραίτητες. Η εκχύλιση στερεάς φάσης είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση οργανικών στο νερό, χρησιμοποιώντας πορώδη υδρόφοβα στερεά. Οι νανοπορώδεις υδρογέλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση λιγότερο υδρόφοβων οργανικών από το νερό. Επιπλέον, οι υδρογέλες φορτωμένες με χηλικούς παράγοντες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλεκτική εξαγωγή μετάλλων από νερό για περαιτέρω ανάλυση. Τέλος, νανοπορώδεις επιφάνειες άνθρακα μπορούν να τροποποιηθούν με λειτουργικές ομάδες που προωθούν την χημιορρόφηση των ειδικών αναλυτών.

2.5.4. Ανίχνευση επιβλαβών πλωτών μικροοργανισμών μέσω της ταχείας ανίχνευσης του DNA

Το νερό αποτελεί πηγή επιβλαβών παθογόνων μικροοργανισμών που επηρεάζουν τον άνθρωπο και τους υδρόβιους οργανισμούς. Ωστόσο, μόνο ορισμένα στελέχη βακτηριδίων

είναι πραγματικά επιβλαβή. Οι κλασικές μέθοδοι ανίχνευσης, που αφορούν τη σπορά και την καλλιέργεια σε θρεπτικά μέσα ενημέρωσης, είναι αρκετά αργές. Μία εναλλακτική λύση περιλαμβάνει την ανίχνευση των βραχέων θραυσμάτων DNA που υπάρχουν μόνο σε επικίνδυνους οργανισμούς. Επίσης παρουσιάστηκε ότι τα πορώδη ηλεκτρόδια που κατασκευάζονται από νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων κολλημένα με Nafion θα μπορούσαν να βελτιώσουν την ευαισθησία των αισθητήρων μέσω της αύξησης της ωφέλιμης επιφάνειας. Τα ηλεκτρόδια HPC (π.χ. HPC-f ή 2SPC) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλατφόρμες για αισθητήρες DNA, επιτρέποντας υψηλή ευαισθησία (λόγω της μεγάλης επιφάνειας) και εύκολη πρόσβαση του ODN (λόγω της παρουσίας μακροπόρων).

2.6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Νανοπορώδης άνθρακας μπορούν να συντεθεί με πυρόλυση νανοπορώδους ρητίνης. Η ρητίνη μπορεί να γίνει από πηκτώματα RF των οποίων η φυσική ιδιότητα πορώδους διατηρείται κατά τη διάρκεια της ξήρανσης με σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων γέλης χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικά κατιονικά μικκύλια (π.χ. CTAB) ή κατιονικούς πολυηλεκτρολύτες (π.χ. PDAMAC). Οι ίνες κυτταρίνης μεγέθους μικροκλίμακας, επίσης, φαίνεται να είναι σε θέση να σταθεροποιήσουν τα νανοσωματίδια, παράγοντας άνθρακα που έχει τόσο μακροπόρους (από τον χώρο μεταξύ των ιών), και νανοπόρους (από την σταθεροποιημένη δομή νανοσωματιδίων). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι λαμβάνεται μια ιεραρχική μορφή άνθρακα.

Χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια διοξειδίου του πυρίτιο ως σκληρές μήτρες για τη ρητίνη, είναι δυνατόν να ληφθούν τα υλικά άνθρακα που έχουν κυρίως ένα ή δύο μεγέθη πόρων. Τα δύο μεγέθη πόρου παράγονται όταν το σκληρό εκμαγείο απομακρύνεται μετά την πυρόλυση, επειδή η συστολή του στερεού κατά τη διάρκεια της απανθράκωσης (λόγω της απώλειας ατόμων H και O από τη ρητίνη) γύρω από τα σκληρά νανοσωματίδια δημιουργεί μικρορωγμές στο υλικό. Από την άλλη πλευρά, εάν το διοξείδιο του πυριτίου έχει αφαιρεθεί πριν την πυρόλυση, λαμβάνεται μόνο ένα κύριο μέγεθος πόρου που σχετίζεται με το μέγεθος των νανοσωματιδίων διοξειδίου του πυριτίου.

Οι άνθρακες μπορούν να ενεργοποιηθούν με χημικό ή ηλεκτροχημικό σχηματισμό μετάλλων νανοσωματιδίων (π.χ. Pt-Ru) οξειδίου του μετάλλου (π.χ. COOX) εντός των πόρων. Νανοπορώδεις υδρογέλες μπορούν να ληφθούν με βινυλικό πολυμερισμό ακρυλαμιδίων σε διάλυμα, χρησιμοποιώντας διλειτουργικά ακρυλαμίδια ως παράγοντες διασταύρωσης. Οι υδρόφοβες/υδρόφιλες ιδιότητες της μήτρας πολυμερούς μπορεί να ρυθμιστούν με ενσωμάτωση υδρόφοβων (π.χ. ισοπροπύλιο) ή υδρόφιλων (π.χ. σουλφονικό) ομάδων στις αλυσίδες πολυμερούς με συμπολυμερισμό.

Τα πηκτώματα μπορούν να παράγονται ως χύμα μονόλιθοι, μικροσωματίδια (με πολυμερισμό μέσα σε ένα υδατικό μινιγαλάκτωμα ελαίου), λεπτές μεμβράνες (με εμβολιασμό των αλυσίδων πολυμερούς σε μία επιφάνεια), ή νανοσωματίδια (ελέγχοντας την πυρήνωση και ανάπτυξη των συσσωματωμάτων πηκτής). Επιπλέον, μακροπορώδεις υδρογέλες μπορούν να παραχθούν μέσω του πολυμερισμού με κρυστάλλους πάγου (cryogelation) ή πορογόνα (π.χ. φυσαλίδες αερίου). Υδροπηκτές με μικρά στερεά τοιχώματα (π.χ. νανοσωματίδια ή μακροπορώδη στερεά) θα πρέπει να παρουσιάζουν ταχεία μεταφορά μάζας, επειδή ο χρόνος διάχυσης εξαρτάται από το τετράγωνο του μήκους της διαδρομής διάχυσης.

Οι υδρογέλες μπορούν να τροποποιηθούν με διάφορες μεθόδους. Η υδρόφοβη φύση του πολυμερούς τμήματος των υδρογελών επιτρέπει τη διατήρηση συγκεκριμένων οργανικών χηλικών παραγόντων. Επιπλέον, αγωγιμα πολυμερή μπορούν να πολυμερισθούν εντός των

νανοπόρων των υδρογελών. Με τον τρόπο αυτό, οι ιδιότητες κατάτμησης των υδρογελών μεταβάλλονται επειδή η ποσότητα νερού στο εσωτερικό της γέλης γεμίζεται με το αγωγίμο πολυμερές, το οποίο είναι σχετικά υδρόφοβο.

Επιπλέον, μακροπορώδεις υδρογέλες μπορούν να τροποποιηθούν με προσρόφηση (για την μακροπορώδη επιφάνεια) των νανοσωματιδίων, η οποία είναι κατασκευασμένη από αγωγίμο πολυμερή ή μεταλλικά οξειδία. Με αυτόν τον τρόπο, οι μαγνητικοί ή αγωγιμοί πηκτές παράγονται. Οι ιδιότητες που έχουν σημασία για τις εφαρμογές καταγράφονται. Το πορώδες (>10 nm) ανθράκων μετράται απευθείας χρησιμοποιώντας FIB νανοτομογραφία. Η θερμοδυναμική και η κινητική φόρτισης της διπλής στρώσης μελετάται χρησιμοποιώντας CV και EIS. Η μεταφορά ιόντων μέσα στους πόρους εκτιμάται με τη χρήση τεχνικών PBD. Με αυτόν τον τρόπο ανιχνεύεται, γρήγορη (ασυνεχής) και αργή (συνεχής) μεταφορά ιόντων σε ηλεκτρόδια άνθρακα. Έχει αποδειχθεί ότι ο πορώδης άνθρακα δείχνει αργή μεταφορά ιόντων, ενώ το HPC δείχνει γρήγορη μεταφορά. Το κλάσμα της διαλυμένης ουσίας και η διάχυση μέσα υδρογέλες φαίνεται ότι επηρεάζεται έντονα από την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων και την πολυμερή μήτρα.

Αναπτύχθηκαν διαφορετικές εφαρμογές των υλικών:

- Η αφαίρεση των προσμείξεων ιόντων (π.χ. χρώμα μπλε του μεθυλενίου) επιτυγχάνεται με την τεχνική EDI, εφαρμόζοντας δυναμικό στα πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα.
- Τα ιόντα αρσενικού μετρώνται ηλεκτροανλυτικά με τη χρήση νανოსύνθετων απόοξειδιο του κοβαλτίου ή νανοσωματίδια μαγνητίτη που συντίθεται μέσα σε HPC.
- Οι υδατο-διαλυτές οργανικές ενώσεις απομακρύνονται από την πλήρη ηλεκτροχημική οξείδωση σε ηλεκτρόδια νανοςύνθετων από HPC τροποποιημένο με Pt / Ru νανοσωματίδια.
- Η απομάκρυνση των οργανικών διαλυτών μολυντών επιτυγχάνεται με απορρόφηση σε υδρογέλες και υδρογέλη βασισμένες σε νανοςύνθετα με βάση την υδρόφοβη φύση των αλυσίδων του πολυμερούς, ενισχυμένα από υδατικά ενισχυμένα αγωγίμο πολυμερή.
- Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe_3O_4) φαίνεται να απορροφούνται μέσα σε μακροπορώδεις υδρογέλες, αποφεύγοντας τη διαρροή τους στο περιβάλλον. Τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από το νερό με την ειδική χημειορρόφηση.
- Ιόντα τοξικού μετάλλου μπορούν να απορροφηθούν ειδικά σε υδρογέλες που έχουν ενεργοποιηθεί με υδρόφοβα και που διατηρούν χηλικούς παράγοντες.
- Τα μοντέλα φαρμάκων που πρέπει να παραδοθούν σε οργανισμούς της υδατοκαλλιέργειας απελευθερώνονται αυθόρμητα ή με θερμική ενεργοποίηση.

Σκιαγραφήθηκαν μελλοντικές χρήσεις των αναπτυγμένων υλικών σε υδρόβιες εφαρμογές. Μεταξύ αυτών είναι η ευθεία όσμωση με χρήση νανοςύνθετων με βάση τις υδρογέλες, τα φάρμακα απελευθέρωσης από τα νανοσωματίδια υδρογέλης, η εκχύλιση στερεάς φάσης για πρόσμειξη-ανάλυση και ανίχνευση των πλωτών επιβλαβών μικροοργανισμών μέσω της γρήγορης ανίχνευσης του DNA.

Γλωσσάριο

- 1PSC:** ιεραρχικός πορώδης άνθρακα με τη χρήση προτύπου νανοσωματιδίων πυριτίου που αφαιρείται μετά από σκλήρυνση της ρητίνης αλλά πριν από την πυρόλυση
- 2PSC:** ιεραρχικός πορώδης άνθρακα με τη χρήση προτύπου νανοσωματιδίων πυριτίου που απομακρύνθηκε μετά από πυρόλυση
- Ag / AgCl:** ηλεκτρόδιο αναφοράς ($E_R = 0.195V$ έναντι RHE)
- AMPS:** 2-acrylamidopropanesulfonic οξύ; PAMPs μονομερές
- CTAB:** χλωριούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο
- CV:** κυκλική βολταμετρία; ηλεκτροχημική τεχνική όπου το δυναμικό του ηλεκτροδίου σαρώνεται σε ένα σταθερό ρυθμό και μετριέται το ρεύμα
- DNA:** δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ
- EDI:** ηλεκτροχημική απιονισμού; μέθοδος για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ιόντων από το διάλυμα με φόρτιση του διπλού στρώματος του πορώδους των ηλεκτροδίων εντός του ιοντικού διαλύματος
- EIS:** ηλεκτροχημική φασματοσκοπία; ηλεκτροχημική τεχνική για τη μέτρηση αντίστασης
- FE-SEM:** εστιασμένη δέσμη ιόντων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης; μια τεχνική τομογραφίας για μελέτη νανοπορώδων στερεών
- HPC-f:** ιεραρχικός πορώδης άνθρακας που παράγεται από την απορρόφηση των προδρόμων σε μια βάση κυτταρίνης ινών υφάσματος
- IUPAC:** Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας
- Μακροπόροι:** κατά IUPAC, οι πόροι με διάμετρο > 50 nm
- Μεσοπόροι:** κατά IUPAC, πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 και 50 nm
- Μικροπόροι:** κατά IUPAC, οι πόροι με διάμετρο < 2 nm
- NIPAM:** N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο; PNIPAM μονομερές
- NpC-CTAB:** νανοπορώδη άνθρακα που παράγονται με απανθράκωση ρητίνης ρεσορκινόλης / φορμαλδεΐδης που συντίθεται παρουσία CTAB
- NpC-PDAMAC:** νανοπορώδη άνθρακα που παράγονται με απανθράκωση ρητίνης ρεσορκινόλης / φορμαλδεΐδης που συντίθεται παρουσία PDAMAC
- ODN:** ολιγονουκλεοτίδιο; σύντομο κομμάτι του DNA που μεταφέρει γενετικό μοτίβο
- ΡΑΑ:** πολυακρυλικό οξύ υδρόφιλο πολυμερές που φέρει $-COOH$ ομάδες
- ΡΑAm:** πολυακρυλαμίδιο; υδρόφιλο πολυμερές
- PAMPS:** πολυ (2-acrylamidopropanesulfonic οξύ); Πολυακρυλαμίδιο που φέρει ομάδες σουλφονικού οξέος
- PANI:** Πολυανιλίνες; αγωγίμο πολυμερές σχετικά υδρόφιλο και ευαίσθητο pH
- PBD:** ανιχνευτής απόκλισης της δέσμης; οπτική τεχνική όπου μία δέσμη λέιζερ λάμπει παράλληλα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μετράται η απόκλιση, η οποία σχετίζεται με στιγμιαία βαθμίδες συγκέντρωσης
- PDAMAC:** πολυ (χλωρίδιο του διαλλυλοδιμεθυλαμμώνιου)
- pKa:** ίσο $-\log(K_a)$, όπου K_a είναι η σταθερά οξέος που μετρά την ισχύ οξέος ενός μορίου ή λειτουργικής ομάδας
- PNIPAM:** πολυ (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο); θερμοευαίσθητο πολυμερές
- PNMANI:** πολυ (N-μεθυλανιλίνη); αγωγίμο πολυμερές, σχετικώς υδρόφοβο
- PPy:** πολυπυρρόλιο; υδρόφοβο πολυμερές αγωγίμο, pH δύσκολο να μεταβληθεί
- RF:** ρεσορκινόλη-φορμαλδεΐδη διασυνδεδεμένη ρητίνη
- RHE:** αναστρέψιμο ηλεκτρόδιο υδρογόνου; ηλεκτρόδιο αναφοράς ($E_r = 0,0$ V στην πρότυπη κλίμακα υδρογόνου)
- SCE:** ηλεκτρόδιο κορεσμένου υδραργύρου; ηλεκτρόδιο αναφοράς ($E_r = 0.245V$ έναντι RHE)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΪΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

3.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στον τομέα της αποκατάστασης/εξυγίανσης του νερού, οι περισσότερες διαδικασίες εστιάζουν στα λύματα από διεργασίες στα σπίατα και τη βιομηχανία. Αυτές οι δύο προελεύσεις είναι οι πιο σημαντικές πηγές ρύπανσης του νερού λόγω της υψηλής ποσότητας του νερού που χρησιμοποιείται στις ιδιωτικές κατοικίες και στη βιομηχανία. Ειδικές διαδικασίες έχουν αναπτυχθεί για να επεξεργαστούν χιλιάδες κυβικά μέτρα νερού ανά ημέρα με πολύ χαμηλό κόστος, χρησιμοποιώντας διήθηση, καθίζηση και βακτηριακή επεξεργασία. Αν και υπάρχουν εξαιρέσεις, οι περισσότεροι από τους πολικούς διαλύτες, μη πολικοί οργανικοί διαλύτες (ελαφροί διαλύτες ή βαρέα έλαια), και οργανικές ενώσεις απομακρύνονται αποτελεσματικά με αυτές τις διαδικασίες.

Ωστόσο, ορισμένα πολύ σταθερά μόρια δεν μπορούν να αποικοδομηθούν από τις συγκεκριμένες επεξεργασίες, ακόμη και από τη βακτηριακή επεξεργασία. Αυτή είναι κυρίως η περίπτωση των σύνθετων οργανικών μορίων. Αυτή, για παράδειγμα, είναι η περίπτωση των μορίων που χρησιμοποιούνται σε ιατρικές θεραπείες, όπως οι ζωικές ή ανθρώπινες πρωτεΐνες, ορμόνες, κατάλοιπα του αίματος, και ορισμένα φάρμακα. Ανάμεσα σ' αυτά τα προϊόντα, οι ορμόνες και τα αντικαρκινικά φάρμακα αυξάνονται πολύ γρήγορα για 10 ή 20 χρόνια χωρίς ιδιαίτερη προσοχή στην επίδραση που ασκούν στο περιβάλλον. Αυτές οι ουσίες καταλήγουν στα μόρια του νερού και φτάνουν στα ποτάμια και, τέλος, στον ωκεανό.

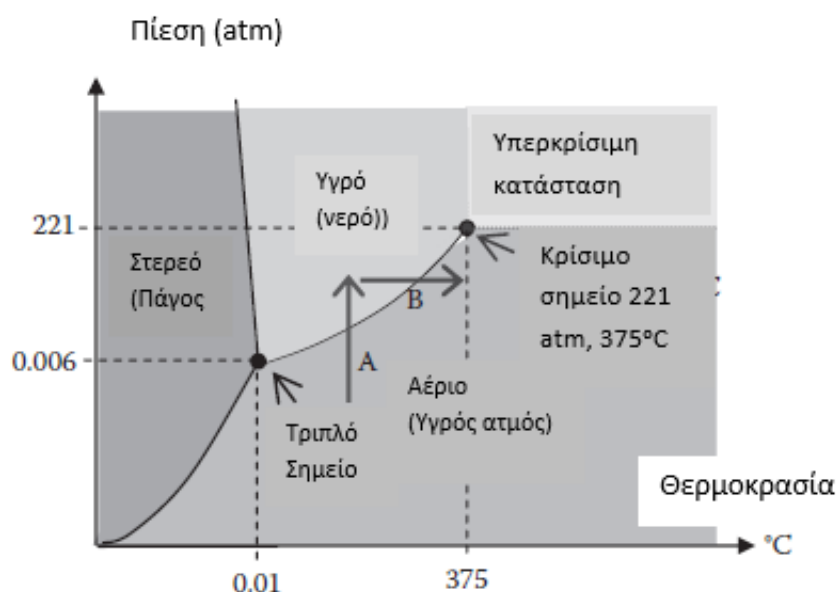
Στα ποτάμια, τα λύματα καταλήγουν στα φυτά, όπου η συγκέντρωση των εν λόγω μορίων μπορεί να είναι υψηλή, αυτά τα μόρια αλληλεπιδρούν με τους ζωντανούς οργανισμούς, τροποποιώντας τη φυσική κατανομή του φύλου και την ισορροπία των υδρόβιων ειδών, ιδιαίτερα των ψαριών. Ο κίνδυνος προέρχεται από την δραστηριότητα αυτών των μορίων τα οποία εντοπίζονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση της τάξεως κάτω του 1 ppb. Μερικά από αυτά τα μόρια μπορούν να δράσουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες και στη συνέχεια έχουν μια πολύ ισχυρή επίδραση στην ορμονική ή κινητική λειτουργία των ζώντων οργανισμών. Καθώς οι πηγές αυτών των οργανικών μορίων είναι πολυάριθμες και μάλλον διάσπαρτες από πολύ διαφορετικές εφαρμογές συνιστάται να αφαιρούνται αυτά τα μόρια πριν ρέουν στο δίκτυο αποχέτευσης με ένα σύστημα συλλογής. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος βγαίνει από τα ιατρικά κέντρα, νοσοκομεία και εργαστήρια ιατρικών αναλύσεων, τα οποία συναντώνται σε όλο και περισσότερες κλινικές θεραπείες.

Δεδομένου ότι ο αριθμός αυτών των σημαντικών πηγών είναι πολύ περιορισμένος, λόγω της υψηλής χημικής σταθερότητας μερικών από αυτές τις ενώσεις, καθώς και το γεγονός ότι πολύ συχνά αναμειγνύονται με διαλύτες, πρέπει να χρησιμοποιούνται ειδικές διεργασίες υποβάθμισης. Η επεξεργασία του υπερκρίσιμου νερού επιτρέπει την πλήρη αποδόμηση των οργανικών μορίων. Η υπερκρίσιμη κατάσταση είναι μια κατάσταση υψηλής πίεσης / υψηλής θερμοκρασίας ενός υγρού ή ενός αερίου. Ήδη χρησιμοποιούνται, και για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, στη βιομηχανία τροφίμων με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (SC-CO₂) για καφέ χωρίς καφεΐνη, για παράδειγμα. Το CO₂ έχει οριακό σημείο στο 31.3 °C και 72.9atm. Το νερό έχει χαρακτηριστικές συνθήκες σε πολύ υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία, και μέχρι σήμερα, οι αιτήσεις για υπερκρίσιμο νερό ήταν περιορισμένες εξαιτίας αυτών των συνθηκών λειτουργίας του. Ωστόσο, η χρήση των νανοϋλικών επιτρέπει σε κάποιον να διεξάγει τις διαδικασίες αποκατάστασης του νερού σε υπερκρίσιμες ή υποκρίσιμες συνθήκες.

3.2. ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

3.2.1. Υπερκρίσιμη κατάσταση

Το νερό βρίσκεται συνήθως κάτω από τρεις καταστάσεις: στερεή (πάγος), υγρή (νερό), και το φυσικό αέριο (ατμός νερού). Το διάγραμμα φάσης του νερού δείχνει αυτά τα διαφορετικά πεδία. Υπάρχει ισορροπία ανάμεσα σε κάθε ζευγάρι των μελών. Όταν ο ατμός νερού συμπιέζεται σε υψηλή πίεση (A) σε σταθερή θερμοκρασία, η πυκνότητα αυξάνεται και το αέριο γίνεται όλο και πιο πυκνό, και υγροποιείται πάνω από μία πίεση που εξαρτάται από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα φάσεων του νερού.

Αντίθετα, όταν το υγρό νερό θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (B) υπό σταθερή πίεση, η πυκνότητα του μειώνεται και το υγρό καθίσταται όλο και λιγότερο πυκνό. Πάνω από μια δεδομένη θερμοκρασία που εξαρτάται από την πίεση, το αέριο είναι η σταθερή φάση. Πάνω από ένα σημείο που βρίσκεται σε 221 atm και 375 °C, και ο ατμός του νερού του υγρού είναι στην ίδια φάση. Δεν υπάρχει πλέον διαφορά μεταξύ του αερίου και του υγρού. Το σημείο αυτό ονομάζεται οριακό σημείο. Η πυκνότητα του ρευστού στο οριακό σημείο είναι περίπου $0,32 \text{ g / cm}^3$.

3.2.2. Υπερκρίσιμο νερό και οργανικές ενώσεις

Κοντά στο κρίσιμο σημείο και λίγο πιο πάνω, οι ρίζες σχηματίζονται με την διάσπαση του μορίου του H_2O . Η αντίδραση διάσπασης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα είδη που υπάρχουν στο νερό. Η προσθήκη ακόμη και πολύ χαμηλής ποσότητας ενός οξειδωτικού ή η μείωση του προϊόντος αλλάζει τις αντιδράσεις και σχηματίζεται ρίζα. Οι εξαιρετικά οξειδωτικές ρίζες που παράγονται στη συνέχεια αντιδρούν με οργανικά είδη. Αυτή είναι η

αρχή της αποκατάστασης του νερού σε κρίσιμες συνθήκες. Θα δούμε αργότερα ότι η χρήση νανοκαταλυτών μπορεί να συμβάλει στην οξειδωση των οργανικών ενώσεων στο υποκρίσιμο νερό και ότι μια επεξεργασία αποκατάστασης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αυτές τις πιο ήπιες συνθήκες.

Σε αυτές τις συνθήκες, ακόμη και τα πιο σταθερά οργανικά μόρια οξειδώνονται για την παραγωγή απλών μορίων όπως H_2O , CO_2 , N_2 , και θερμότητας. Συγκεκριμένα, όλοι οι τύποι των ορμονών και των φαρμάκων αποικοδομούνται σε απλά μόρια σε υπερκρίσιμο νερό. Όταν ο ρύπος είναι ένα οργανικό-ανόργανο υλικό, το οργανικό μέρος αναλύεται σε H_2O , CO_2 και N_2 , και το ανόργανο μέρος γενικά καθιζάνουν ως οξείδιο. Η παρουσία θείου ή φωσφόρου οδηγεί στην παραγωγή ιόντων SO_4^{2-} και PO_4^{3-} .

3.2.3. Η παγίδευση των τοξικών στοιχείων από σύμπλοκα οξείδια Νανοδομημάτων

Μια σημαντική παράμετρος αλλάζει δραστικά με τη θερμοκρασία του νερού: η διηλεκτρική σταθερά. Η διηλεκτρική σταθερά ϵ_r του νερού μειώνεται από την θερμοκρασία δωματίου στο οριακό σημείο. Ο Πίνακας 3.1 δίνει τις τιμές ϵ_r για το νερό. Καθώς το ϵ_r μειώνεται, η διαλυτότητα των μη πολικών ή ελαφρώς πολικών μορίων αυξάνεται. Κατά το οριακό σημείο, το νερό δεν είναι πλέον πολικός διαλύτης και τα ιοντικά είδη που διαλύθηκαν σε νερό θα καταβυθιστούν. Δεδομένου ότι τα μέσα είναι εξαιρετικά οξειδωτικά, θα σχηματισθούν σύμπλοκα οξείδια τα οποία μπορούν να διαμορφώνονται ανάλογα με τα ιόντα που υπάρχουν στο νερό.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η παγίδευση των τοξικών στοιχείων όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος, ή το αρσενικό. Τα στοιχεία αυτά συμπλέκονται εύκολα με σίδηρο, μαγγάνιο, τιτάνιο, αλουμίνιο κλπ. Η διαδικασία για την απομάκρυνση αυτών των στοιχείων από το νερό είναι να καθιζάνει από το διάλυμα που περιέχει το τοξικό στοιχείο διαμορφώνοντας τη δομή του οξειδίου.

Σύμπλοκα οξείδια νανοδομημάτων (το τοξικό στοιχείο στο οξείδιο ή ένα στερεό διάλυμα της δομής) σχηματίζονται στις οριακές συνθήκες νερού και μπορεί να απομακρυνθούν με διήθηση.

Τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r στο νερό				
Θερμοκρασία (°C)				
Πίεση	25 °C, ϵ_r	300 °C, ϵ_r	375 °C, ϵ_r	400 °C, ϵ_r
1 atm	79			
300 atm	80	22	10	6

Πίνακας 3.1: Τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r στο νερό.

Ένα παράδειγμα είναι η απομάκρυνση αρσενικού από το νερό. Η μέγιστη περιεκτικότητα του αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι από 10 έως 50 mg αρσενικού ανά λίτρο, ανάλογα με τη χώρα. Το αρσενικό μπορεί να είναι παρόν υπό δύο καταστάσεις οξειδωσης: Από (III) και ως (V), αυτό το τελευταίο έχει υψηλή συγγένεια με το οξείδιο του σιδήρου ή το οξείδιο του μαγγανίου, παρά ως (III). Σε υπερκρίσιμο νερό, όπως (III), θα πρέπει να οξειδώνεται πρώτα όπως το (V). Τότε, η ανάμιξη της ροής του νερού που περιέχει το (V), με ένα υπερκρίσιμο διάλυμα νερού που περιέχει ιόντα σιδήρου ή μαγγανίου θα

οδηγήσει σε νανο-οξείδια Fe-As ή Mn-As. Για παράδειγμα, οξείδιο του Mn₃ (AsO₄)₂ σχηματίζεται με το μαγγάνιο.

3.2.4. Διαδικασία

Η διαδικασία για την εξυγίανση του νερού βασίζεται στην θέρμανση του νερού στην υπερκρίσιμη κατάσταση όπου περιέχει οργανικούς ρύπους κοντά στο οριακό σημείο. Τα στάδια της διαδικασίας αναφέρονται στο Σχήμα 3.2.

Η διαδικασία είναι γενικά να τηρείται ένας συνεχής τρόπος, και όλα τα στάδια να διεξάγονται σε ένα σωληνοειδή αντιδραστήρα. Αυτό επιτρέπει να περάσει μια πολύ μικρή ποσότητα ζεστού νερού υπό πίεση και να μειώνονται οι κίνδυνοι που συνδέονται με το χειρισμό του μεγάλου όγκου του υπερκρίσιμου νερού. Ο αντιδραστήρας μπορεί να είναι πολύ συμπαγής, και η αποτελεσματική ανταλλαγή θερμότητας πραγματοποιείται για να μειώσει την πρόσληψη ενέργειας.

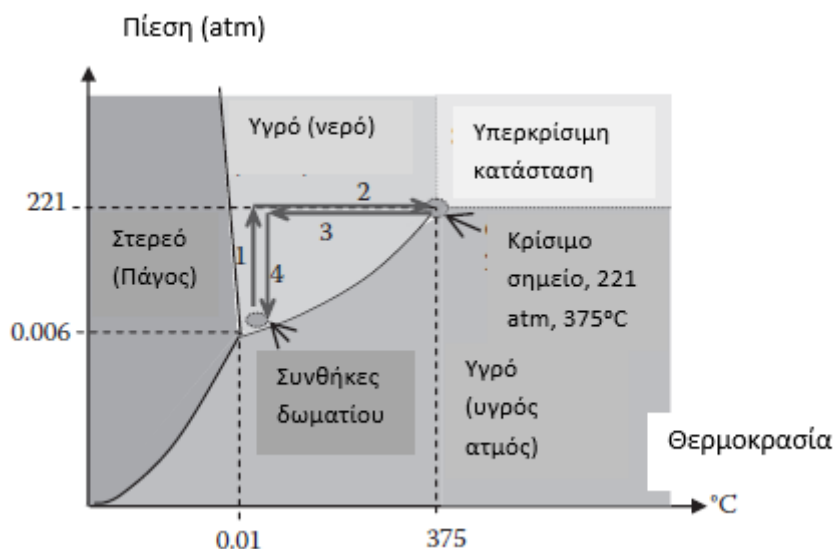
Από τεχνική άποψη, η μέθοδος μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους:

❖ ΠΡΩΤΟΣ ΤΡΟΠΟΣ

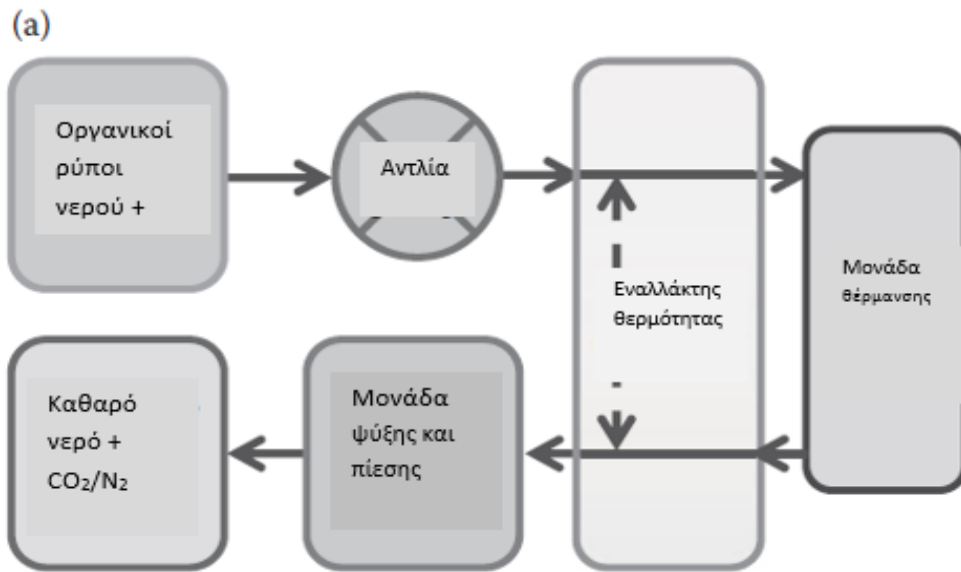
Η ροή του μολυσμένου νερού με θέρμανση μέχρι το οριακό σημείο του νερού (Σχήμα 3.3α). Τα στάδια της διαδικασίας είναι τα εξής:

1. Η συμπίεση από την ατμόσφαιρα μέχρι την οριακή πίεση των 221 atm
2. Θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου έως την οριακή θερμοκρασία των 375 °C
3. Ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου
4. Η απελευθέρωση της πίεσης

Οι οξειδωτικές ρίζες παράγονται στα θερμότερα μέρη της συσκευής θέρμανσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά μήκος της συσκευής θέρμανσης, η συγκέντρωση των ριζών αυξάνεται και σχηματίζονται πιο οξειδωτικές ρίζες. Τότε, η οξείδωση της οργανικής ξεκινάει με λιγότερο σταθερά οργανικά μόρια και συνεχίζεται με πιο σταθερά.



Σχήμα 3.2 Βήματα διαδικασίας στο διάγραμμα των φάσεων του νερού. α) πίεση, β) θέρμανση, γ) ψύξη, δ) απελευθέρωση πίεσης.



Εικόνα 3.3.α: Τα στάδια της διαδικασίας, συμπεριλαμβανομένης της συμπίεσης-ανταλλαγής θερμότητας-θέρμανση-ψύξη και την απελευθέρωση της πίεσης.

❖ ΔΕΥΤΕΡΟΣ ΤΡΟΠΟΣ

Θερμαίνοντας την κύρια ροή του ακατέργαστου νερού στο οριακό σημείο και στη συνέχεια προκαλώντας μίξη με τη δευτερεύουσα ροή του μολυσμένου νερού (Σχήμα 3.3β). Τα βήματα είναι τα ίδια ως ανωτέρω, εκτός του ότι το κρύο μολυσμένο νερό αναμιγνύεται με το υπερκρίσιμο νερό μεταξύ των σταδίων 2 και 3. Η αντίδραση είναι πολύ γρήγορη στη συσκευή ανάμιξης και δεν είναι απαραίτητη η ανάμιξη σε υψηλή θερμοκρασία.

Η επιλογή μεταξύ αυτών των δύο διαδικασιών εξαρτάται από τη φύση των χημικών ειδών, που αναμειγνύονται ή διαλύονται στο νερό και τη συγκέντρωση των ρύπων. Η πρώτη μέθοδος είναι πιο εύκολη να τη χειριστεί κάποιος σε μεγάλη κλίμακα, διότι δεν υπάρχει ανάμιξη σε υψηλή θερμοκρασία, και προτιμάται όταν όλοι οι ρύποι είναι οργανικά μόρια. Η αποσύνθεση του οργανικού οδηγεί σε απλά μόρια όπως ιόντα H_2O , CO_2 , N_2 , και SO_4^{2-} και PO_4^{3-} υπό την παρουσία θείου ή φωσφόρου. Δεν παράγεται ανόργανη ένωση, και δεν υπάρχουν υπολείμματα υλικού επί των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα.

Όταν το χρησιμοποιούμενο νερό περιέχει οργανικές ενώσεις, καθώς και «προδρόμους» των ανόργανων προϊόντων, υπάρχει ένα ζήτημα με την πρώτη διαδικασία. Πράγματι, τα προϊόντα θα αφήσουν τις ανόργανες ουσίες στο τοίχωμα του σωλήνα στο θερμό τμήμα της μονάδας θέρμανσης, τυπικά σε τοιχώματα άνω των $250\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό εν μέρει οφείλεται στην απόκλιση της θερμοκρασίας στο διάλυμα από το τοίχωμα προς το κέντρο του σωλήνα.

Η δεύτερη μέθοδος, η οποία περιλαμβάνει ανάμιξη σε υψηλή θερμοκρασία μεταξύ του ακατέργαστου νερού και τη ροή του νερού που περιέχει τους ρύπους, αποφεύγει το σχηματισμό μιας τέτοιας κατάθεσης στο τοίχωμα του σωλήνα της μονάδας θέρμανσης. Ωστόσο, το πρόβλημα μεταφέρεται στην συσκευή ανάμιξης, η οποία θα πρέπει να έχει σχεδιασθεί ειδικά για να αποφεύγεται αυτό το ζήτημα.

μέσω εναλλακτών θερμότητας μεταξύ της εισόδου ζεστού νερού και του κρύου. Τυπικώς, το 85% της ενέργειας που μπορεί να ανακτηθεί με τη χρήση ανταλλαγής θερμότητας. Τότε, η πρόσληψη ενέργειας μειώνεται σε 0.08 kWh/kg, η οποία απαιτεί μια δύναμη από 8 kW για 100 kg/h του αντιδραστήρα. Οι εναλλάκτες θερμότητας πρέπει να είναι ειδικά σχεδιασμένοι, ώστε να λειτουργούν σε υψηλή πίεση και να επιτρέπουν την αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας.

Ένας άλλος τρόπος για τη μείωση της πρόσληψης ενέργειας είναι η προσθήκη ενός οργανικού υλικού στο νερό. Για παράδειγμα, η αιθανόλη έχει ενθαλπία καύσης 1370 kJ/mol, η οποία είναι 22.800 kJ/kg. Η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας αιθανόλης στο νερό φέρνει ένα μεγάλο ποσοστό της αναγκαίας ενέργειας. Η επιλογή της πρόσθετης οργανικής ένωσης (αλκοόλη, ακετόνη, κλπ) είναι σημαντική και σχετίζεται με τον τύπο του ρύπου που υποβαθμίζεται. Φυσικά, οι οργανικοί ρύποι που περιέχονται στο νερό για την επεξεργασία του θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στο ενεργειακό ισοζύγιο. Με νερό που περιέχει <10 g ανά λίτρο οργανικών μορίων, η είσοδος της ενέργειας μπορεί να μειωθεί σε σχεδόν μηδενική.

3.3. ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΠΟΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Στην παραπάνω περιγραφή, το νερό θερμαίνεται μέχρι το υπερκρίσιμο σημείο, πάνω από την οριακό του σημείο. Ωστόσο, ανάλογα με τη σταθερότητα και το περιεχόμενο των οργανικών ρύπων, η διαδικασία μπορεί να λειτουργήσει στην υποκρίσιμη περιοχή. Υπάρχουν μερικά πλεονεκτήματα όταν η εργασία επιτελείται υπό το οριακό σημείο, σε χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία, στην υγρή φάση.

- Πρώτον, το κόστος του όλου εξοπλισμού είναι μειωμένο επειδή ο σωλήνας και τα εξαρτήματα μπορεί να είναι χαμηλότερης ποιότητας και η μονάδα άντλησης έχει μειωμένα έξοδα.
- Δεύτερον, μπορεί να μειωθεί η πρόσληψη ενέργειας κατά 20%-40%. Τρίτον, η λειτουργία του αντιδραστήρα είναι ασφαλής σε χαμηλότερη πίεση.

Για παράδειγμα, ένα σημείο εργασίας στους 300°C και 100atm θα υποβαθμίσει το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών μορίων. Η ενθαλπία του νερού στο σημείο 100atm, 300 °C είναι 1350 kJ/kg. Το νερό σε θερμοκρασία δωματίου έχει ενθαλπία περίπου 200 kJ/kg και η πρόσληψη ενέργειας για να φέρει 1 kg νερού σε αυτές συνθήκες εργασίας θα είναι 1150 kJ/kg, η οποία είναι 0.32 kWh/kg. Για συσκευές που έχουν σχεδιαστεί για 100 kg/h (2.4 m³/ημέρα) είναι απαραίτητη μια ισχύς τροφοδοσίας των 32 kWh/h. Με την ανάκτηση ενέργειας από ανταλλαγή θερμότητας, η τροφοδοσία ισχύος μπορεί να είναι χαμηλή στις 4,8 kWh/h. Ανάλογα με την περιεκτικότητα του νερού σε οργανικά, αμελητέα ενέργεια είναι αναγκαία για τη λειτουργία αυτής της διαδικασίας σε συνεχή ρυθμό.

Η αποτελεσματικότητα οξειδώσεως της υποκρίσιμης διαδικασίας μπορεί να βελτιωθεί με διάφορες λύσεις. Πρώτον, η προσθήκη ενός χρόνου εμποτισμού λίγων δευτερολέπτων στη μέγιστη θερμοκρασία ενισχύει την αποικοδόμηση των πιο σταθερών μορίων. Ένας τέτοιος χρόνος παραμονής στο νερό μπορεί εύκολα να λαμβάνεται με την προσθήκη ορισμένων σωληνώσεων στην υψηλότερη θερμοκρασία, μετά τη μονάδα θέρμανσης.

Μια δεύτερη λύση είναι η προσθήκη ενός οξειδωτικού συστατικού στο νερό. Για παράδειγμα, η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) ή υπερμαγγανικού μαγγανίου (KMnO₄) είναι πολύ αποτελεσματική για να μετριάσει τις συνθήκες εργασίας της διαδικασίας. Αυτή είναι επίσης μια επιλογή για να προστίθεται ο συμπιεσμένος αέρας στο υγρό μετά το στάδιο συμπίεσης. Ο πεπιεσμένος αέρας μπορεί να προστεθεί είτε πριν από τη

θέρμανση, ή στο μέγιστο σημείο θερμοκρασίας. Με την τελευταία αυτή λύση αποφεύγονται τα προβλήματα με ένα διφασικό μέσο στον εναλλάκτη θερμότητας και τη μονάδα θέρμανσης, η οποία θα μείωνε το συντελεστή ανταλλαγής θερμότητας στα εσωτερικά τοιχώματα των σωληνώσεων.

3.3.1. Χρήση ενός νανοκαταλύτη

Ένας τελευταίος τρόπος συνίσταται στην δράση ενός νανοκαταλύτη στο υποκρίσιμο νερό. Ένας νανοκαταλύτης θα μπορούσε να διασκορπιστεί μέσω της τροφοδοσίας στο νερό για να βελτιωθεί ο σχηματισμός οξειδωτικών ειδών υπό το οριακό σημείο του νερού. Ωστόσο, αυτή η λύση θα απαιτούσε μια μεγάλη μάζα του νανοκαταλύτη και θα ήταν μια συγκεκριμένη και ακριβή διαδικασία.

Ένας καλύτερος και φθηνός τρόπος είναι να παραχθεί ο νανοκαταλύτης επί του τοιχώματος του σωλήνα σε έναν αντιδραστήρα στα πρώτα στάδια επεξεργασίας, και στη συνέχεια να γίνει επεξεργασία του μολυσμένου νερού που παρασκευάστηκε μέσω αυτής της σωληνώσεως. Ο νανοκαταλύτης μπορεί να γίνει από καθαρά ή ενισχυμένα νανοσωματίδια TiO_2 ή CeO_2 , τα οποία παράγονται ως μία επικάλυψη πάνω στην εσωτερική επιφάνεια του σωλήνα. Η δραστηριότητα του καταλύτη μπορεί να αυξηθεί σε μεγάλες επιφάνειες, με την εισαγωγή ενός εξαιρετικά πορώδους μέσου στο σωλήνα στο υψηλότερο σημείο θερμοκρασίας. Αυτό το πορώδες μέσο θα λάβει την επικάλυψη του νανοκαταλύτη.

3.4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ

Τα νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε για να αφαιρεθούν κάποια συγκεκριμένα μέταλλα κατά την επεξεργασία του νερού σε υπερκρίσιμες ή υποκρίσιμες συνθήκες, ή να οξειδώνουν οργανικές ενώσεις στις υποκρίσιμες συνθήκες του νερού. Τοξικά στοιχεία μπορούν να παγιδευτούν στα σύμπλοκα οξείδια που σχηματίζονται κατά τη διαδικασία και να ανακτηθούν σε ένα στάδιο διήθησης. Οργανικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων των πολύ σταθερών οργανικών μορίων όπως ζωικών ή ανθρώπινων πρωτεϊνών, ορμόνες, και ορισμένα φάρμακα που χρησιμοποιούνται σε ιατρικές θεραπείες, μπορεί να αποικοδομηθούν κατά την διεργασία του υπερκρίσιμου νερού για την παραγωγή απλών μορίων όπως H_2O , CO_2 και N_2 . Ωστόσο, η διαδικασία μπορεί να αναληφθεί κατά τις υποκρίσιμες συνθήκες του νερού, με χαμηλότερη πρόσληψη ενέργειας, εάν ο σχηματισμός εξαιρετικά οξειδωτικών ριζών και οι αντιδράσεις υποβάθμισης διευκολύνονται από την παρουσία ενός νανοκαταλύτη που εναποτίθεται στα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑΣ

4.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας αποκατάστασης του εδάφους και των υπόγειων υδάτων με ρύπους προτεραιότητας, συμπεριλαμβανομένων χλωριωμένων ενώσεων, ανόργανων ιόντων, και βαρέων μετάλλων, έχει λάβει πρόσφατα μεγάλη προσοχή. Ωστόσο, η μόλυνση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων είναι τεράστια και είναι δύσκολος ο καθαρισμός λόγω της εγγενούς πολυπλοκότητας των ιδιοτήτων του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Πολλές τεχνολογίες, όπως διαπερατά αντιδραστικά εμπόδια (PRBS), in situ βιοεπανόρθωση, και διοχέτευση αέρα έχουν εφαρμοστεί για την αποκατάσταση των ρυπασμένων εδαφών και των υπόγειων υδάτων.

Μελέτες εργαστηριακής κλίμακας και πεδίου έχουν δείξει ότι οι PRBS που συσκευάζονται με μηδενικού σθένους μέταλλα (ZVMs) όπως Fe, Cu, Al, Si, Zn, Mg είναι μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για την απομάκρυνση των οργανικών και ανόργανων ρυπαντών σε περιβάλλον μολυσμένου υπεδάφους. Ο Πίνακας 4.1 δείχνει τη μείωση των ρύπων προτεραιότητας με ZVMs υπό αναερόβιες συνθήκες. Πολλοί αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες, περιλαμβανομένων των τετραχλωράνθρακα (CT), τετραχλωροαιθυλένιου (PCE) και τριχλωροαιθυλένιου (TCE), μπορούν να αποικοδομούνται αναγωγικά με ZVMs. Από διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται, ο σίδηρος μηδενικού σθένους (ZVI) και τα διμεταλλικά συστήματα σιδήρου είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά, λόγω της κατάλληλης δυναμικής οξειδοαναγωγής τους για τη μείωση των αλογονωμένων ενώσεων, χωρίς προφανή τοξική επίδραση, και αφθονίας στο φλοιό της γης.

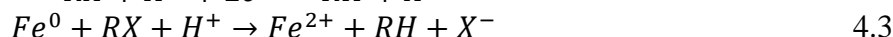
Ο ZVI είναι ένας μέτριος αναγωγικός παράγοντας με σχετικά χαμηλό δυναμικό οξειδοαναγωγής ($V = -0.44 \text{ V}$ έναντι SHE στους 25°C). Ο ZVI μπορεί να αντιδράσει με το διαλυμένο οξυγόνο (DO) και/ή νερό για να σχηματίσει οξειδία του σιδήρου. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, ο Gillham και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι ο ZVI έχει μια εξαιρετική ικανότητα στην αποχλωρίωση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Γρήγορα αναγνωρίζεται ότι η μείωση των οργανικών ενώσεων από μέταλλο σιδήρου είναι μια πολύ γνωστή κλασική διεργασία ηλεκτροχημικής/διάβρωσης και στους οργανικούς χημικούς και τους επιστήμονες της διάβρωσης. Μεγάλο μέρος της έμφασης στη χρήση του ZVI για την αποσύνθεση των ρύπων προτεραιότητας προήλθε από το έργο του Matheson και Tratnyek, ο οποίος πρότεινε τις κύριες οδούς για αναγωγική αποχλωρίωση σε ανοξικό σύστημα $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$.

Πρόσφατες μελέτες σχετικά με την χημεία μετάλλου σιδήρου, ωστόσο, έδειξαν ότι ο ZVI έχει αρκετά μειονεκτήματα κατά την εφαρμογή του. Αυτά περιλαμβάνουν το σχηματισμό των οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια, αύξηση του pH του διαλύματος, και τη μείωση στην αντιδραστικότητα με το χρόνο. Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του φυσικού αερίου υδρογόνου, καταλυτών ευγενών αερίων, και των νανοσωματιδίων, για τη βελτίωση των ποσοστών μείωσης των κύριων ρύπων. Η ενίσχυση της αντιδραστικότητας και η αλλαγή στην κατανομή του τελικού προϊόντος από ZVI νανοκλίμακας (nZVI) έχουν προσελκύσει πρόσφατα πολλή προσοχή λόγω του μικρού μεγέθους τους σωματιδίων (1-100 nm), της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και τη μοναδική μορφολογίας της επιφάνειας.

Μέταλλο	pH	Στοχευμένο Στοιχείο	k_{obs} (h ⁻¹)	Προϊόντα
Fe	5-8 Ουδέτερο pH	TCE	0.1625	<i>cis</i> -DCE, 1,1-DCE, VC
		PCE	0.025	TCE, <i>cis</i> -DCE, 1,1-DCE
	CT	0.19- 0.41	CF	
	5.5	Νιτρικά	0.059- 0.34	Αμμωνία
	7	Πενταχλωροφαινόλη	0.0039	Τετραχλωροφαινόλη
Si	8.3	PCE	0.0034	TCE
	8.3	CT	0.34	CF
Mg		4-Chlorophenol	0.23	Χλωροφαινόλη
		Ενδοσουλφάνη	10.5	Bicyclo(2,2,1)επτά(2,5)διένιο
Zn	7.0	CT	2.29	CF
	7.0	CF	0.398	DCM
Al	4<,11>	4-χλωροφαινόλη	0.46	1,4 - διφαινόλη

Πίνακας 4.1: Μείωση των κύριων ρυπαντών από ZVM υπό αναερόβιες συνθήκες.

Με βάση τη σχέση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού μεταξύ σιδήρου και του στοχευόντος ρύπου, οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες μπορούν να μειωθούν με την αποδοχή ηλεκτρονίων που παράγονται από την οξείδωση του ZVI:



Η ισχυρή ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας έχει προκαλέσει τη χρήση των νανοϋλικών σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Οι περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας εμπίπτουν στις παρακάτω κατηγορίες: επεξεργασία/αποκατάσταση, νανοκαταλύτες, νανοαισθητήρες/σύστημα αισθητήρων, νανο-ενεργοποίηση ενέργειας και της πράσινης τεχνολογίας / πρόληψη της ρύπανσης. Παρά το γεγονός ότι αρκετά ZVMs νανομεγέθους και νανοδομημένων υλικών, όπως nZVI, νανοσωλήνες άνθρακα, και η ιεραρχική διοξείδιου του τιτανίου έχουν συντεθεί και εφαρμόζονται στην απομάκρυνση πολλών ρύπων προτεραιότητας όπως χλωριωμένων υδρογονανθράκων, νιτροαρωματικών, νιτρικά, και βαρέα μέταλλα, η nZVI γίνεται όλο και πιο δημοφιλής μέθοδος για την επεξεργασία των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ουσιών στο μολυσμένο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα.

Στο κεφάλαιο αυτό, παρέχεται μια επισκόπηση της χρήσης μικροκλίμακας και νανοκλίμακας συστήματος ZVI για τη μείωση των ρύπων προτεραιότητας υπό αναερόβιες συνθήκες. Η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός των διαφόρων ειδών nZVI πρώτα εισάγεται και έπειτα γίνεται σύγκριση. Συνοψίζονται, η αντιδραστικότητα του γυμνού ZVI και των διμεταλλικών συστημάτων σιδήρου προς μείωση των ρύπων προτεραιότητας σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Επιπλέον, συζητείται η σταθερότητα και η κινητικότητα των nZVI σε διάφορα περιβάλλοντα.

4.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ nZVI

Αρκετές τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή του nZVI. Η χρήση φυσικών συνθετικών μεθόδων, όπως αδρανές αέριο συμπύκνωσης, σοβαρή πλαστική παραμόρφωση, υψηλή ενέργεια, και υπερήχος σφυρηλάτησης, μπορούν να συνθέσουν ZVI νανοσωματίδια με διάμετρο 10-30 nm. Ωστόσο, η επιφάνεια αντιδραστικότητας αυτών των φυσικά συντεθίμενων νανοσωματιδίων σιδήρου είναι ισχυρή και είναι δύσκολο να εφαρμοστούν για την αποθήκευση και την εφαρμογή. Επιπλέον, η επιφάνεια αντιδραστικότητας nZVI θα μειωθεί σταδιακά, λόγω της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν μικρογαλάκτωμα, χημική συγκαθίζηση, συμπύκνωση ατμού με χημικές, ηλεκτροαπόθεση παλμού και χημικά υγρά αναγωγή. Χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά για τη σύνθεση μικρών ποσοτήτων nZVI.

Επιπλέον, η διάμετρος του συντιθέμενου nZVI μπορεί να προσαρμοστεί προς τα επιθυμητά μεγέθη σωματιδίων, ανάλογα με τις μεθόδους και τα υλικά έναρξης που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση.

Αν και αρκετές μέθοδοι είναι διαθέσιμες για να συντεθούν χημικά nZVI, τα σωματίδια που συντίθενται με αναγωγή αέριας φάσης και μείωσης υδατικής φάσεως δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου με βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH_4), υπήρξαν η πλέον διεξοδικά εξεταστέα τεχνολογία. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος νανοϋλικού που συντίθεται με την μέθοδο μείωσης αέριας φάσης είναι η «αντιδραστική νανοσωματιδίων σιδήρου» (RNIP). Η RNIP είναι ένα εμπορικό προϊόν από την Toda Kogyo Corp. (Onoda, Ιαπωνία), η οποία παράγεται από την αναγωγή του γαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$) ή αιματίτη (Fe_2O_3), σωματίδια H_2 σε υψηλές θερμοκρασίες των 350°C - 650°C . Τα μεγέθη των σωματιδίων και ειδικών επιφανειών είναι στην περιοχή 50-300 nm και $7\text{-}55\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, αντίστοιχα. Η μείωση της υγρής φάσης μεταλλικών κατιόντων από ένα ισχυρό αναγωγικό παράγοντα όπως NaBH_4 και διυδροχλωρική υδραζίνη ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) σε υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα είναι η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στο εργαστήριο για την παρασκευή ZVMs. Για nZVI, τα νανοσωματίδια μπορούν να παρασκευαστούν με χρήση NaBH_4 ως το κλειδί για τη μείωση του χλωριούχου σιδήρου ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ή θεικού σιδήρου ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) για να σχηματισθεί μέταλλο σιδήρου (FeBH).

Αρκετές μελέτες έχουν συγκρίνει τα χαρακτηριστικά του nZVI που παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διαφορετικές χημικές μεθόδους, ειδικά των αερίων και μεθόδους μείωσης υγρής φάσης. Ο Πίνακας 4.2 συγκρίνει τα χαρακτηριστικά και την αντιδραστικότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου που παρασκευάστηκαν με αναγωγή υδρογόνου στην αέρια φάση και NaBH_4 σε υδατικό διάλυμα.

Το RNIP είναι ένα υλικό δύο φάσεων που αποτελείται από 40-70 nm $\alpha\text{-Fe}^0$ και μαγνητίτη (Fe_3O_4) ως τον πυρήνα και το κέλυφος επικάλυψης, αντίστοιχα, ενώ FeBH υλικό αποτελείται από $<1,5$ nm κρυστάλλους που συγκεντρώνονται σε περίπου σφαιρικά 20-80 nm νανοσωματίδια. Παρά το γεγονός ότι τα RNIP και FeBH έχουν παρόμοια μεγέθη πρωτογενών σωματιδίων και ειδικές επιφάνειες, οι στοιχειακές συνθέσεις των επιφανειών νανοσωματιδίων είναι διαφορετικές. Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) έδειξε ότι οι επιφάνειες RNIP αποτελούνται κυρίως από Fe και O με μικρές ποσότητες του S, Na, και Ca. Αντιθέτως, η επιφάνεια του FeBH περιέχει σημαντικά λιγότερο Fe και S και περισσότερο B, πιθανώς λόγω της χρήσης NaBH_4 ως αναγωγικού. Επιπλέον, ο FeBH έχει υψηλότερη αρχική περιεκτικότητα Fe^0 ($97 \pm 8\%$) από ότι RNIP ($26.9 \pm 0.3\%$). Μια άλλη σημαντική διαφορά μεταξύ FeBH και RNIP είναι ότι FeBH μπορεί να ενεργοποιηθεί και να χρησιμοποιήσει αέριο υδρογόνο, που παράγεται από την αναγωγή του ύδατος, για υδροαποχλωρίωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων με την παραγωγή αιθανίου ως το κύριο τελικό προϊόν, ενώ το RNIP δεν μπορεί να χρησιμοποιήσει αέριο υδρογόνο για αποχλωρίωση και αποδίδει κυρίως ακόρεστα προϊόντα.

Παράμετροι	Fe ^{BH}	RNIP
Κύριο μέγεθος σωματιδίου (nm)	20-80	40-70
Επιφάνεια διατομής BET (m ² g ⁻¹)	33.5-36.5	23-39
Κύρια φάση (Στρώμα πυρήνα)	Fe ⁰	α-Fe ⁰
Επίστρωση κελύφους	Μαγνητίτης (Fe ₃ O ₄)	Γαιτίτης (α-FeOOH), Οξειδιοσιδήρου (FeO)
Σύσταση επιφάνειας ^a	Fe: 50.9%, O: 44.2%, B: 0.0%, Na: 3.0%, S: 1.9%	Fe: 20.0%, O: 49.1%, B: 16.0%, Na: 14.5%, S: 10.5%
Αρχική συγκέντρωση σιδήρου Fe ⁰ (wt%)	97±8%	26.9±
Κρυσταλλικότητα	Ιδιαίτερα διαταραγμένη	Κρυσταλλίτης
Χρήση υδρογέλης	Ναι	Όχι
Τελικό προϊόν	Κυρίως κορεσμένο	Ακόρεστο

Πίνακας 4.2: Σύγκριση φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του Fe^{BH} και RNIP

4.3. ΔΟΜΗ ΠΥΡΗΝΑ-ΚΕΛΥΦΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

Συνήθως τα προσφάτως δημιουργημένα νανοσωματίδια σιδήρου αυτοαναφλέγονται κατά την έκθεσή τους σε αέρα όταν το μέγεθος σωματιδίου είναι μικρό ή υφίσταται ταχεία εξώθερμη αντίδραση με το οξυγόνο υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Αυτή η διαδικασία οξειδώσεως, θα δημιουργήσει μια δομή πυρήνα-κελύφους με σιδερένια δομή που περιβάλλει τα νανοσωματίδια σιδήρου. Σε υδατικό διάλυμα, το nZVI θα αντιδράσει με το νερό και ιχνοποσότητες του οξυγόνου στο διάλυμα για να παραχθεί ένα λεπτό στρώμα υδροξειδίου του σιδήρου, και στη συνέχεια μετασχηματίζει οξείδια του σιδήρου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νανοσωματιδίων σιδήρου του πυρήνα-κελύφους.

Οι διάμετροι των φρεσκοπαρασκευασμένων nZVI σωματιδίων, σε γενικές γραμμές, είναι μεγαλύτερες των > 8 nm και τα πάχη του κελύφους των φρεσκοδημιουργημένων nZVI βρίσκονται στην περιοχή 2-5 nm. Ο σχηματισμός ενός στρώματος κελύφους είναι σημαντικός για τα νανοσωματίδια σιδήρου για να αποφευχθεί η οξείδωση του δείγματος και να διατηρηθεί η αντιδραστικότητα. Επιπλέον, το κέλυφος ενισχύει τη σταθερότητα για την προστασία της αντιδραστικότητας του εσωτερικού ZVI και την ικανότητα μεταφοράς μάζας και ηλεκτρονίων κατά μήκος του στρώματος κελύφους.

Η σύνθεση του ZVI επηρεάζει την αντιδραστικότητα του nZVI προς τη μείωση των σημαντικών ρύπων. Τα πρόσφατα δημιουργημένα νανοσωματίδια σιδήρου αναφλέγονται αυτόματα μετά την έκθεσή τους στον αέρα. Ωστόσο, μια ~ 5 nm επικάλυψη καύσης σιδήρου σχηματίστηκε όταν εκτίθενται στον αέρα αργά. Το πάχος της καύσης του κελύφους δεν αυξήθηκε για τουλάχιστον 2 μήνες. Επιπλέον, η σταθερή ταχύτητα για τα νιτρικά άλατα κατά nZVI μείωσε κατά έναν παράγοντα ~ 2 το σχηματισμό της καύσης του κελύφους.

Το υπόστρωμα του κελύφους παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου έχουν μόνο μια ανώτερη ικανότητα απομάκρυνσης μετάλλων από ότι τα συμβατικά προσροφητικά όπως οι ζεόλιθοι και η ανταλλαγή ιόντων

4.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ nZVI

Παρόλο η μέθοδος nZVI είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση των χλωριωμένων ενώσεων, των βαρέων μετάλλων, και άλλων ανόργανων ουσιών, η δραστηριότητα των nZVI ελέγχεται ιδιαίτερα από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά και τη χημεία του νερού των υπόγειων υδάτων. Το σωματίδιο σιδήρου κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή σώματος. Εκτιμάται ότι περίπου το 4% των ατόμων σιδήρου εκτίθενται πάνω στην επιφάνεια όταν η διάμετρος των νανοσωματιδίων σιδήρου είναι στα 50 nm.

Ωστόσο, η αναλογία των ατόμων του σιδήρου στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μειώνεται σε 0,001%, όταν το μέγεθος των σωματιδίων των νανοσωματιδίων σιδήρου αυξάνεται έως 1 mm, το οποίο σημαίνει ότι η αντιδραστικότητα των σωματιδίων nZVI θα αυξηθεί δραματικά όταν το μέγεθος σωματιδίου μειώνεται σε νανοκλίμακα. Αρκετές μελέτες έχουν επίσης απεικονίσει ότι το ποσοστό μείωσης από nZVI εξαρτάται από την ειδική επιφάνεια του σιδήρου.

Η γραμμική σχέση μεταξύ του ποσοστού μείωσης και της επιφάνειας του σιδήρου παρατηρήθηκε σε μελέτες. Η κανονικοποιημένη σταθερά του ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης (kSA) για υποβάθμιση πρόσμειξης μεταξύ των μεταλλικών νανοσωματιδίων και αναγωγικών ρυπαντών, συμπεριλαμβανομένων στοιχείων όπως τα χλωριωμένα μεθάνια, το χλωριωμένο αιθάνιο, οι χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις, και τα νιτρικά, έχουν αναφερθεί να επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τα οποία μπορεί να ποικίλουν όσο 1-2 τάξεις μεγέθους υψηλότερες από εκείνες των εμπορικών ή τις εμπορικές σκόνες σιδήρου.

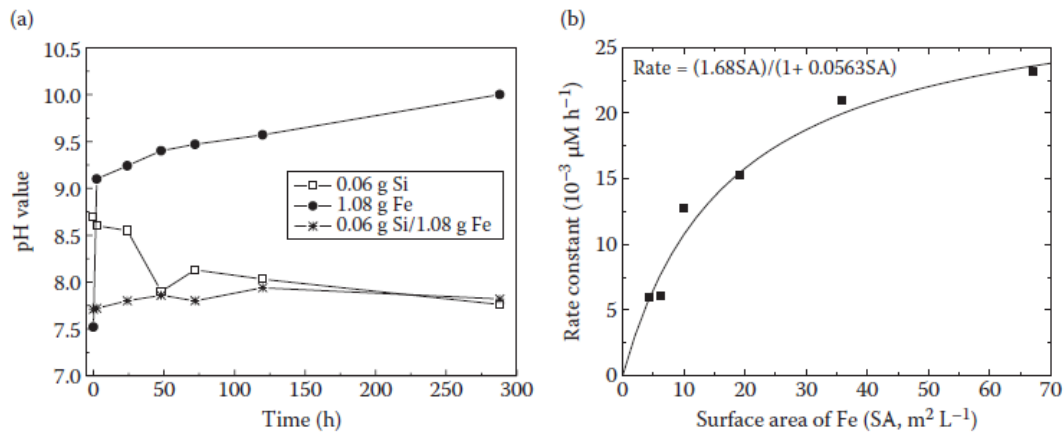
4.4.1. Το μέγεθος των σωματιδίων του nZVI

Η αποτελεσματικότητα και η μείωση του ποσοστού του συνόλου των ρύπων από nZVI σε διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων ποικίλει. Έρευνες δείχνουν ότι η αντιδραστικότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου με διάμετρο 9-10 nm για την απονιτροποίηση των νιτρικών αλάτων σε υδατικό διάλυμα ήταν υψηλότερη από ό, τι για τα νανοσωματιδίων σιδήρου με διάμετρο 20-60 nm.

4.4.2. Τιμές pH

Η τιμή του pH είναι μια από τις σημαντικές περιβαλλοντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την αντίδραση των μικρο- και νανομεγεθών ZVI. Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει τη σχέση μεταξύ pH και της σταθεράς ψευδο-πρώτης τάξης (k_{obs}) για αποχλωρίωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων, και βρέθηκε ότι η απόδοση και ο ρυθμός αποχλωρίωσης μειώθηκαν με την αύξηση των τιμών pH. Η διαδικασία αποχλωρίωσης είναι μια συνέπεια της απευθείας οξειδωτικής διάβρωσης του σιδήρου με χλωριωμένες ενώσεις, με αποτέλεσμα την παραγωγή σιδηρούχων και ιόντων υδροξυλίου.

Σε αυξημένες τιμές pH, τα ιόντα δισθενούς σιδήρου αντιδρούν με τα ιόντα υδροξυλίου και σχηματίζουν σιδηρούχα υδροξείδια και οξείδια του σιδήρου, και στη συνέχεια καθιζάνουν επί της επιφάνειας του ZVI. Τα καταβυθισθέντα οξείδια σιδήρου θα εμπόδιζαν την μεταφορά των χλωριωμένων ενώσεων και θα εμποδίζαν τις αντιδραστικές θέσεις επί ZVI, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού αντίδρασης.



Εικόνα 4.1: **a)** Αλλαγές στις τιμές pH σε συστήματα Si, Fe, και Si/Fe. **b)** Σχέση μεταξύ σταθερών ρυθμών για PCE αποχλωρίωση και επιφάνεια Fe σε απορυθμισμένο σύστημα Si/Fe-H₂O που περιέχει 0.06 g Si και 0.06-2.1 g Fe.

4.4.3. Μεταβατικά Μεταλλοϊόντα

Εκτός από το pH του διαλύματος, έχει αντιμετωπιστεί η επίδραση των ιόντων μετάλλων μεταπτώσεως για την αναγωγική αποχλωρίωση χλωριωμένων ενώσεων και νιτροαρωματικών και από τις δύο δομικές Fe(II) και ZVI. Η απόθεση μικρών ποσοτήτων δευτερευόντων μετάλλων όπως Ni και Pd επί της επιφάνειας του σιδήρου έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει αποτελεσματικά την αποδοτικότητα αποχλωρίωσης και το ποσοστό των χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Η συνύπαρξη άλλων βαρέων μεταλλικών ιόντων σε υδατικό διάλυμα επηρεάζει επίσης την αντιδραστικότητα των νανοσωματιδίων σιδήρου ως προς μολυντές.

Οι δομές πυρήνα-κελύφους νανοσωματιδίων σιδήρου μπορούν να χρησιμεύσουν ως αναγωγικά καθώς επίσης και ως προσροφητικά για την ακινητοποίηση ιόντων μετάλλου επί της επιφάνειας. Τα προσροφημένα μεταλλικά ιόντα μπορούν να λάβουν περαιτέρω ηλεκτρόνια που παράγονται από τον πυρήνα στρώματος ZVI. Αυτό θα ενισχύσει την αποτελεσματικότητα μείωσης των αναγωγίμων ρυπαντών με τη μετατροπή του μεταλλικού ιόντος σε μορφή κατάστασης χαμηλής σθένους ή θα μειώσει την απόδοση με τον ανταγωνισμό για τα ηλεκτρόνια με οργανικούς ρυπαντές.

4.4.4. Επίδραση των φυσικών οργανικών ουσιών

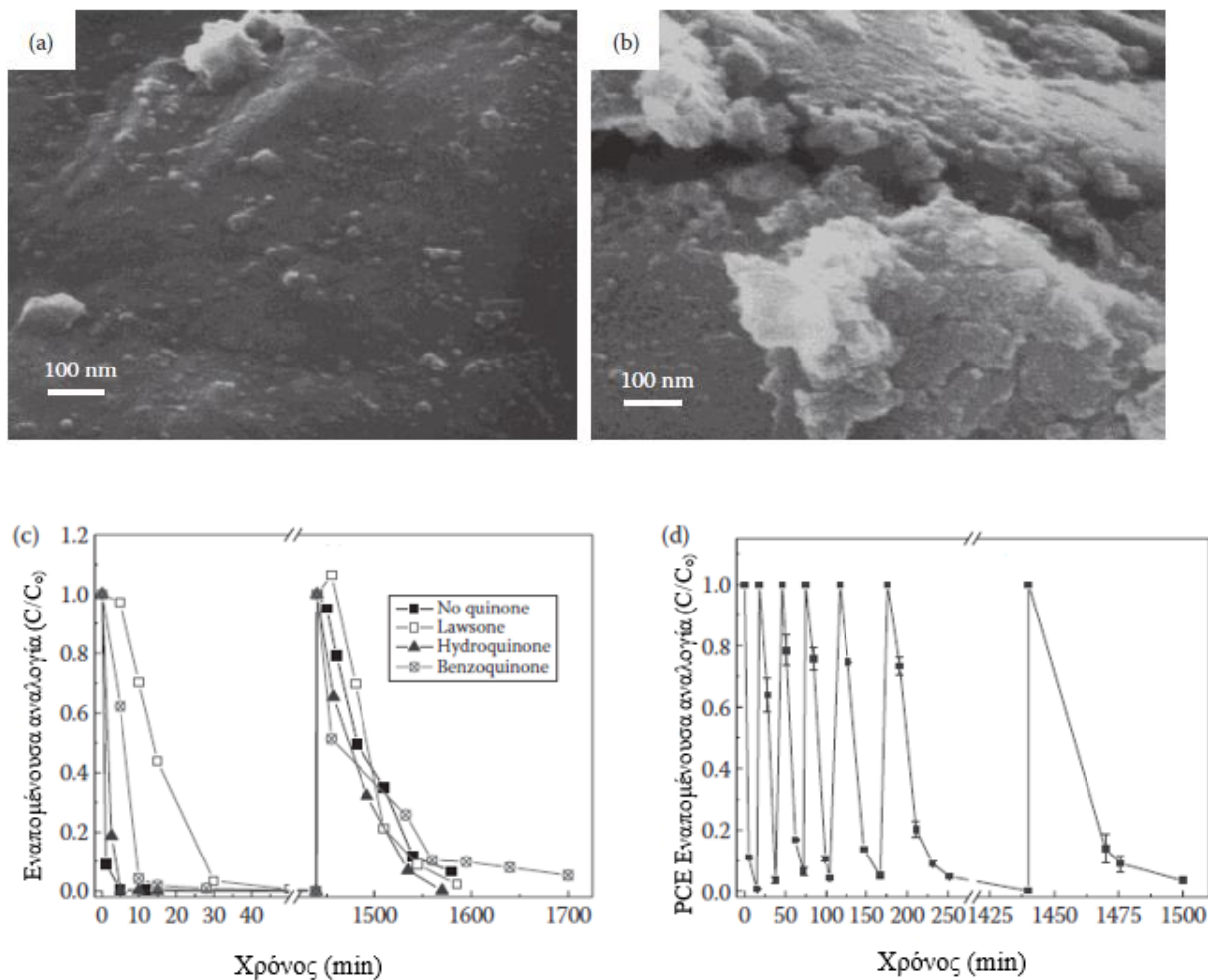
Η διαδικασία μετασχηματισμού των χλωριωμένων υδρογονανθράκων από nZVI είναι μια επιφανειακή αντίδραση που απαιτεί στενή επαφή των αντιδρώντων στην επιφάνεια του σιδήρου και του ενώσεων στόχου. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις επιφάνειας περιλαμβάνουν μία σειρά από φυσικές και χημικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης:

- (i) της μαζικής μεταφοράς των διαλυμένων ενώσεων στόχων από την υδατική φάση στην επιφάνεια του σιδήρου
- (ii) την προσρόφηση των ενώσεων στην επιφάνεια του σιδήρου

- (iii) τη μεταφορά ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του σιδήρου με τις ενώσεις-στόχους
- (iv) την εκρόφιση των υποπροϊόντων από την επιφάνεια.

Επιπλέον, οποιαδήποτε μη αντιδραστικό προσροφητικό που συναγωνίζεται τις αντιδραστικές θέσεις επιφάνειας με προσμεμίξεις θα είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του ρυθμού αποικοδόμησης.

Σε περιβάλλοντα κάτω από την επιφάνεια, διάφορα φυσικά οργανικά στοιχεία (NOMs) είναι άφθονα και παίζουν σημαντικό ρόλο σε αμφότερες τις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων και προσρόφισης. Αναφέρθηκε η αναστολή του ρυθμού αποχλωρίωσης χλωριωμένων υδρογονανθράκων με ZVMs παρουσία οργανικών υλών. Έρευνες ανέφεραν ότι η αντιδραστικότητα του Pd / Fe μειώθηκε με τον χρόνο λόγω του σχηματισμού υδροξυλιωμένων φιλμ οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια.



Εικόνα 4.2: SEM εικόνες Pd / Fe στο **α)** απουσία και **β)** παρουσία 50 mgL^{-1} χουμικού οξέος μετά από επώαση για 24 ώρες και το αποτέλεσμά της **γ)** ενώσεις κινόνης και **δ)** AQDS για την αποχλωρίωση του PCE με Pd / Fe.

4.5. ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

4.5.1. Σύνθεση του διμεταλλικού συστήματος

Διμεταλλικό σύστημα, ορίζεται ο συνδυασμός ενός αναγωγικού μετάλλου και ενός καταλυτικού μετάλλου, και έχουν πρόσφατα λάβει πολλή προσοχή από την έρευνα. Η χρήση ενός διμεταλλικού συστήματος σιδήρου μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα αποσύνθεσης και ρυθμού, καθώς και την αλλαγή στη διανομή των προϊόντων που φαίνονται στον Πίνακα 4.3. Μηχανιστικές μελέτες έδειξαν ότι οι «δρόμοι» αποχλωρίωσης χλωριωμένων υδρογονανθράκων με Pd / Fe ή Ni / Fe αλλάζουν από υδρογονόλυση προς υδροαποχλωρίωση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό μη χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Επιπλέον, η εισαγωγή ενός δεύτερου καταλυτικού μετάλλου θα μπορούσε να αποτρέψει το σχηματισμό τοξικού υποπροϊόντος με αποχλωρίωση του PCE μέσω αναγωγής με υδρογόνο και όχι μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να μειώσει τη συσσώρευση του αερίου υδρογόνου και την ενίσχυση του ποσοστού μείωσης των ρύπων προτεραιότητας.

Διμεταλλικό	Φορτίο (%)	Μέγεθος σωματιδίου (nm)	Ενώσεις - Στόχοι	Σταθερές ρυθμού		BET (m ² g ⁻¹)	Πηγές
				k _{obs} (h ⁻¹)	k _{SA} (L h ⁻¹ m ⁻²)		
Ni/Fe	15.6	3–30	TCE	13.7	(9.8 ± 0.7) × 10 ⁻²	59	Schrack et al. (2002)
Ni/Fe	20	<10 nm	CT	9.03	9.22 × 10 ⁻²	39.2	Feng and Lim (2005)
Ni/Fe	20	20–40	CF	0.461	4.71 × 10 ⁻³	22–27	Tee et al. (2005)
Ni/Fe	20	20–40	TCE	–	3.7 × 10 ⁻²	–	Tee et al. (2005)
Cu/Fe	82%	~50 μm	1,1,1-TCA	0.744 ± 0.04	–	–	Bransfield et al. (2006)
Pd/Fe in silica	0.1–1.0	<100 nm	1,2,4-TCB	0.4–1.86	–	117	Zhu et al. (2006)
Ni/Fe	10%	30 nm	PCP	2.44	–	20.9	Zhang et al. (2006)
Cu/Al	10%	–	CT	0.58	5.5 × 10 ⁻³	5.31	Lien and Zhang (2002)
Cu/Al	10%	–	CT	0.32	3.1 × 10 ⁻³	5.31	Lien and Zhang (2002)
Ru/Fe	1.5%	Micro	TCE	2.4 ± 0.17	–	1.66	Lin et al. (2004)
Ag/Mg	0.71%	–	PCP	–	–	–	Patel and Suresh (2006)
Pd/Fe in PVDF	1.9–2.3%	30 ± 5.7	Dichlorophenyl	1.36	6.68 × 10 ⁻²	25	Xu and Bhattacharyya (2007)
Fe/Ni on Al ₂ O ₃	Fe: 10%, Ni: 90%	40	TCE	2.82	2.7 × 10 ⁻²	20.9	Hsieh and Horng (2006)
Fe/Ni on Al ₂ O ₃	Fe: 10%, Ni: 90%	40	CF	0.99	9.5 × 10 ⁻³	20.9	Hsieh and Horng (2006)
Cu/Fe	0.5–20	20–70	NO ₃ ⁻¹	0.822	1.27 × 10 ⁻¹	16.67	Liou et al. (2005)
Ni/Fe	50	<100	As(V)	5.4	0.504	42.44	Jegadeesan et al. (2005)
Pd/Fe	10	10–20	As(V)	0.66	0.0616	42.44	Jegadeesan et al. (2005)

Πίνακας 4.3: Αντιδραστικότητα διμεταλλικών νανοσωματιδίων σιδήρου.

Αρκετές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή διμεταλλικών συστημάτων nZVI. Η φυσική ανάμιξη των αναγωγικών και καταλυτικών μετάλλων είναι μια απλή μέθοδος για την παρασκευή του διμεταλλικού συστήματος σιδήρου, ενώ ο χημικός συνδυασμός του αναγωγικού μετάλλου σε καταλυτικό μέταλλο μπορεί να οδηγήσει σε μια δραματική αύξηση της αποτελεσματικότητας αποικοδόμησης των ρύπων προτεραιότητας. Το διμεταλλικό σύστημα nZVI μπορεί να παρασκευαστεί με τη χρήση εμπορευματοποιημένης ή αυτο-συντιθέμενων αναγωγικών μετάλλων νανοκλίμακας ως το αναγωγικό ή τον προσροφητή, ενώ το καταλυτικό μέταλλο-ίον χρησιμεύει ως πρόδρομος και προσροφητικού.

Το καταλυτικό ιόν μετάλλου στη συνέχεια θα μειωθεί σε ZVM με την προσθήκη ενός αναγωγικού παράγοντα όπως NaBH_4 ή με ηλεκτροχημική αναγωγή από την αναγωγική μέταλλο. Η δομή των χημικώς κατασκευασμένων διμεταλλικών υλικών που παρασκευάζονται με τη χρήση της μεθόδου αυτής είναι πιθανό να είναι μια δομή πυρήνα-κελύφους στην οποία το αναγωγικό μέταλλο δρα ως πυρήνας, ενώ το καταλυτικό μέταλλο χρησιμεύει ως κέλυφος. Επιπλέον, τόσο τα αναγωγικά όσο και τα καταλυτικά μεταλλικά ιόντα μπορούν να προστεθούν σε ένα διάλυμα και στη συνέχεια να αναχθούν με αναγωγικό παράγοντα ταυτόχρονα.

Η δομή του κράματος είναι εύκολο να βρεθεί στη μέθοδο. Δεδομένου ότι η διαδικασία αποχλωρίωσης με ZVI είναι μια διαδικασία επιφανειακής μεσολάβησης, η αποτελεσματικότητα μείωσης των ρύπων προτεραιότητας με έναν πυρήνα-κελύφους διμεταλλικού δομημένου συστήματος είναι συνήθως καλύτερη από εκείνη της διμεταλλικής δομής του κράματος όταν συγκρίθηκε η ίδια αναλογία του καταλυτικού μετάλλου σε αναγωγικό μέταλλο.

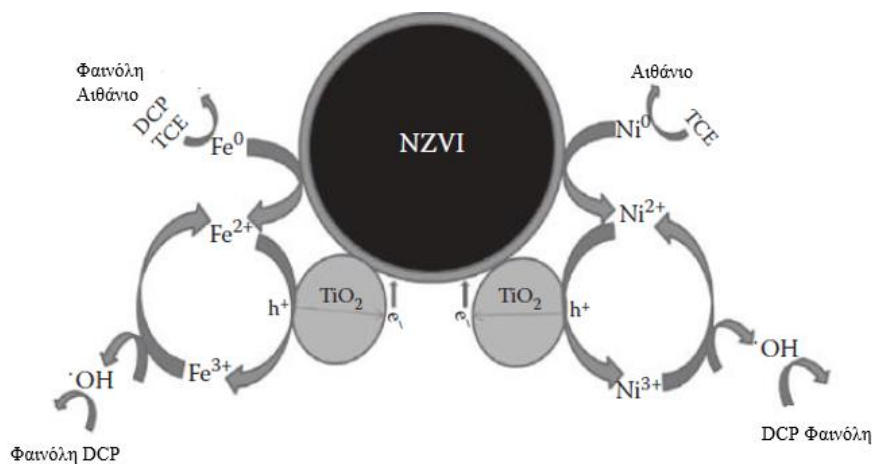
4.5.2. Μείωση των ρύπων, με διμεταλλικά συστήματα

Πολλά διμεταλλικά συστήματα έχουν λάβει σημαντική προσοχή, λόγω των πολύ ταχύτερων ρυθμών μείωσης των ρύπων προτεραιότητας. Αρκετά διμεταλλικά σωματίδια, όπως Pd/Fe, Ni/Fe, Cu/Al και Cu/Fe, έχουν συντεθεί και εφαρμόζονται με τη μείωση μιας ευρείας ποικιλίας ρύπων προτεραιότητας, συμπεριλαμβανομένων των χλωριωμένων υδρογονανθράκων, νιτροβενζολίων, πενταχλωροφαινόλης, και ανιόντων. Επιστήμονες, έδειξαν ότι μια διμεταλλική επεξεργασία προσέγγισης που περιλαμβάνει παλλάδιο επί υποστηρίγματος από χρυσό (Pd-επί-Au) αύξησε την ταχύτητα της αντίδρασης στην αποχλωρίωση του TCE. Η ταχεία και πλήρης αποχλωρίωση των χλωριωμένων διαλυτών με την παραγωγή των μη χλωριωμένων υδρογονανθράκων αναφέρθηκε επίσης με τη χρήση διμεταλλικών νανοσωματιδίων Pd/Fe. Επιπλέον, διμεταλλικά νανοσωματίδια Ni/Fe βρέθηκαν να αποχλωρίωνουν ταχέως χλωριωμένα αιθυλένια με τον σχηματισμό του αιθανίου ως κύρια προϊόντα, δείχνοντας ότι το διμεταλλικό σύστημα είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία για την επιτάχυνση των διαδικασιών αποχλωρίωσης και τη μετατροπή των χλωριωμένων υδρογονανθράκων σε μη τοξικά τελικά προϊόντα.

Η απόθεση ενός καταλυτικού δευτερεύοντος μετάλλου όπως Pd, Ni, και Cu επί της επιφανείας ενός αναγωγικού μετάλλου θα μπορούσε να ενισχύσει την αποτελεσματικότητα και την ταχύτερη αποχλωρίωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων και να αποτρέψει το σχηματισμό τοξικών προϊόντων αποχλωρίωσης των χλωριωμένων υδρογονανθράκων μέσω αναγωγής με υδρογόνο και όχι μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων. Επιπλέον, το είδος των προϊόντων που λαμβάνονται κατά την αντίδραση αποχλωρίωσης εξαρτάται από την ταυτότητα και τη μάζα φόρτωσης του δεύτερου μετάλλου που χρησιμοποιείται. Όταν το διμεταλλικό σύστημα χρησιμοποιείται για να αποσυντεθούν χλωριωμένοι υδρογονανθράκες, η αποτελεσματικότητα της αποχλωρίωσης θα μπορούσε να ενισχυθεί με την αύξηση της

φόρτωσης του δεύτερου μετάλλου. Ωστόσο, υψηλότερες τιμές φόρτωσης του καταλυτικού μετάλλου επί της αναγωγικής μεταλλικής επιφάνειας αναστέλλει την αποδοτικότητα αποχλωρίωσης και υπάρχει συνήθως μία βέλτιστη φόρτιση.

Αρκετά πειστικές εξηγήσεις, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού ενός γαλβανικού κυττάρου, η επιφάνεια κάλυψης του καταλυτικού μετάλλου επί αναγωγικού μετάλλου, και το απορροφούμενο ατομικού υδρογόνου, έχουν προταθεί για να εξηγήσουν αυτό το φαινόμενο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3, οι φωτοκαταλύτες TiO_2 μπορεί να φωτοδιεγείρονται από το υπεριώδες φως για να δημιουργήσουν ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής, ενώ η επιμετάλλωση του TiO_2 με Fe εμποδίζει τον ανασυνδυασμό οπών με ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της οξειδωτικής ικανότητας του TiO_2 . Επιπλέον, $\text{Ni}(\text{II})$ και τα παραγόμενα $\text{Fe}(\text{II})$ ιόντα από την αναερόβια διάβρωση του nZVI μπορεί να αντιδράσουν με φωτοπαραγόμενες οπές για να σχηματίσουν $\text{Ni}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{III})$ ιόντα και στη συνέχεια να μετατραπούν πίσω σε $\text{Ni}(\text{II}) / \text{Fe}(\text{II})$ ιόντα πάλι όταν αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια ή ανιόντα υδροξυλίου, με αποτέλεσμα την πρόληψη του ανασυνδυασμού της οπής-ηλεκτρονίου και την αύξηση των συνολικών ποσών των ριζών υδροξυλίου.



Εικόνα 4.3: Βελτιωμένη απόδοση photodechlorination των DCP και TCE με Fe / TiO_2 νανοσύνθετων παρουσία ιόντων Ni (II) και 365 nm υπεριώδες φως υπό ανοξικές συνθήκες.

4.6. ΜΕΙΩΣΗ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ NZVI

4.6.1. Αποχλωρίωση χλωριωμένων ενώσεων

Η χρήση ZVI μικροκλίμακας και νανοκλίμακας για τη μείωση των οργανικών ρυπαντών έχει διερευνηθεί ευρέως. Ο ZVI μικροκλίμακας έχει αποδειχθεί ότι αποχλωριώνει αποτελεσματικά πολλούς ρύπους προτεραιότητας. Έρευνες πρότειναν τρεις πιθανές πορείες για αποχλωρίωση στο σύστημα $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O}$. Η πρώτη οδός περιλαμβάνει την αποχλωρίωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων με μεταφορά ηλεκτρονίων κατευθείαν από την επιφάνεια σιδήρου στους προσροφημένους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι πιστεύεται ότι είναι η κυρίαρχη οδός αποχλωρίωσης. Η δεύτερη οδός περιλαμβάνει την αναγωγή με ιόντα δισθενούς σιδήρου, τα οποία είναι άμεσα προϊόντα της διάβρωσης σε υδατικά συστήματα.

Διαλυμένα ιόντα δισθενούς σιδήρου είναι ένα ήπιο αναγωγικό, ικανό να προκαλεί αφαιολογόνωση κάποιων χλωριωμένων υδρογονανθράκων. Η σημασία αυτής της διαδικασίας είναι ο σχηματισμός μιας επιφάνειας δεσμευμένου δισθενούς σιδήρου, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη μακροχρόνια σταθερότητα του ZVI. Επιπλέον, το τρίτο μοντέλο για αποχλωρίωση με ZVI περιλαμβάνει την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων με ατομικό υδρογόνο που παράγεται από τη μείωση του νερού όταν υπάρχουν σε διάλυμα καταλύτες όπως Ni, Pd, Pt που είναι παρόντα στο διάλυμα.

Μολονότι τα ZVI έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως το δραστικό υλικό για επεξεργασία του εδάφους και των υπόγειων υδάτων μολυσμένων με χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής των χλωριωμένων παραπροϊόντων, ο αργός ρυθμός αντίδρασης, και η αδυναμία να αποχλωρίωσουν πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB). Ένα από τα πλεονεκτήματα της χρήση σε νανοκλίμακα υλικών σιδήρου είναι ότι η χρήση nZVI μπορεί να υποβαθμίσει τις προσμείξεις που δεν μπορούν να αντιδράσουν με μικροσκοπική ZVI όπως PCB και τα χλωριωμένα αρωματικά. Έρευνα έδειξε ότι nZVI μπορεί να αποσυνθέσουν αποτελεσματικά περισσότερες από (>) 30 οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των αλογονωμένων υδρογονανθράκων, χλωριωμένα αρωματικά, νιτροαρωματικές, παρασιτοκτόνα, και οργανικές χρωστικές.

Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι τα σωματίδια nZVI έχουν μεγαλύτερο ειδικό εμβαδόν επιφάνειας και έχουν υψηλότερη επιφάνεια αντιδραστικότητας από τα αντίστοιχα ZVI μικροκλίμακας. Ωστόσο, η αυξημένη περιοχή επιφάνειας από μόνη της δεν είναι επαρκής για να εξηγήσει την υψηλή δραστικότητα του nZVI. Η υψηλότερη πυκνότητα των αντιδραστικών θέσεων στην επιφάνεια και η μεγαλύτερη εγγενής δραστικότητα των θέσεων στην επιφάνεια μπορεί επίσης να είναι οι πιθανοί λόγοι για την αυξημένη δραστικότητα της nZVI.

Η μείωση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων με σωματίδια σιδήρου γενικά πιστεύεται ότι είναι μια επιφανειακή αντίδραση και η κινητική των μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μοντελοποιήσουν την κινητική της αντίδρασης χλωριωμένων υδρογονανθράκων με nZVI. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις των χλωριωμένων υδρογονανθράκων, η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να απλοποιηθεί με την αντίδραση αποχλωρίωσης ψευδο-πρώτης τάξης, ενώ ο ρυθμός της αντίδρασης θα αλλάξει σε κινητική μηδενικής τάξης όταν οι επιφανειοδραστικές θέσεις καταλαμβάνονται από το υπερφορτωμένο υπόστρωμα. Πιστεύεται ότι οι σταθερές ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης για αποχλωρίωση χλωριωμένων υδρογονανθράκων με nZVI ήταν υψηλότερες από ότι με μικροσκοπική ZVI.

Οι τρόποι αποχλωρίωσης χλωριωμένων υδρογονανθράκων με ZVI είναι αρκετά καλά κατανοητοί. Οι χλωριωμένοι υδρογονανθράκες συνήθως μειώνονται κατά ZVI και απελευθερώνουν ιόντα χλωρίου, ενώ όπου το ZVI οξειδώνεται προμηθεύουν ηλεκτρόνια. Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί αντίδρασης περιλαμβάνουν β-εξάλειψη, υδρογονόλυση, και υδρογόνωση. Η β-Αποβολή είναι η κύρια οδός αντίδρασης για την αποχλωρίωση των χλωριωμένων αιθυλενίων, ενώ η υδρογονόλυση και η υδρογόνωση είναι οι ήπιες αντιδράσεις. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να εξηγήσουν το σχηματισμό του αιθανίου και του αιθυλενίου ως κύρια προϊόντα, με μικρές ποσότητες των χλωριωμένων ενδιάμεσων και ασετυλίνης όταν TCE ή PCE είναι αποχλωριωμένα από ZVI.

Το μονοπάτι β-αποβολής συνεπάγεται τη μεταβίβαση των δύο ηλεκτρονίων για την παραγωγή χλωροακετυλίνης από χλωριωμένους υδρογονανθράκες. Η χλωροακετυλίνη έπειτα υφίσταται υδρογονόλυση για να σχηματίσει ακετυλένιο, το οποίο υφίσταται περαιτέρω μεταφορά δύο ηλεκτρονίων προς σχηματισμό αιθανίου και του αιθενίου.

Η αντίδραση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων με nZVI είναι ελαφρώς διαφορετική από ότι με μικροσκοπική ZVI. Ο μηχανισμός της αντίδρασης και τη διανομής

των προϊόντων εξαρτώνται από το ρυθμό έκλυση H_2 και το βαθμό κρυσταλλικότητας του $nZVI$.

Έχει αποδειχθεί ότι πολλοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες μπορούν έμμεσα να αποχλωριωθούν αποτελεσματικά από ατομικό υδρογόνο που παράγεται από την αναγωγή του ύδατος από την διάβρωση του ZVI . Αυτή η αντίδραση απαιτεί έναν καταλύτη, και χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες αντιδρούν με προσροφημένο υδρογόνο που περιλαμβάνει το σχηματισμό συμπλοκών υδριδίου επί της επιφανείας του σιδήρου. Υπό αναερόβιες συνθήκες, το υδρογόνο παράγεται μετά την διάβρωση του σιδήρου.

Μολονότι τα παραγόμενα αέρια θα εμποδίζουν την μεταφορά μάζας των ρύπων προς την αντιδραστική θέση επί της επιφανείας του σιδήρου, η σκοπιμότητα της ταχείας αποχλωρίωσης με υδρογόνο εξακολουθεί να είναι αξιόπιστη με την παρουσία αποτελεσματικών καταλυτών όπως το παλλάδιο (Pd), ο λευκόχρυσος (Pt), το ρουθίνιο (Ru), ο χαλκός (Cu), και το νικέλιο (Ni). Καθώς το ZVI διαβρώνει, τα πρωτόνια από το νερό μειώνονται σε προσροφημένα άτομα H και αερίου H_2 στην επιφάνεια του καταλυτικού δεύτερου μετάλλου. Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες συνέχεια προσροφούνται στην επιφάνεια των διμεταλλικών νανοσωματιδίων όταν ο δεσμός $C-Cl$ είναι σπασμένος, και στη συνέχεια υφίστανται αντίδραση υδροαποχλωρίωσης με αντικατάσταση του ατόμου του χλωρίου με υδρογόνο.

4.6.2. Μείωση των νιτρικών ιόντων

Η επεξεργασία των νιτρικών και νιτρωδών προσμείξεων στα υπόγεια ύδατα και το πόσιμο νερό από ZVI μικροκλίμακας και νανοκλίμακας έχει γίνει πρόσφατα μία από τις καινοτόμες τεχνολογίες για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Συνήθως η αντίδραση αναγωγής νιτρικών κατά ZVI είναι σχετικά ευαίσθητη στο pH , και τα νιτρικά είναι ένα γνωστός οξειδωτικός αναστολέας διάβρωσης σιδήρου λόγω του σχηματισμού ενός στρώματος οξειδίου υπερκείμενη.

Η τιμή του pH ελέγχει τον ρυθμό μείωσης και της αποτελεσματικότητας των νιτρικών κατά ZVI και επηρεάζει τον σχηματισμό της παθητικής στοιβάδας οξειδίου του ZVI . Έρευνες ανέφεραν ότι σκόνη ZVI μικροκλίμακας θα μπορούσε να μειώσει αποτελεσματικά το νιτρικό μόνο όταν το pH ήταν <4 , το οποίο ήταν αρκετά χαμηλό ώστε να διαλύσει τα παθητικά στρώματα οξειδίου. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι η νιτρική αναγωγή με μικροκλίμακα ZVI ήταν πολύ περιορισμένη σε σχεδόν ουδέτερο pH λόγω του σχηματισμού ενός μαύρου φιλμ οξειδίου επί της επιφανείας του ZVI . Αρκετές στρατηγικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας μείωσης και του ποσοστού νιτρικών αλάτων σε τιμή σχεδόν ουδέτερου pH .

Η εισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα στο σύστημα ZVI για χαμήλωμα του pH του διαλύματος βρέθηκε να είναι αποτελεσματική για τη νιτρική μείωση. Έρευνες χρησιμοποίησαν ένα σύστημα πεπιεσμένου CO_2/ZVI για την αναγωγή των νιτρικών υπό ανοξική κατάσταση. Το σύστημα υπό πίεση έχει δυναμικά πλεονεκτήματα από τη χρήση λιγότερου αερίου CO_2 και την επίτευξη ισορροπίας pH γρηγορότερα από ό, τι ένα σύστημα με φυσαλίδες CO_2 . Ωστόσο, το pH αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της οξείδωσης του ZVI , με αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού μείωσης νιτρικών.

Εκτός από τη μείωση της τιμής του pH με προσθήκη CO_2 ή οργανικού ρυθμιστικού, η αποτελεσματικότητα μείωσης και ο ρυθμός μπορεί να αυξηθούν με την προσθήκη του ιόντων σιδήρου (Fe^{2+}) ή χαλκού (Cu^{2+}). Ο κύριος ρόλος του επιφανειακά προσροφημένου Fe^{2+} είναι να προκαλέσει ή να επιταχύνει τις εξελίξεις των φάσεων των διαβρωτικών επιχρισμάτων του σιδήρου προς πιο ενεργές τιμές που θα μπορούσαν να στηρίξουν υψηλότερη

αντιδραστικότητα ZVI. Η αναγωγή των νιτρικών αποτελείται συνήθως από τρία στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, ένα πρωτόνιο συμμετέχει άμεσα στην διάβρωση του ZVI. Το δεύτερο στάδιο είναι πολύ αργό λόγω του σχηματισμού των άμορφων οξειδίων στην επιφάνεια του ZVI, ενώ το τρίτο στάδιο χαρακτηρίζεται από την ταχεία ταυτόχρονη αναγωγή των νιτρικών με την εξαφάνιση του υδατικού Fe^{2+} . Προσθήκη Fe^{2+} θα προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του ZVI για να σχηματίσει $Fe(II)$, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό των δομικών $Fe(III)$ και την αύξηση της αναλογίας $Fe(III)/Fe(II)$. Ο μετασχηματισμός των άμορφων οξειδίων του σιδήρου σε κρυσταλλικό δομικό μαγνητίτη ενεργοποιεί τον ταχύ ρυθμό απομάκρυνσης νιτρικών παρουσία Fe^{2+} .

Διαφορετική από τον ρόλο του Fe^{2+} σε ZVI/νιτρικό σύστημα/νερό, η προσθήκη του ιόντος χαλκού ενισχύει σημαντικά το ρυθμό αναγωγής των νιτρικών σε σχεδόν ουδέτερο pH. Έρευνες διερεύνησαν την επίδραση τριών ευγενών μετάλλων, Pd, Pt, και Cu, σχετικά με την αποτελεσματικότητα μείωσης και αναλογίας για το νιτρικό. Βρήκαν ότι το ποσοστό μείωσης νιτρικών κατά παρουσία ZVI 0,44% Cu (ατομικός λόγος) ήταν τρεις φορές υψηλότερες από εκείνες σε παρουσία Pd και Pt. Αυτό μπορεί πιθανώς να οφείλεται στην προσρόφηση νιτρικών επί της επιφανείας Cu και στην ταχεία μείωση σε αμμωνία από γειτονικό προσροφημένο άτομο υδρογόνου.

Άλλη διαθέσιμη στρατηγική για την αποτελεσματική μείωση του νιτρικού σε σχεδόν ουδέτερο pH είναι η χρήση του nZVI. Έρευνες έδειξαν ότι η χρήση του nZVI για αναγωγή νιτρικών έχει πολλά πλεονεκτήματα. Αυτές περιλαμβάνουν την αύξηση του ποσοστού μείωσης, τη μείωση αναγωγικής δοσολογίας και την παραγωγή μη τοξικών τελικών προϊόντων. Ξεκάθαρη διευκρίνιση ότι τα nZVI επιταχύνουν όχι μόνο το ποσοστό αναγωγής των νιτρικών σε σχεδόν ουδέτερο pH, αλλά μεταβάλλουν επίσης τις οδούς αντίδρασης για την παραγωγή φιλικών προς το περιβάλλον τελικών προϊόντων.

4.6.3. Μείωση βρωμικού και υπερχλωρικού οξέος

Το βρωμικό άλας είναι ένα πυρίμαχο υποπροϊόν κατά την διάρκεια των διαδικασιών απολύμανσης/οξειδωσης στην επεξεργασία του νερού. Αυτή η ένωση έχει χαρακτηριστεί ως μια πιθανή καρκινογόνος με το τρέχον μέγιστο επίπεδο μόλυνσης των $10 \mu\text{g L}^{-1}$ στο εθνικό πρότυπο για το πόσιμο νερό των Ηνωμένων Πολιτειών. Μόνο σε λίγες μελέτες έχει εφαρμοστεί τεχνολογία ZVI στην επεξεργασία του βρωμικού σε υδατικό διάλυμα. Έρευνες διαπίστωσαν ότι το βρωμικό άλας μπορεί να αναχθεί σε ιόντα βρωμιδίου με μικροκλίμακα ZVI και η αντίδραση αναγωγής είναι μια επιφανειακή αντίδραση με μεσολάβηση.

Η καταβύθιση του οξυ-υδροξειδίου του σιδήρου επί της επιφανείας ZVI έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντιδραστικότητας ZVI προς αναγωγή βρωμικού οξέος. Πολλές περιβαλλοντικές παράμετροι επηρεάζουν την απόδοση και το ποσοστό της μείωσης βρωμικού από ZVI. Η ενσωμάτωση του ιόντος του χαλκού οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού μείωσης του βρωμικού με ZVI, ενώ η ενσωμάτωση ενός ιόντος παλλαδίου είχε μικρή επίδραση στη μείωση βρωμικού. Το ενισχυμένο ποσοστό μείωσης βρωμικού παρουσία χαλκού είναι πιθανότατα το αποτέλεσμα του νεοσχηματισθέντος ενεργού $Cu(I)$ στην επιφάνεια του σιδήρου.

Αντιθέτως, η δραστηριότητα του ZVI προς μείωση βρωμικού μειώθηκε κατά έναν παράγοντα $1,3-2,0\times$ παρουσία $5-35 \text{ mg DOC L}^{-1}$ χουμικό οξύ, λόγω της ταχείας συμπλοκοποίησης χουμικού οξέος με είδη σιδήρου.

Το υπερχλωρικό οξύ, είναι ένας συνήθως χρησιμοποιούμενος παράγοντας ως επιταχυντικό και οξειδωτικό σε ποικιλία πυρομαχικών και πυροτεχνημάτων, και συχνά εντοπίζεται σε υπόγεια ύδατα. Πρόσφατα, το υπερχλωρικό έχει αναγνωριστεί ως ένα αίτιο ενδοκρινικών

χημικών διαταραχών και ανακοινώθηκε από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος στους ρύπους του πόσιμου νερού και καταγράφηκε στον κατάλογο υποψήφιων ουσιών. Διάφορες τεχνολογίες, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης, βιολογικών και ηλεκτροχημικών διεργασιών, έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μείωση του υπερχλωρικού ή του χλωρίδιου μέσω της διαδοχικής αντίδρασης αναγωγής. Πρόσφατα, μερικές μελέτες πρότειναν ότι υπερχλωρικό μπορεί επίσης να μειωθεί με ZVI. Ωστόσο, ο ρυθμός μείωσης του υπερχλωρικού από nZVI είναι σημαντικά πιο αργός από ό, τι πολλές άλλες μολυσματικές ουσίες. Αν και παρατηρήθηκε μερική αποικοδόμηση υπερχλωρικού από γυμνά ZVI κατά τη διάρκεια 57 ημερών πειραματικής πορείας, το υπερχλωρικό βρέθηκε να έχει μειωθεί εν μέρει (4.1% -82%) με υδατικό οξύ ZVI μετά από 14 ημέρες.

Διάφορες μέθοδοι όπως η χρήση του nZVI και ο συνδυασμός της βιολογικής αναγωγής με ZVI έχουν αναπτυχθεί για την ενίσχυση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης και του ποσοστού μείωσης υπερχλωρικού άλατος. Το nZVI επίσης μπορεί να μειώσει το χλωρικό, το χλωριώδες, το υποχλωριώδες σε τάξη χλωρίδιου κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης υπερχλωρικού σιδήρου υπολογίζεται ότι είναι $79.02 \pm 7.75 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Αυτή η μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης σημαίνει ότι η μείωση υπερχλωρικού είναι μια ελεγχόμενη κινητική αντίδραση. Πρόσφατα, ο συνδυασμός των μικροβιακών αντιδράσεων με ZVI έχει βρεθεί ότι μειώνει αποτελεσματικά το υπερχλωρικό υπό αναερόβιες συνθήκες. Η βιολογική μείωση του υπερχλωρικού από αυτότροφους μικροοργανισμούς που προσκολλώνται πάνω σε ZVI διερευνήθηκε σε δύο πειράματα συνεχούς ροής σε στήλες. Το αέριο υδρογόνο που παράγεται από την διάβρωση του ZVI θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως δότης ηλεκτρονίων από τους αυτότροφους μικροοργανισμούς για να μειωθεί το υπερχλωρικό σε χλωριούχο.

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης υπερχλωρικού ήταν σε μεγάλο βαθμό εξαρτημένη από τη δοσολογία και το εμβαδόν επιφάνειας του ZVI. Παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης υπερχλωρικού από το εμβαδόν επιφάνειας υπολογίστηκαν για τις μακροπρόθεσμες μελέτες σε στήλες, πράγμα που σημαίνει ότι η αφαίρεση υπερχλωρικού λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του σιδήρου. Έχει βρεθεί ότι το υπερχλωρικό αρχικά προσροφάται στην επιφάνεια του σιδήρου, ακολουθούμενο από μια αναγωγή σε χλωριούχο. Ωστόσο, ο μηχανισμός της αντίδρασης για τη μείωση υπερχλωρικού δεν είναι καλά εδραιωμένος.

4.6.4. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Εκτός από τη μείωση των αλογονωμένων οργανικών ενώσεων και ανιόντων, ZVI μικροκλίμακας και νανοκλίμακας έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά υλικά για την απομάκρυνση των διαλυμένων ιόντων μετάλλου όπως Se (VI), As(V), Cr (VI), και Pb (II). Η απομάκρυνση των δισθενών ιόντων που περιέχουν Cu (II), Ni (II), Cd (II), Zn (II) και Pb (II) έχει τεκμηριωθεί καλά. Η απομάκρυνση των ιόντων δισθενούς μετάλλου σε όξινη απορροή των ορυχείων από ZVI αναφέρθηκε επίσης υπό όξινες συνθήκες. Επιπλέον, η μείωση του Cr (VI), Se (VI), και As (V) με ZVI έχει εξεταστεί ευρέως, και διαπιστώθηκε ότι αυτά τα τοξικά μέταλλα θα μπορούσαν να μειωθεί κατά ZVI στα επίπεδα χαμηλής οξειδωσής τους και στη συνέχεια να συγκαθιζάνουν με οξυ-υδροξείδιο τριθενούς σιδήρου επί της επιφάνειας των σωματιδίων ZVI.

Έρευνες ανέπτυξαν υποστηρικτικά νανοσωματίδια ZVI (ferrogels), οι οποίες είναι 10-30 nm σε διάμετρο, για την αποκατάσταση των μεταλλικών ιόντων σε υδατικό διάλυμα. Οι «ferrogels» διαχωρίστηκαν ταχέως και ακινητοποίησαν Cr (VI) και Pb (II) από ένα υδατικό

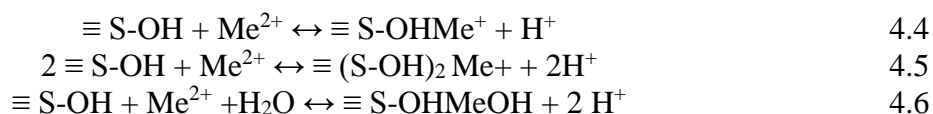
διάλυμα με τη μείωση του Cr (VI) προς Cu (III) και του Pb (II) σε Pb (0), ενώ οξειδωσαν ZVI σε γαιτίτη. Επιπλέον, οι ρυθμοί αποκατάστασης του Cr (VI) και Pb (II) με ferrogels είναι μέχρι 30 × υψηλότερες από εκείνες για ρινίσματα σιδήρου ή σκόνη σιδήρου σε Fe μοριακή βάση. Έρευνες χρησιμοποίησαν nZVI για την απομάκρυνση του As (V)

Διάφορες παραμέτροι, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας, της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, το pH, τα ανόργανα ανιόντα, επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και την ταχύτητα απομάκρυνσης των μεταλλικών ιόντων από ZNI. Η αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης από 25°C έως 65°C, αύξησε τα ποσοστά απομάκρυνσης του As (VI), ενώ παρατηρήθηκε επίσης η ανταγωνιστική προσρόφιση φωσφορικού και θεικού. Σε υψηλή αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, ο ρυθμός απομάκρυνσης μετατοπίστηκε από την κινητική ποσοστού ψευδο-πρώτης τάξης να έκφραση ρυθμού μηδενικής τάξεως.

Η τιμή pH του διαλύματος είναι επίσης ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ικανότητα απομάκρυνσης του Se (VI). Η υψηλής απόδοση αφαίρεση του Se (VI) τόσο με νανομεγέθη ZVI και διμεταλλικό Ni/Fe παρατηρήθηκε σε pH <8.0. Έρευνα αξιολόγησε τις επιδράσεις των πέντε παραμέτρων συμπεριλαμβανομένων των δυνητικών του pH, την οξειδωση-αναγωγή (ORP), την αναλογία υγρό-προς-στερεό (L/S), την οργανική ύλη, και τη μικροβιακή δραστηριότητα για την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στα ZVI σταθεροποιημένα εδάφη. Βρήκαν ότι η τιμή του pH ήταν ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την κινητικότητα του Cr, Cu και Zn στην ZVI-σταθεροποιημένου εδάφους, ενώ η αναλογία L/S και η μικροβιακή δραστηριότητα ήταν σημαντικοί παράγοντες για τη σταθερότητα. Επιπλέον, η μελέτη δείχνει ότι περιβαλλοντικοί παράγοντες επηρεάζουν κυρίως την κινητικότητα του Zn, ακολουθούμενοι από Cu, As, και Cr. Επίσης, η συνύπαρξη των μεταλλικών ιόντων επηρεάζει την απόδοση απομάκρυνσης του άλλου ιόντος μετάλλου από ZVI.

Διάφοροι μηχανισμοί, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφισης, της καθίζησης, και η βιολογικός μεσολαβούμενη μεταμόρφωση, έχουν προταθεί για να εξηγήσουν την απομάκρυνση ανόργανων ρυπαντών. Η απευθείας αναγωγή των μεταλλικών ιόντων που συμβαίνουν στην επιφάνεια του σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την ηλεκτροχημική αναγωγή του είδους μετάλλου πάνω στην επιφάνεια του σιδήρου ή της συγκόλλησης, η οποία μπορεί να προβλεφθεί θεωρητικά με τις πρότυπες δυνατότητες μείωσης των μετάλλων.

Ακίνητοποίηση των ιόντων μετάλλου λαμβάνει χώρα με ρόφιση στο αντιδραστικό μέσον ή καταβύθιση από τη διαλυμένη φάση. Η καθίζηση των μετάλλων με την αναγωγή σε μία λιγότερο διαλυτή μορφή είναι ένας συνδυασμός της διαδικασίας μετασχηματισμού ακολουθούμενος από μία διαδικασία ακίνητοποίησης. Επιπλέον, η ρόφιση είναι μια αβιοτική αντίδραση όπου η μολυσματική έλκεται στην επιφάνεια με υδρόφοβη αλληλεπίδραση, ηλεκτροστατική έλξη, και/ή την επιφανειακή σύμπλεξη. Συνήθως, η βάση για μια αντίδραση ρόφισης είναι η διάβρωση του ZVI και το κρυσταλλικό οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, όπως το πράσινο της σκουριάς, ο λεπιδοκροκίτης και ο μαγνητίτης. Τα οξείδια του σιδήρου στην επιφάνεια των ZVI γενικά καλύπτονται με υδροξυλομάδες σε υδατικά διαλύματα, και στη συνέχεια υφίστανται την επιφανειακή αντίδραση συμπλοκοποίησης με δισθενή κατιονικά ιόντα μετάλλου.



Αμφότερες οι διαδικασίες ρόφισης και καταβύθισης είναι αναστρέψιμες, και ως εκ τούτου μπορεί να απαιτήσουν την αφαίρεση των αντιδραστικών υλικών και των

συσσωρευμένων προϊόντων, η οποία εξαρτάται από τη σταθερότητα των ακινητοποιημένων ενώσεων και τη γεωχημεία των υπόγειων υδάτων. Η κατακρήμνιση επιφάνειας και προσρόφησης έχουν αποδειχθεί να είναι κυρίαρχος μηχανισμός για την απομάκρυνση του As (V) και As (III) τόσο από μικροκλίμακα όσο και νανοκλίμακα ZVI. Η αυθόρμητη οξειδωση του ZVI σε υδατικό διάλυμα οδηγεί στο σχηματισμό του Fe(II) και οξειδίων του σιδήρου, με αποτέλεσμα την πρόσληψη του As(V) σε όξινα-υδροξύλια σιδήρου με ένα μηχανισμό συνδετήρα-ανταλλαγής που αντικαθιστά τον επιφανειακό δεσμό ιόντος υδροξειδίου με ένα μη αναστρέψιμο και σταθερή αρσενικό ή συγκρότημα δισχιδούς εσωτερική σφαίρα.

4.7. ΕΥΣΤΑΘΕΙΑ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

Σε γενικές γραμμές, η κινητικότητα των σωματιδίων σε κορεσμένους υδροφόρους ορίζοντες σχετίζεται άμεσα με τον αριθμό των συγκρούσεων των σωματιδίων με τα πορώδη μέσα και τη Brownian διάχυση. Είναι επίσης κοινώς αποδεκτό ότι τα σωματίδια σιδήρου νανοκλίμακας επιτρέπουν στα σωματίδια να ξεπεραστούν οι περιορισμοί της βαρυτικής δύναμης και να συμμορφώνονται με την κίνηση Brown για την κίνηση των σωματιδίων και τη διασπορά. Ωστόσο, η κινητικότητα των σωματιδίων nZVI σε κορεσμένα πορώδη μέσα είναι συνήθως περιορισμένη και οι πρακτικές αποστάσεις μεταφοράς των nZVI είναι μόνο μερικά εκατοστά ή λιγότερο για τα γυμνά και μη υποστηριζόμενα νανοσωματίδια, στοιχείο που πιθανώς οφείλεται σε διήθηση από το διάλυμα με σύνδεση σε υλικά υδροφορέα και συσσωμάτωση και καθίζηση του nZVI για τη σύνδεση πόρων.

Αρκετές μελέτες έχουν αποδείξει την αποτελεσματικότητα της χρησιμοποίησης οργανικού πολυμερούς ή της υποστήριξης ομοιογενούς διασποράς nZVI νανοσωματιδίων για να ενισχυθεί η σταθερότητα και η κινητικότητά τους, όπως δείχνεται στον Πίνακα 4.4. Διάφοροι σταθεροποιητές, συμπεριλαμβανομένων θειόλες, καρβοξυλικά οξέα, επιφανειοδραστικά, και τα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί για την πρόληψη της συσσωμάτωσης των οξειδίων του σιδήρου (νανοκλίμακας) και των σωματιδίων ZVM.

Υλικά	Περιγραφή	Μέγεθος Σωματιδίων (nm)
Επιφανειακή τροποποίηση Καρβοξυμέθυλο κυτταρίνη Κόμμι γκουάρ	Η λειτουργική ομάδα OH καρβοξυμέθυλο κυτταρίνης εμπλέκεται στην αλληλεπίδραση με παραγόμενο NZVI. Η ανάμειξη του RNIP με κόμμι γκουάρ (MW 3000 kDa και ιξώδες 0,5 g L ⁻¹) μπορεί να αποτρέψει τη συσσώρευση και την εξασφάλιση της κινητικότητας των RNIP στο υπόγειο περιβάλλον.	17.2 – 18.6 162 ±5
Ανιονικοί ηλεκτρολύτες	Οι προσροφημένοι πολυηλεκτρολύτες μπορεί να αποτρέψουν τη συσσώρευση του RNIP με τη δύναμη απόθησης των ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος, οσμωτικού, και ελαστικό-στερικούς.	5-40
Τροποποίηση πολυμερούς	RNIP τροποποιημένο με poly (στυρενοσουλφονικό) (PSS), χιτοζάνη, πολυασπαρτικό και PV3A μπορεί να αποτρέψει τη συσσώρευση.	63-75
Υποστηρικτικά		

Υδρόφιλος άνθρακας	Ο υποστηρικτής σταθεροποιημένος NZVI παρήχθη από την μείωση των ιόντων δισθενούς σιδήρου προσροφημένο επί του υδρόφιλου άνθρακα.	30-100
Μεμβράνη	Πολυακρυλικό οξύ, πολυαιθερο σουλφόνη, PMMA, PVDF, καινάιλον 66, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ως υποστηρικτής για τη σταθεροποίηση NZVI με το αιθυλένιο γλυκόλης ως παράγοντα σταυρωτής σύνδεσης.	31-60
Μαγνητίτης	NZVI συντιθέμενος με αναγωγή NaBH_4 που ήταν προσκολλημένη στην επιφάνεια Fe_3O_4 , λόγω της μαγνητικής δυνάμεως. Αυτό αποτρέπει τη συσώρευση του NZVI.	1-100
Πυριτίο	TEOS και σιδηρούχα ως πρόδρομος του οξειδίου του πυριτίου και σιδήρου που αναμίχθηκαν και στη συνέχεια μέσω του μηχανισμού κolloειδούς-πηκτώματος και μείωσης του NaBH_4 του πυριτίου ενσωματώθηκε με σχηματισθέν NZVI	-

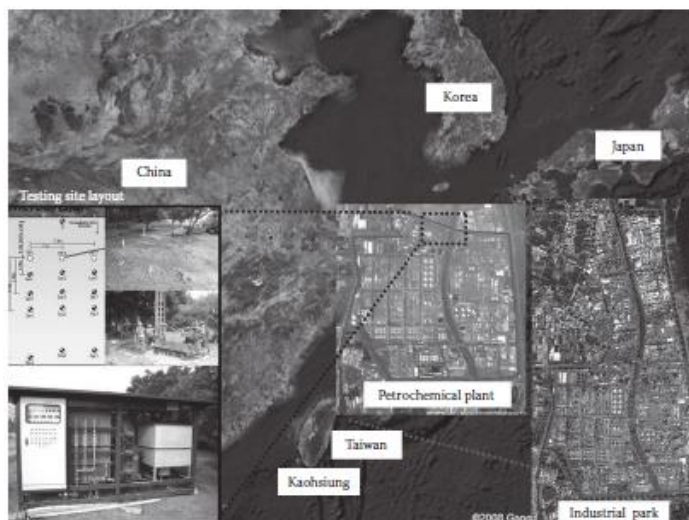
Πίνακας 4.4: Μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την σταθεροποίηση νανοσιδήρων μηδενικού σθένους.

Η σταθερότητα και η δραστηριότητα των διμεταλλικών νανοσωματιδίων μπορούν επίσης να διατηρηθούν με τη χρήση ενός σταθεροποιητή.

4.8. ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΣΤΙΣ ΗΝΩΜΕΝΕΣ ΠΟΛΙΤΕΙΕΣ, ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΤΑΪΒΑΝ

Η εφαρμογή του nZVI για την επί τόπου εξυγίανση σε υπόγεια ύδατα έχει διεξαχθεί με μια ποικιλία πεδίων. Μέχρι σήμερα, 58 έργα αποκατάστασης nZVI έχουν ολοκληρωθεί ή βρίσκονται σε εξέλιξη σε όλο τον κόσμο σε μια πιλοτική κλίμακα. Μεταξύ αυτών, 36 έργα αποκατάστασης διεξήχθησαν στις Ηνωμένες Πολιτείες, συμπεριλαμβανομένων οκτώ περιπτώσεων, με εφαρμογή σε πλήρη κλίμακα. Η Ευρώπη είναι μια άλλη ταχέως αναπτυσσόμενη περιοχή, όπου 17 τοποθεσίες, που βρίσκονται κυρίως στην Τσεχική Δημοκρατία και τη Γερμανία, έχουν ανατεθεί, συμπεριλαμβανομένων τριών αναπτύξεων μεγάλης κλίμακας. Στην Ταϊβάν, τρεις πιλοτικές δοκιμές κλίμακας έχουν εφαρμοστεί από το 2006.

Επί τη βάση των στοιχείων που συλλέγονται από την επίδειξη πεδίου, φαίνεται να υπάρχει απλή κατευθυντήρια γραμμή για να εξασφαλιστεί η επιτυχία αποκατάστασης του nZVI στον τομέα. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της επεξεργασίας, όπως την αφαίρεση πηγής ή τη διαχείριση της οδού, τοποθεσία με υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά, και την «ωριμότητα» της τεχνολογίας nZVI. Επιπλέον, η τρέχουσα κατανόηση σχετικά με την αλληλεπίδραση μεταξύ nZVI και υδροφόρου ορίζοντα στο περιβάλλον εξακολουθεί να είναι περιορισμένη. Οι γεωχημικές ιδιότητες του υδροφορέα μπορεί να αλλάξουν από την τροποποίηση του nZVI, ενώ η κινητικότητα των nZVI επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την γεωχημεία των υδροφορέων.



Εικόνα 4.5: Περιοχή ελέγχου (200m^2) nZVI από ψηλά. Υπάρχει ένα πετροχημικό εργοστάσιο που ελέγχει την Καοσιούνγκ και την Ταιβάν χρησιμοποιώντας ένα ημισυνεχές σύστημα αντίδρασης.

Η πρώτη επίπτωση της γεωχημείας του νερού στην nZVI είναι πιθανό να είναι η σταθεροποίηση των σωματιδίων. Το nZVI εύκολα σχηματίζει ένα συσσωμάτωμα και γίνεται ένα μεγαλύτερο σωματίδιο (συνήθως μικροκλίμακα) απουσία κατάλληλων σταθεροποιητών. Η πολυμερική σταθεροποίηση χρησιμοποιώντας ένα ευρύ φάσμα πολυμερών όπως PAA και CMC, είναι ο πιο κοινός τρόπος για την σταθεροποίηση nZVI στον υδροφόρο. Ωστόσο, η συγκέντρωση του σταθεροποιητή που εφαρμόζεται σε πολύ nZVI πέφτει φυσικά στα υπόγεια νερά, λόγω του αποτελέσματος αραιώσης. Η συνάθροιση της nZVI εμφανίζεται μετά την ένεση, όπως έχει παρατηρηθεί από τις εικόνες SEM του δείγματος εδάφους.

Η μεταφορά των νανοσωματιδίων στον υδροφόρο ορίζοντα είναι μια περίπλοκη διαδικασία με φυσικοχημικές και βιολογικές αλληλεπιδράσεις. Η μεταφορά nZVI στον υδροφόρο ορίζοντα σε μεγάλο βαθμό ελέγχεται από ιοντική ισχύ, pH και τη διαλυμένη οργανική ύλη (π.χ. φουλβικό οξύ και χουμικό οξύ), και υπόγεια υδρολογία, όπως η υδραυλική αγωγιμότητα και το πορώδες.

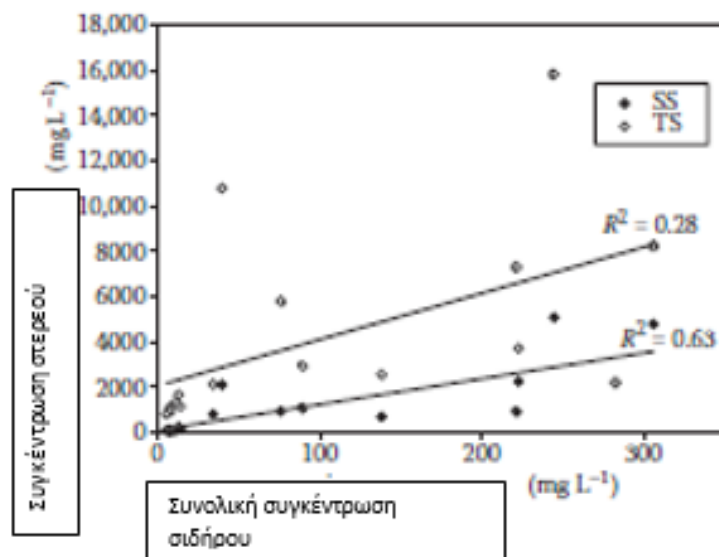
Γενικά, μία μείωση στην ιοντική ισχύ και μια αύξηση στην συγκέντρωση διαλυμένου οργανική ύλη τείνουν να ευνοούν την μεταφορά nZVI. Η απόσταση έως 3m έχει παρατηρηθεί σε μελέτες πεδίου μέσα στην αμμώδη υδροφόρο με υψηλή υδραυλική αγωγιμότητα. Ακόμα, υπάρχουν πολλές αβεβαιότητες που σχετίζονται με τον τομέα εφαρμογής της nZVI, συμπεριλαμβανομένης της έκτασης της μετανάστευσης nZVI πλευρικά και κάθετα, τις αλλαγές στην αντιδραστικότητα λόγω παθητικοποίησης με υπόγεια συστατικά, και την αλλαγή των μικροβιακών δραστηριοτήτων. Για να ελαχιστοποιηθεί αυτή η αβεβαιότητα, απαιτείται μια λεπτομερής και ακριβής εκτίμηση χώρου πριν από την ένεση του nZVI.

Μια ανασκόπηση των πρόσφατων έργων nZVI αποκαλύπτει μεγάλες διακυμάνσεις των βασικών παραμέτρων. Για τις περισσότερες δοκιμές, φαίνεται ότι οι αλλαγές συγκέντρωσης στην πρόσμειξη είναι οι μόνες διαθέσιμες πληροφορίες για την εκτίμηση της αποτελεσματικότητας των επιδόσεων nZVI. Ωστόσο, πρέπει να ληφθούν υπόψη παράμετροι, όπως το μέγεθος των ζωνών επεξεργασίας και άλλοι όπως η διάρκεια της λειτουργίας, να συγκρίνουν τις δοκιμές πεδίου σε σταθερή βάση. Με άλλα λόγια, μπορεί να είναι αναγκαίο να καθοριστεί και να εφαρμοστεί ένας πιο γενικευμένος δείκτης αποτελεσματικότητας, ο οποίος είναι μια συνάρτηση του χρόνου λειτουργίας, του μεγέθους των επεξεργασμένων, και

της αποτελεσματικότητας της υποβάθμισης (ολοκληρωμένα πάνω από την περιοχή θεραπείας), για να καταστεί δυνατή μια πιο ουσιαστική σύγκριση.

Επί του παρόντος, τα δεδομένα πεδίου είναι σπάνια και ανεπαρκή να παρέχουν μια καλή βάση για την εκτίμηση της ικανότητας και της δυναμικότητας των nZVI. Παρόλα αυτά, η εμπειρία στον τομέα παρέχει μια βασική μέτρηση της δόσης έγχυσης nZVI, αν και τα αποτελέσματα της αναφερόμενης από ορισμένες περιπτώσεις είναι αρκετά ασυνεπής. Για παράδειγμα, μια υπόθεση που έχει αναφερθεί με υψηλή απόδοση αποδόμησης (> 90%) στη χρήση μιας πολύ χαμηλής δόσης nZVI ($1,9 \mu\text{g L}^{-1}$ επικαλυμμένα με 1% παλλάδιο) και μια άλλη περίπτωση καθορίζεται την απόδοση αποικοδόμησης να είναι περίπου 40% -80% σε μία πολύ υψηλή δόση nZVI (20%). Επί τη βάση της εμπειρίας τα δεδομένα που αντλήθηκαν από τις περιπτώσεις της Ευρώπης, η δόση της έγχυσης ήταν από $1-30 \text{ g L}^{-1}$.

Η δόση έγχυσης nZVI επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις γεωχημικές συνθήκες των υπόγειων υδάτων. Οι βέλτιστες γεωχημικές συνθήκες των υπόγειων υδάτων για εφαρμογές nZVI, συμπεριλαμβανομένων DO, ORP, το pH και τη διαπερατότητα, έχουν προταθεί. Ο nZVI στα υπόγεια ύδατα τείνει να τροποποιήσει τις γεωχημικές συνθήκες που διευκολύνουν την βιοτική και / ή αβιοτική αποικοδόμηση των ρύπων. Σε γενικές γραμμές, η παρουσία του nZVI τείνει σε χαμηλότερα ORP, μειώνει το DO, και αυξάνεται το pH. Με την παρακολούθηση της αλλαγής των γεωχημικών μεταβλητών, η αποτελεσματική ζώνη που δημιουργείται από nZVI μπορεί να χαρτογραφηθεί. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις που αναφέρθηκαν αντικρουόμενα αποτελέσματα καθώς καμία σημαντική αλλαγή αυτών των μεταβλητών δεν παρατηρήθηκε μετά την έγχυση nZVI. Άλλοι παράγοντες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρτογραφηθούν την αποτελεσματική ζώνη και την παρακολούθηση της κινητικότητας του nZVI είναι η ολική συγκέντρωση σιδήρου, η συγκέντρωση διαλυμένου σιδήρου, ολικού στερεού, και τα αιωρούμενα στερεά. Είναι απίθανο οι δευτερεύουσες μεταβλητές, π.χ. ORP, pH, να προσμετρηθούν ως παράγοντες. Η πιο άμεση σχέση με nZVI μπορεί να επιβεβαιωθεί μεταξύ των στερεών και ιόντων σιδήρου που προέρχονται από nZVI. Προτείνουμε ότι ο σίδηρος που βασίζεται σε αιωρούμενα στερεά, που μπορεί να είναι ένας σχετικά αξιόπιστος δείκτης για την παρακολούθηση της αποτελεσματικής ζώνης, και την κινητικότητα των nZVI, ανάλογα με τον τομέα που σπουδάζουν στην Ταϊβάν.



Εικόνα 4.6: Απεικόνιση των συνολικών συγκεντρώσεων σιδήρου με στερεό (TS) και συνολικού όγκου στερεών

Για τη βελτίωση της μακροζωίας, την αντιδραστικότητα και την αποτελεσματικότητα της δοσολογίας της ένεσης nZVI, ένα είδος του nZVI έχει πρόσφατα αναπτυχθεί και εφαρμοστεί σε αρκετές από τις τοποθεσίες της Ταϊβάν που έχουν μολυνθεί με χλωριωμένους υδρογονανθράκες. Αυτή η νέα τεχνολογία απαιτεί την ενσωμάτωση του nZVI σε ρυθμιζόμενο πορώδη υποστηρικτή με υψηλή φόρτωση σωματιδίων >90%, καλύτερο σχεδιασμό για τη λειτουργία του φράγματος αποκοπής του θυσάνου μόλυνσης.

4.9.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Παρουσιάσαμε τις μεθόδους κατασκευής και φυσικοχημικές ιδιότητες του nZVI. Πολλές παράμετροι, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους των σωματιδίων, η τιμή του pH, οι συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων και συν-ρυπαντών, φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά την αντιδραστικότητα των nZVI προς τη μείωση των ρύπων. Η χρήση των διμεταλλικών ZVI συστημάτων όπως Ni / Fe και Pd / Fe πιστεύεται ότι είναι μία από τις πολλά υποσχόμενες τεχνολογίες για την αποκατάσταση των χλωριωμένων υδρογονανθράκων και άλλων ρύπων, καθώς και την μετατροπή σε φιλικά προς το περιβάλλον τελικά προϊόντα. Παρά την υψηλή αντιδραστικότητα nZVI για την αποτελεσματική μείωση των πολλών ρύπων, υπό αναερόβιες συνθήκες, η περιβαλλοντική εφαρμογή του nZVI εξακολουθεί να αντιμετωπίζει πολλές αβεβαιότητες.

Η ταχεία συσσωμάτωση του nZVI σε μικροκλίμακα ZVI υπό διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες μπορεί να εμποδίσει την μεταφορά των νανοϋλικών στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στη μακροπρόθεσμη σταθερότητα του nZVI κατά τη διάρκεια της αποκατάστασης των ρύπων. Η χρήση του προσροφημένου πολυηλεκτρολύτη για την τροποποίηση των επιφανειακών χαρακτηριστικών του nZVI ή στην ανάπτυξη ακινητοποίησης του nZVI σε μεμβράνες μικροδιήθησης για την ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης και βελτίωση της κινητικότητας θα είναι ένα σημαντικό θέμα που απαιτεί περαιτέρω έρευνα.

Κοντά στις 60 nZVI μελέτες εφαρμογής σημειώνουν σε όλο τον κόσμο ότι η κινητικότητα και μεταφορά nZVI έχει επηρεαστεί σημαντικά από τον υδροφόρο ορίζοντα γεωχημείας και υδρογεωλογίας των υπόγειων υδάτων. Μια λεπτομερής και ακριβής εκτίμηση του χώρου συνιστάται ιδιαίτερα για να εξασφαλιστεί το κόστος-αποτελεσματικότητα της εφαρμογής nZVI. Η πολυμερική σταθεροποίηση εξακολουθεί να είναι ο πιο κοινός τρόπος για να σταθεροποιηθεί το nZVI και να επιβραδύνει τη συσσωμάτωση του στον υδροφορέα.

Επιπλέον, για να βοηθήσει στον καλύτερο σχεδιασμό και την εφαρμογή στον τομέα αποκατάστασης, φαίνεται να υπάρχει η ανάγκη να αναπτυχθεί μια κατευθυντήρια γραμμή που εργάζονται σε παραμέτρους όπως η nZVI δόση, η πρόσμιξη και η ικανότητα αφαίρεσης, και η συγκεκριμένη απόδοση. Εκτός από τη μέτρηση γεωχημικών μεταβλητών όπως ORP, DO, και pH, οι συγγραφείς προτείνουν ότι με βάση το σίδηρο αιωρούμενα στερεά μπορεί να χρησιμεύσουν ως ένας σχετικά αξιόπιστος δείκτης για την παρακολούθηση της αποτελεσματικής ζώνης και της κινητικότητας των nZVI.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΦΩΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

5.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σχεδόν ένα δισεκατομμύριο άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε οποιαδήποτε μορφή βελτιωμένης παροχής νερού σε απόσταση 1 χλμ από το σπίτι τους (Εικόνα 5.1). Οι φτωχότεροι τέσσερα δισεκατομμύρια άνθρωποι δαπανούν συλλογικά περισσότερο από 20 δισεκατομμύρια ευρώ ετησίως για τη συλλογή και την επεξεργασία των υδάτων. Αυτό συνίσταται στην συλλογή νερού από επιφανειακές πηγές που συχνά μολύνεται με άγνωστες ποσότητες ζωικών αποβλήτων, χημικές ουσίες, βαρέα μέταλλα, και βιολογικών παραγόντων, μερικώς επεξεργασμένου δικτύου παροχής νερού, κοινών κοινοτικών πόρων, μεμονωμένο καθαρισμό του νερού, και πάγκους πωλητών νερού.



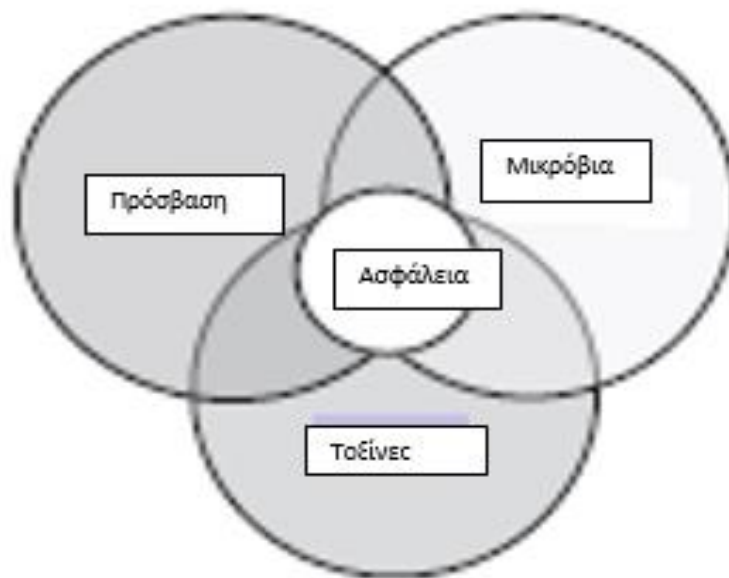
Εικόνα 5.1: Μολυσμένες επιφανειακές πηγές, οι μεγάλες αποστάσεις μεταφοράς, αποθήκευσης και η ανεπαρκής θεραπεία είναι η κατάσταση των υδάτων για δισεκατομμύρια ανθρώπους.

Ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών έχει υποστηρίξει την πρόσβαση σε ασφαλές νερό ως θεμελιώδες δικαίωμα του ανθρώπου. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) έχει ορίσει ασφαλές το νερό, όταν οι άνθρωποι έχουν πρόσβαση σε μια βελτιωμένη πηγή νερού, όταν τα μικρόβια θανατώνονται ή απομακρύνονται, και όταν οι τοξίνες μειώνονται σε αποδεκτά επίπεδα. Ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών (ΟΗΕ) σε στόχο 15 ετών μεταξύ του 2000-2015 στόχευε να παρέχει πρόσβαση σε βελτιωμένες πηγές νερού, ακόμη και στους περισσότερους ανθρώπους που παραμένουν χωρίς πρόσβαση σε πιο απομακρυσμένες περιοχές.

Μια βελτιωμένη πηγή νερού μπορεί να σημαίνει μια μέσω σωληνώσεων πηγή, ένα πηγάδι και μια αντλία, φίλτρο, ή οπή. Με τον όρο "Βελτιωμένο" δεν σημαίνει ότι το νερό

είναι ασφαλές, απλά ότι η πρόσβαση σε αρκετό νερό έχει βελτιωθεί κατά κάποιο τρόπο. Μικρόβια που μας αρρωσταίνουν αύριο, οι τοξίνες μας βλάπτουν αργά και μόνιμα, και τα δύο πρέπει να αφαιρεθούν από το νερό για να είναι ασφαλές (Σχήμα 5.1).

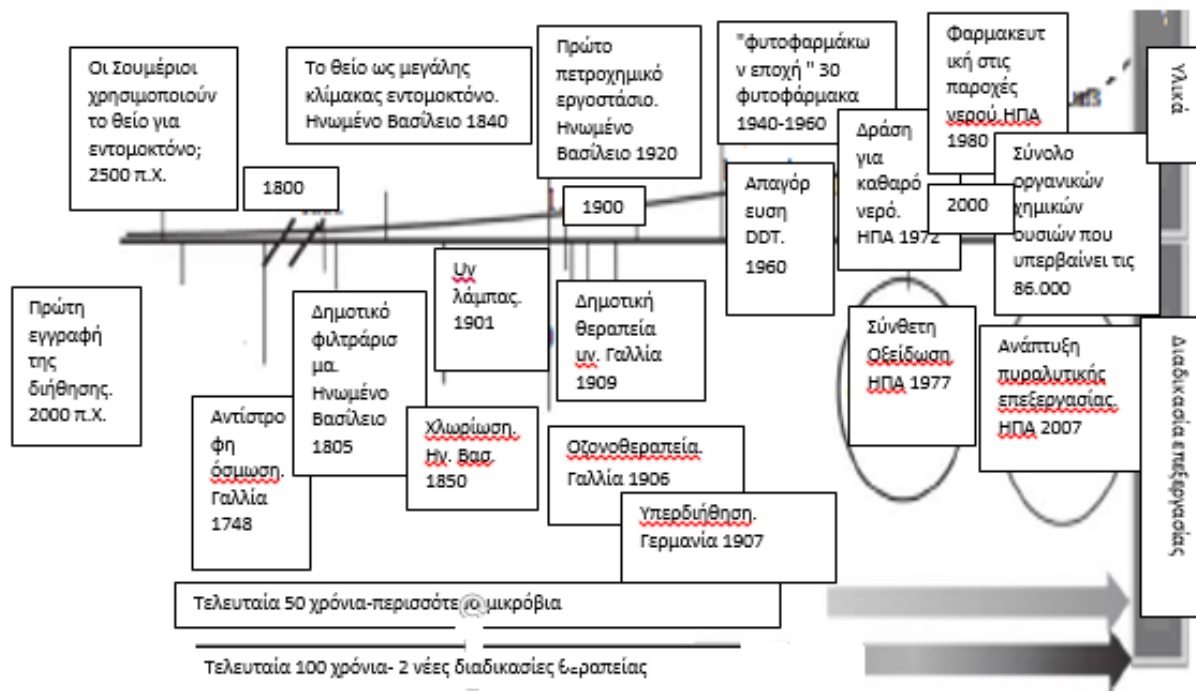
Ωστόσο, οι λύσεις που παρέχονται από τις οργανώσεις των Ηνωμένων Εθνών και σχεδόν κάθε άλλη οργάνωση βοήθειας και από τις κυβερνητικές υπηρεσίες στοχεύουν είτε στη βελτίωση πρόσβασης σε νερό ή στη μερική απολύμανση. Οι τοξίνες συχνά δεν μετρώνται, και οι λύσεις δεν τις αφαιρούν όλες. Η πλειοψηφία του κόσμου, πάνω από 4 δισεκατομμύρια άνθρωποι σύμφωνα με μερικούς μερικούς υπολογισμούς, δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές νερό, όπου απομακρύνονται οι τοξίνες και τα μικρόβια, και ο αριθμός αυτός αυξάνεται, ακόμη και σε χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες. Η παροχή της επεξεργασίας αστικών συστημάτων σε αστικές κοινότητες στον κόσμο δεν λειτουργεί, και αυτό δεν θα έχει αποτελέσματα, αν δεν βελτιωθούμε. Νέες λύσεις που αποσκοπούν στην παροχή ασφαλούς πόσιμου νερού για όλους πρέπει να αναπτυχθούν.



Σχήμα 5.1: Για να είναι το νερό ασφαλές, ένα πρόσωπο πρέπει να έχει πρόσβαση σε αρκετό νερό, θα πρέπει να απολυμαίνεται από τα μικρόβια, και να αποτοξινωθεί από τα χημικά και τις φυσικά συναντώμενες τοξίνες.

Μια σειρά από τεχνολογίες, ως επί το πλείστον πολύ εξελιγμένες το 19^{οο} και τις εφευρέσεις του 20^{οο} αιώνα, είναι σε χρήση για την απομάκρυνση προσμείξεων από το πόσιμο νερό, συμπεριλαμβανομένης της διήθησης, της αντίστροφης όσμωσης (RO), μικροβιοκτόνων λαμπών, χλωρίωσης, και οζονισμού. Ωστόσο, υπάρχουν πάνω από 1000 νέοι βιομηχανικοί μολυντές που εισάγονται στο περιβάλλον κάθε χρόνο, κυρίως νέες οργανικές χημικές ενώσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2, οι οποίες δεν εφευρέθηκαν και οι οποίες δεν μπορούν πρακτικά να αφαιρεθούν.

Αυτό που χρειάζεται είναι να δημιουργηθούν νέες τεχνολογίες επεξεργασίας που εντοπίζουμε τον 21^ο αιώνα, ειδικά οργανικές χημικές ενώσεις, με υψηλή ενέργεια και αποδοτικότητα στο νερό και με απλή εγκατάσταση και συντήρηση να είναι κατάλληλες για την ανάπτυξη στον κόσμο, παρέχοντας χαμηλό κόστος, κι ασφαλές πόσιμο νερό.



Σχήμα 5.2: Τρέχουσα κατάσταση καθαρισμού του νερού: νέοι ρύποι, παλιές τεχνολογίες καθαρισμού.

5.2.ΑΝΑΠΤΥΣΣΟΜΕΝΟΣ ΚΟΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΡΙΣΕΙΣ

Στον αναπτυσσόμενο κόσμο, έχουν αναπτυχθεί πολλά σημεία καθαρισμού του νερού για παθογόνους μολυντές, όπως χημική απολύμανση, αντιμικροβιακά φίλτρα, και θερμικά ή συστήματα απολύμανσης φωτός του ήλιου. Ωστόσο, η ικανότητα για την αντιμετώπιση των τοξινών είναι σοβαρά περιορισμένη σε αυτά τα διαλύματα. Στην πραγματικότητα, κανένα πρακτικό σημείο λύσης δεν είναι διαθέσιμο που πληροί τις βασικές απαιτήσεις που καθορίζονται από την ΡΟΥ, καθώς και απομάκρυνση των παθογόνων, χημικών ουσιών, και τα βαρέων μετάλλων.

Σε αυτές τις κατευθυντήριες γραμμές, ο WHO εγκαθιδρύει την ανάγκη για την αντιμετώπιση όχι μόνο των μικροβιολογικών ρύπων στο νερό που προκαλούν οξείες ασθένειες, αλλά και τους πολλούς άλλους μολυσματικούς παράγοντες που οδηγούν σε χρόνια προβλήματα υγείας. Συγκεκριμένα, ο WHO ορίζει ως ασφαλές πόσιμο νερό, το νερό, που «Δεν περιέχει κανένα σημαντικό κίνδυνο για την υγεία στη διάρκεια μιας ζωής της κατανάλωσης, συμπεριλαμβανομένων διαφορετικών ευαισθησιών που μπορεί να προκύψει μεταξύ των διαφόρων σταδίων της ζωής».

Πολλές κοινές προσμεμίξεις στο μολυσμένο νερό είναι γνωστό ότι προκαλούν καρκίνο, γενετικές επιδράσεις σε βρέφη ή άλλες ασθένειες, όπως επίσης και επηρεάζουν τις νευρολογικές διαδικασίες, ακόμη και σε κατανάλωση τιμών τόσο χαμηλά όσο 2 λίτρα ανά ημέρα.

Η επεξεργασία του νερού είναι μόνο ένα μέρος της λύσης. Η μεταφορά ή η αποθήκευση του νερού μπορεί επίσης να εισαγάγει μολυντές. Επιπλέον, οι λύσεις επεξεργασίας νερού απαιτούν επιδεξιότητα, συντήρηση, και αναλώσιμα που θα μπορούσαν να καταστήσουν ανέφικτη ή απαγορευτικά ακριβή την πραγματική χρήση.

Στις αγροτικές, απομακρυσμένες, και τις καταστάσεις κρίσης, οι ανάγκες αυτές ενισχύονται. Μετά από έναν τυφώνα, σεισμό, περιφερειακές συγκρούσεις, ή περιβαλλοντική

καταστροφή, το καθαρό νερό γίνεται το άμεσο θέμα μετά το βασική διαλογή. Σε κάθε μεγάλης κλίμακας καταστροφές όπως τσουνάμι, τυφώνες, κυκλώνες, σεισμοί, προμήθεια κλπ. νερού έχει αποκτήσει κρίσιμη σημασία από την 3η ημέρα της κρίσης, και συχνά παραμένει έτσι για μήνες ή και χρόνια μετά την οξεία κρίση που έχει τελειώσει.

5.3. ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΕΠΤΥΓΜΕΝΟ ΚΟΣΜΟ

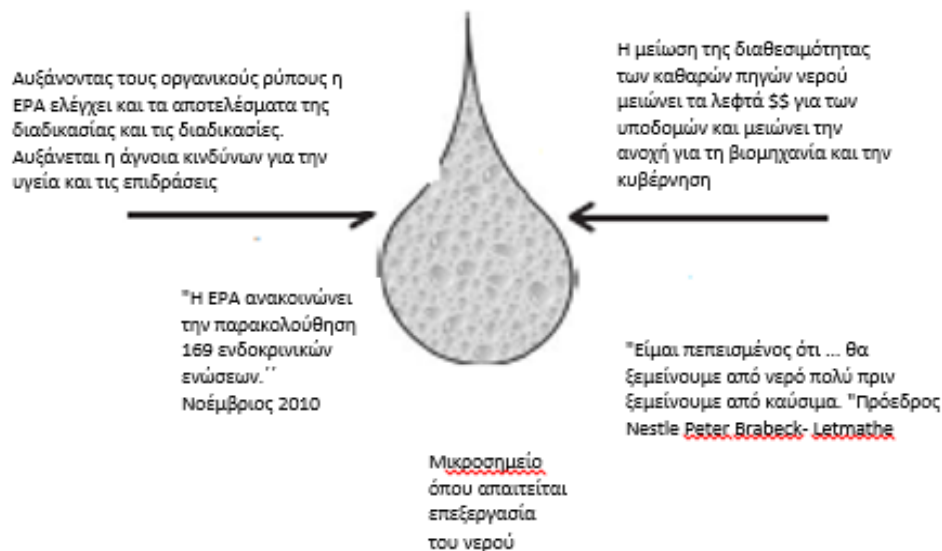
Πρόσθετα βενζίνης, φαρμακευτικά προϊόντα, τα χημικά αέρια, οι βιομηχανικοί διαλύτες, φυτοφάρμακα, και πολλές άλλες προσμείξεις έχουν αναφερθεί σε πολυάριθμες ερευνητικές εργασίες να είναι παρόντες στη δημοτική ύδρευση, επιφανειακά ύδατα, τα υπόγεια ύδατα και σε τόσες ανεπτυγμένες και υπανάπτυκτες χώρες. Πολλές από αυτές τις μολυσματικές ουσίες είναι τεχνητές χημικές ενώσεις που απαιτούν νέα τεχνολογία για την απομάκρυνση, συμπεριλαμβανομένων των μεθυλαιθέρα, τριαιθέρα, βουτυλαιθέρα και πετροχημικά προϊόντα, φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, διαλύτες καθαρισμού, βαφές κλωστοϋφαντουργίας, και ενδοκρινικές ενώσεις. Ως εκ τούτου, η συναρπαστική, ανικανοποίητη ανάγκη της αγοράς για λύσεις επεξεργασίας νερού που αντιμετωπίζουν τους τεχνητούς χημικούς ρύπους, ενώ επίσης θεραπεία μικροοργανισμών και άλλες τοξικές ενώσεις, όπως τα βαρέα μέταλλα που μπορεί να είναι στο νερό.

Στις βιομηχανικές χώρες, η σημειακή πηγή ή τα αποκεντρωμένα συστήματα καθαρισμού του νερού είναι επίσης αυτόπου χρησιμοποιούνται για τον περαιτέρω καθαρισμό των δημοτικών ή υπόγειων υδάτων για την απομάκρυνση των υπολειμματικών προσμείξεων που θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις διαδικασίες ή τα προϊόντα.

- Βιομηχανικοί χρήστες, γραμμές επεξεργασίας τροφίμων, εμφιαλωτήρια νερού, κλπ, καθαρίζουν το νερό για την απομάκρυνση προσμείξεων που θα μπορούσαν να αποσταθεροποιήσουν τις διαδικασίες παραγωγής, να εξασφαλίζουν σταθερή ποιότητα των προϊόντων, ή να ελαχιστοποιηθεί ο κίνδυνος που σχετίζεται με τη διαδικασία αποβλήτων.
- Θεσμικοί, εμπορικοί, και οικιακοί χρήστες του πόσιμου νερού – κυβέρνηση, εγκαταστάσεις, σχολεία, σπίτια, εστιατόρια, καφετέριες, ξενοδοχεία, κ.λπ., καθαρίζουν το νερό ώστε να εξασφαλίσουν πόσιμο και ποιοτικό νερό.

Επί του παρόντος, τα συστήματα πολλών σταδίων που περιλαμβάνουν τα φίλτρα, RO, και υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) οι μέθοδοι αποστείρωσης χρησιμοποιούνται για αυτές τις λύσεις. Τα συστήματα αυτά είναι σχεδόν πάντοτε προσαρμοσμένα για τη μεμονωμένη εφαρμογή ή τον πελάτη, έτσι ώστε να ενσωματώσουν το σύστημα και αξιόπιστοι μεταπωλητές χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν και να εγκαταστήσουν το τι πρέπει / θα μπορούσε να είναι μια συσκευή. Σύγχρονες τάσεις στην πρόσμειξη παρακολούθησης, οι κρατικοί κανονισμοί, και η ευαισθητοποίηση σε θέματα υγείας επεκτείνουν την ανάγκη αυτών των λύσεων δημιουργίας πόσιμου νερού από μια αποκεντρωμένη πηγή σε ένα σημείο, όπως δείχνεται στο Σχήμα 5.3.

Ως εκ τούτου, ένα χαμηλό κόστος, η χαμηλή συντήρηση, το σύστημα καθαρισμού νερού χρειάζεται για να καθαρίσει το νερό για να καλύψει τις κατευθυντήριες γραμμές της WHO, τόσο την απολύμανση και την αποτοξίνωση του νερού, και την παροχή ασφαλούς πόσιμου νερού για οποιονδήποτε, οπουδήποτε στον κόσμο.



Σχήμα 5.3: Κανονισμοί, ποιότητα των υδάτων, και η ζήτηση νερού όλα οδηγούν προς την αυξανόμενη χρήση των αποκεντρωμένων, στη σημειακή πηγή συστημάτων καθαρισμού του νερού.

5.4. Πλεονεκτήματα/Περιορισμοί των υπαρχόντων μεθοδολογιών επεξεργασίας νερού

Δεδομένου ότι κάθε επεξεργασία του νερού αποτελείται από πολλαπλές διαδικασίες και τεχνολογίες, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς των τεχνολογιών αυτών. Οι διαδικασίες που είναι διαθέσιμες για την απολύμανση και την αποτοξίνωση του νερού περιλαμβάνουν:

- **Χλωρίωση:** Η διαδικασία της προσθήκης χλωρίου, ένα ισχυρό οξειδωτικό, προς το νερό είναι αποτελεσματική και χρησιμοποιείται ευρέως για την απολύμανση του νερού και την παραγωγή ενός υπολειμματικού απολυμαντικού που απολυμαίνει σωλήνες και δοχεία. Ωστόσο, υπό την παρουσία φυσικής οργανικής ύλης στο νερό, ανεπιθύμητα παραπροϊόντα μπορούν να σχηματιστούν, και μερικά παθογόνα είναι ανθεκτικά στο χλώριο. Η γεύση και η οσμή που σχετίζονται με αυτή τη διαδικασία έχουν εμποδίσει την υιοθέτηση στις αναπτυσσόμενες χώρες.
- **Οζονισμός:** Το όζον, άλλο ένα ισχυρό οξειδωτικό, χρησιμοποιείται επίσης στην επεξεργασία του νερού, για την παροχή απολύμανση και κάποια χημική ανάλυση. Η διαδικασία έχει στενές διεξόδους και η διαδικασία μπορεί επίσης να παράγει ανεπιθύμητα υποπροϊόντα.
- **Απόσταξη:** Η διαδικασία βραστού νερού και η συμπύκνωση του ατμού αφαιρεί ένα ευρύ φάσμα των μολυσματικών. Ωστόσο, αυτή είναι μια διαδικασία υψηλής έντασης ενέργειας. Μερικά διαλυμένα οργανικά μεταφέρονται στο απόσταγμα, ιδιαίτερα εκείνα με σημεία βρασμού που βρίσκονται κοντά ή κάτω από αυτό του νερού. Θερμική απόσταξη για την αφαλάτωση μπορεί να είναι πρακτική όταν χρησιμοποιεί τη θερμότητα των αποβλήτων από την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλες κλίμακες.

- **Διήθηση:** συμπεριλαμβανομένης του κοκκώδους ενεργού άνθρακα, κεραμικό, ή μικροπορώδη πολυμερή φίλτρα, αφαιρεί μέτρια ένα ευρύ φάσμα των ρύπων, αλλά απαιτεί έλεγχο και αντικατάσταση του φίλτρου για να εξασφαλιστεί η συνεχής απόδοση και τα κορεσμένα στοιχεία φίλτρων απαιτούν αναγέννηση ή διάθεση.
- **RO:** Αυτή η διαδικασία εφαρμόζει πίεση προς μία μεμβράνη για την απομάκρυνση ιονικών και υψηλού μοριακού βάρους μολυσματικών από το διάλυμα. RO αφαιρεί αποτελεσματικά ανόργανα μεταλλικά άλατα, αλλά συνήθως απαιτεί σημαντική ενέργεια και δημιουργεί ένα ρεύμα αποβλήτων που έχει μεγαλύτερο όγκο από το καθαρισμένο ρεύμα νερού. Επίσης, αδυνατεί να αφαιρέσει πολλές διαλυτές οργανικές προσμείξεις, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων φαρμακευτικών προϊόντων, υποπροϊόντα πετρελαίου, τα φυτοφάρμακα και τα ζιζανιοκτόνα, καθώς και άλλες χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις. Η RO είναι μια άλλη μέθοδος της αφαλάτωσης που ευρέως έχει αναπτυχθεί.
- **UV μικροβιοκτόνος ακτινοβολία:** Η UV από τους λαμπτήρες υδραργύρου είναι ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό σε σαφή, διαφανή νερό. Ωστόσο, προ απαιτούνται η παρακολούθηση, ο καθαρισμός, και η προδιηθήση για την εξασφάλιση μικροβιοκτόνου απόδοσης.
- **Ανταλλαγή ιόντων:** Η διαδικασία αυτή είναι αποτελεσματική για τη στόχευση συγκεκριμένων ανόργανων ουσιών για την αφαίρεση οργανικών, αλλά δεν αφαιρεί αποτελεσματικά οργανικά, σωματίδια, πυρετογόνα, ή μικροοργανισμούς, και απαιτεί συχνές αλλαγή ρητίνης ή διαδικασίας αναγέννησης.
- **Συνεχής απιονισμός:** Αυτή η διεργασία απομακρύνει μόνον ένα περιορισμένο αριθμό φορτισμένων οργανικών, απαιτεί πολύ καθαρό νερό τροφοδοσίας για την αποτελεσματική λειτουργία, και συνήθως χρησιμοποιείται μόνο σε εφαρμογές εργαστηριακής ποιότητας νερού.
- **Οξείδωση UV:** Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί βαθιά UV(185 nm) για να παράγει όζον, υπεροξείδιο του υδρογόνου, και ρίζες υδροξυλίου, οι οποίες είναι αποτελεσματικές στη φωτοαποικοδόμηση και/ή φωτόλυση των οργανικών χημικών ουσιών. Το όζον και το υπεροξείδιο του υδρογόνου επιμένουν πέρα από τον αντιδραστήρα και πρέπει να αφαιρεθούν και οι λαμπτήρες υδραργύρου είναι πολύ αναποτελεσματικοί στην παραγωγή αυτού του μήκους κύματος του φωτός.
- **Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης:** Η χρήση των ριζών υδροξυλίου που παράγονται με UV ενεργοποίηση του όζοντος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι αποτελεσματική σε οξείδωση προσμείξεων, αλλά απαιτεί την παραγωγή και αποθήκευση των τοξικών χημικών ουσιών. Ως εκ τούτου, οι διαδικασίες αυτές είναι γενικά μη πρακτική σε μικρότερης κλίμακας, σημειακή πηγή εφαρμογών πόσιμου νερού.

5.5.ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Η Puralytics έχει εμπορευματοποιήσει ένα συνδυασμό από πέντε φωτοχημικές διεργασίες που έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν ένα ευρύ φάσμα ρυπαντών. Αυτές οι φωτοχημικές διεργασίες ενεργοποιούνται τόσο άμεσα όσο και έμμεσα μέσα από το φως ενός καταλύτη ημιαγωγών. Οι διαδικασίες αυτές περιλαμβάνουν:

- **Η φωτοκαταλυτική οξείδωση**-μια προηγμένη διαδικασία οξείδωσης που απασχολεί ρίζες υδροξυλίου που παράγονται στην επιφάνεια ενός φωτοκαταλύτη που ενεργοποιείται από το φως
- **Φωτόλυση**-η άμεση διάσπαση των μοριακών δεσμών με το φως των κατάλληλων μήκων κύματος
- **Φωτοκαταλυτική μείωση**-μείωση των προσμείξεων σε λιγότερο τοξική κατάσταση κατά την επιφάνεια ενός φωτοκαταλύτη
- **Φωτο-προσρόφηση**-το φως ενισχυμένο απορροφά τους ρύπους σε μια επιφάνεια
- **Φωτο-απολύμανση**, χρησιμοποιώντας μία ή περισσότερες ζώνες του φωτός για την απολύμανση του νερού.

Αυτές οι νέες μέθοδοι παρέχουν νέα εργαλεία για την αντιμετώπιση των αναδυόμενων ρυπαντών που εισέρχονται σε παροχές νερού μας, όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 5.4. Στην πραγματικότητα, αυτές οι συνεργιστικές διαδικασίες μπορούν να βελτιώσουν την απομάκρυνση των ιχνών χημικών ρυπαντών, τη μείωση των συχνοτήτων συντήρησης και την αντικατάσταση των αναλώσιμων, καθώς και τη μείωση των αποβλήτων υδάτων, παρέχοντας έτσι οφέλη για το περιβάλλον και την υγεία και τη μείωση του συνολικού κόστους ιδιοκτησίας.



Σχήμα 5.4: Νέες φωτοχημικές τεχνολογίες καθαρισμού για την αντιμετώπιση των εμφανιζόμενων μολυσματικών παραγόντων.

5.6.ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ PURALYTICS

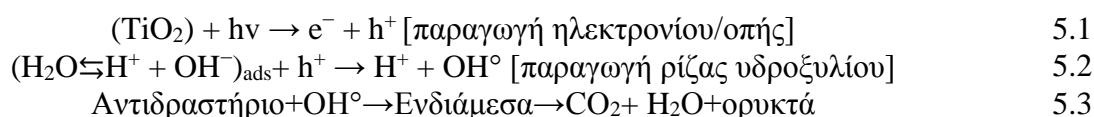
Η διαδικασία Puralytics έχει αναπτύξει μια μοναδική και καινοτόμο "μηχανή καθαρισμού» για το νερό, η οποία είναι επεκτάσιμη και μπορεί να συσκευαστεί για να καλύψει τις ανάγκες των αγορών-στόχων. Η βασική τεχνολογία χρησιμοποιεί την ενέργεια του φωτός που παρέχεται είτε από διόδους εκπομπής φωτός ημιαγωγών (LED) ή το ηλιακό φως για την ενεργοποίηση ενός επικαλυμμένου ινώδους πλέγμα νανοτεχνολογίας και συνεπώς να μπορέσουν να δράσουν οι πέντε ταυτόχρονες και συνεργαζόμενες μέθοδοι καθαρισμού που περιγράφονται παρακάτω.

5.6.1. Φωτοκαταλυτική οξείδωση

Ο Φωτισμός του φωτοκαταλύτη με φωτόνια συγκεκριμένου μήκους κύματος παράγει πολύ δραστικές ρίζες υδροξυλίου. Αυτές σπάνε τους δεσμούς άνθρακα σε οργανικές ενώσεις στο νερό, παρέχοντας την καταστροφή των αναδυόμενων μολυσματικών παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων των φυτοφαρμάκων, των πετροχημικών, και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση από μια διαδικασία που φωτο-ενεργοποιείται από ημιαγωγίμο φωτοκαταλύτη έχει μελετηθεί ενεργά ως μια προηγμένη διαδικασία οξείδωσης που ισχύει για τον καθαρισμό του νερού. Αυτή η διαδικασία προσφέρει μη εκλεκτική αποικοδόμηση των οργανικών ρυπαντών στο νερό σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές ενώσεις, και τελικά σε ανόργανα ιόντα, CO₂, και νερό.

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση περιλαμβάνει την απορρόφηση των ενεργητικών φωτονίων από τη βιομηχανία ημιαγωγών και την επακόλουθη παραγωγή ριζών υδροξυλίου στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Ενώ έχουν μελετηθεί πολλοί καταλύτες νανοτεχνολογίας, η ανατάση TiO₂ είναι μία ιδιαίτερα αποτελεσματική φωτοκατάλυση ημιαγωγών στη μετατροπή του φωτός σε ρίζες υδροξυλίου - ένας πιο ισχυρό οξειδωτικός παράγοντας από το όζον και δύο φορές τόσο ισχυρό όσο το χλώριο με επαρκή ενέργεια για να ορυκτοποιήσει εντελώς οργανικούς ρυπαντές.

Το κρίσιμο μονοπάτι αντίδρασης είναι το κάτωθι:



Ωστόσο, η οικονομικά αποδοτική παραγωγή αρκετά μεγάλης επιφάνειας του φωτοκαταλύτη σε επαφή με το νερό, και η παράδοση των αρκετά ενεργητικών φωτονίων για τη βιομηχανία ημιαγωγών για να την ενεργοποιήσει, έχει αποδειχθεί δύσκολη. Τα συστήματα που χρησιμοποιούν UV ενεργοποιημένους πολλούς TiO₂ έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικά στην κατάρριψη περισσότερων οργανικών προσμείξεων, αλλά απαιτούν πολύπλοκα, δαπανηρά συστήματα για τη διαχείριση του υλικού πολτού.

Η Puralytics χρησιμοποιεί σε μια σειρά μεγέθους αύξηση της έκτασης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με μια σημαντική βελτίωση μεταφοράς μάζας κατά τη διάρκεια αυτών των συστημάτων πολτού. Βελτιστοποιημένες πηγές φωτισμού είναι επίσης αναγκαίες για οικονομικώς αποδοτικά συστήματα καθαρισμού του νερού.

Σε χαμηλές εντάσεις UV, μικρότερη από ~ 3 mW / cm² σε μήκη κύματος κάτω από 400 nm, η παραγωγή ριζών υδροξυλίου με UV-φωτιζόμενη ανατάση TiO₂ φωτοκαταλύτη είναι γνωστή ότι είναι γραμμικά ανάλογη με την ένταση UVA, ενώ έχει αναφερθεί η παραγωγή ριζών υδροξυλίου για να αυξήσει μερικώς γραμμικά σε υψηλότερες εντάσεις UVA. Οι περισσότερες έρευνες μέχρι σήμερα έχουν γίνει με λάμπες που φωτίζουν πολτό.

Αυτές οι λάμπες είναι τυπικά λαμπτήρες υδραργύρου χαμηλής πίεσης και εκπέμπουν στα 254 nm ή λαμπτήρες υδράργυρου «μαύρου φωτός» που εκπέμπουν στη ζώνη UVA κοντά 365-370 nm με περιορισμένη οπτική ροή και την αποδοτικότητα. Τα LEDs είναι πλέον σε θέση να εκπέμπουν περισσότερο αποτελεσματικά μια ζώνη ή ζώνες του φωτός που μπορεί να διεγείρει περισσότερο βέλτιστα φωτοκαταλυτικές διεργασίες, με σημαντικά πλεονεκτήματα:

- Η ένταση UVA μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, χωρίς να υπερβαίνει το εύρος της γραμμικής αναλογίας μεταξύ της έντασης και την παραγωγή ριζών υδροξυλίου.
- Ο φωτοκαταλύτης μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα διαφανές, σταθερό υπόστρωμα, αυξάνοντας τόσο το εμβαδόν επιφάνειας και τη μεταφορά μάζας σε σύγκριση με τα συστήματα πολτού.
- Ο LED φωτισμός αποφεύγει τα ζητήματα που συνδέονται με τη χρήση λαμπτήρων.

5.6.2. Φωτοκαταλυτική Μείωση

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που παράγονται στο φωτισμένο φωτοκαταλύτη αμέσως αντιδρούν με πολλές ενώσεις θετικού σθένους, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων και των ανόργανων, μειώνοντάς τα σε μια λιγότερο τοξική, πιο στοιχειώδη κατάσταση. Αυτές οι μειωμένες ενώσεις επιδεικνύουν μια συγγένεια για την ενίσχυση της προσρόφησης στην επιφάνεια του TiO_2 , όπου μπορεί να συμβεί περαιτέρω οξείδωση ή εναπόθεση. Πολλές ανόργανες ενώσεις και βαρέα μέταλλα έχουν αναφερθεί να φωτο-μειώνονται.

5.6.3. Φωτο-προσρόφηση

Το φως που ενεργοποιείται από φωτοκαταλύτη έντονα και μη αναστρέψιμα προσροφά τα βαρέα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων του υδραργύρου, του μολύβδου, το σελήνιο, το αρσενικό, το υπερμαγγανικό, και άλλες τοξικές ενώσεις. Προηγούμενες αντιδράσεις αναγωγής ενίσχυσαν αυτή τη διαδικασία. Τα βαρέα μέταλλα διατηρούνται μόνιμα στο σύστημα, και διαχειρίζονται σωστά όταν ο καταλύτης αντικαθίστανται. Ενώ το TiO_2 είναι ήδη ένα εξαιρετικό μέσο για την πρόσμειξη προσρόφησης, η TiO_2 ανατάση κάτω από την έκθεση σε υπεριώδες φως γίνεται ακόμη πιο επιθετικό προσροφητικό, και μπορεί επίσης να φωτο-εναποθέσει ανεπανόρθωτα ορισμένες προσμείξεις στην επιφάνεια του TiO_2 . Οι ενώσεις που περιλαμβάνουν ευγενή μέταλλα και μη-ευγενών βαρέα μέταλλα με ευνοϊκά δυναμικά οξειδοαναγωγή ζέχουν δείχθει ότι φωτοδιασπώνται, σε μοριακά συστατικά, φωτο-μειώνονται σε λιγότερο τοξικές μορφές και, στη συνέχεια, φωτο-εναποτίθενται επί του καταλύτη.

5.6.4. Φωτόλυση

Τα υψηλής ενέργειας φωτόνια διαχωρίζουν άμεσα πολλές χημικές ενώσεις, συμπληρώνουν και ενισχύουν την αποτελεσματικότητα των άλλων διεργασιών. Τα πολλαπλά μήκη κύματος του φωτός που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο Puralytics διευρύνουν την αποτελεσματικότητα αυτής της διαδικασίας. Η φωτόλυση είναι η άμεση απορρόφηση από ένα μολυσματικό μόριο φωτονίων με αρκετή ενέργεια για να διαχωρίσει κατευθείαν χημικούς δεσμούς. Τα βραχύτερα μήκη κύματος είναι πιο ενεργητικά και επομένως πιο

αποτελεσματικά σε ένα ευρύτερο φάσμα των χημικών δεσμών. Εκατοντάδες οργανικοί ρύποι έχει αποδειχθεί ότι φωτοδιασπώνται κάτω από τις ακτίνες UVA, UVB, UVC και το φως μέσα από την άμεση φωτόλυση.

5.6.5. Φωτο-Απολύμανση

Ο πρωταρχικός μηχανισμός για την αποστείρωση των οργανισμών είναι η διάσπαση των μορίων του DNA, εμποδίζοντας έτσι την αναπαραγωγή. Με πολλαπλά μήκη κύματος, υψηλής έντασης φωτός, και τις άλλες συνεργιστικές διεργασίες, τα παθογόνα απολυμαίνονται πιο αποτελεσματικά από ό, τι η πρότυπη μικροβιοκτόνος ακτινοβολία. Ο συνδυασμός παρέχει βελτιωμένη αποστείρωση επιθετικών ιών, τα ανθεκτικά βακτήρια, πρωτόζωα, και καλούπια.

Η μικροβιοκτόνος UV ακτινοβολία με λαμπτήρες υδραργύρου είναι μια καθιερωμένη διαδικασία για την αποστείρωση των παθογόνων. Για μικροβιοκτόνες εφαρμογές, το εύρος 250-280 nm μήκους κύματος είναι αποτελεσματικό στο να αποδιοργανώσει το DNA των μικροοργανισμών. Η μονοχρωματική ακτινοβολία εντός της ζώνης αυτής, όπως τα 254 nm ακτινοβολίας από μία λυχνία υδραργύρου χαμηλής πίεσης, αποστειρώνουν τους μικροοργανισμούς.

Ωστόσο, μία ζώνη μηκών κύματος άνω των 265 nm θα είναι ακόμη πιο αποτελεσματική, και θα μειώσει την επιδιόρθωση του DNA. Ο υδράργυρος και τα φώτα ξένον υψηλότερης πίεσης παράγουν ακτινοβολία ευρείας ζώνης, αναποτελεσματική για την απολύμανση ή για την ενεργοποίηση ενός ημιαγωγίμου φωτοκαταλύτη. Επιπλέον, οι πηγές λάμπας UV είναι εύθραυστες, και οι λαμπτήρες υδραργύρου, ιδίως, αποτελούν τους περιβαλλοντικούς κινδύνους. Επιπροσθέτως, λάμπες LEDs UV, που εκτείνονται σε πολλαπλές ζώνες μήκους κύματος, είναι αποτελεσματικές, ασφαλείς, και μπορούν να φωτίζουν ομοιόμορφα μια μεγάλη περιοχή.

Αυτές οι πέντε φωτοχημικές διεργασίες μπορούν να καταστρέψουν ένα ευρύ φάσμα των μολυσματικών παραγόντων, αφαιρώντας αποτελεσματικά τους από το περιβάλλον, σε μια διαδικασία αυτο-καθαρισμού. Δεδομένου ότι τα νανοϋλικά δεν καταναλώνονται από αυτές τις αντιδράσεις, και μόνο μέταλλα παραμένουν στον καταλύτη με την πάροδο του χρόνου, το μέσο δεν χρειάζεται να αντικατασταθεί μέχρις ότου ο καταλύτης είναι κορεσμένος με μέταλλα. Αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να ενεργοποιηθούν είτε μέσω άμεσου φωτισμού με το φως του ήλιου ή με τη χρήση στερεάς κατάστασης LED για να παρέχουν τα ακριβή μήκη κύματος του φωτός που απαιτούνται.

Οι συνδυασμένες αντιδράσεις παράγουν κατά κύριο λόγο καθαρό H₂O, διαλυμένο CO₂, καθώς και ιχνοστοιχεία όπως υποπροϊόντα. Αυτές οι φωτοχημικές διεργασίες, που εργάζονται μαζί με τα προϊόντα Puralytics, παρέχουν μια αποδιοργανωτική νέα είσοδο στην αγορά καθαρισμού του νερού και ενεργοποιούν εφαρμογές οι οποίες δεν είναι επί του παρόντος πιθανές για εφαρμογή.

5.7.ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ

Η Puralyticsέχει αναπτύξειτην τεχνολογία αυτήσε δύοκλιμακούμενεςπλατφόρμες προϊόντων, την ΑσπίδακαιτηSolarBag.

5.7.1. Ασπίδα (Shield)

Η Ασπίδα αντιμετωπίζει βιομηχανικές και εμπορικές εφαρμογές επεξεργασίας νερού με ένα ηλεκτροκίνητο, LED-ενεργοποιούμενο, αυτόνομο σύστημα καθαρισμού ή εξάρτημα του συστήματος.

Αυτή η μονάδα έχει ένα μικρό αποτύπωμα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε σειρά ή παράλληλα για υψηλότερες ροές νερού ή πρόσμειξη ρυθμών απομάκρυνσης, συνήθως για εφαρμογές <20.000 γαλόνια ανά ημέρα.



Εικόνα 5.2: Ασπίδα (Shield)

5.7.2 SolarBag

Η SolarBag χρησιμοποιεί το ηλιακό φως απευθείας για να ενεργοποιήσει τις φωτοχημικές διεργασίες καθαρισμού νερού για εφαρμογές σε στρατιωτικές, πληγείσες περιοχές από καταστροφές, καθώς και για την αναψυχή και την ετοιμότητα έκτακτης ανάγκης.

Η SolarBag παράγει 3 λίτρα τη φορά σε 2-3 ώρες από το φως του ήλιου ή 4-6 ώρες σε μια συννεφιασμένη μέρα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί έως και 500 × χωρίς καμία συντήρηση.



Εικόνα 5.3: SolarBag 3 λίτρων

5.8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΟΚΙΜΗΣ

Το τεχνολογικό προϊόν έχει δοκιμαστεί σε πρόκληση-τεστ για το νερό ώστε να υπερβαίνει την EPA των ΗΠΑ-Οδηγός Πρότυπο και Πρωτόκολλο για την αξιολόγηση των μικροβιολογικών καθαρισμού του νερού. Ειδικές δοκιμές για τις αντιπροσωπευτικές προσμείξεις διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθόδους δοκιμής σε άλλα εργαστήρια δοκιμών με τα αποτελέσματα, όπως φαίνεται στο Πίνακα 5.1 πιο κάτω.

Οι πέντε φωτοχημικές διεργασίες συνεργιστικά συνδυάζονται για να μειωθεί ή να εξαλειφθεί ένα φάσμα ρυπαντών όπως δείχνεται στο Σχήμα 5.6. Περισσότεροι από 800 μολυντές έχουν ερευνηθεί και φαίνεται να μειώνονται κατά μία ή περισσότερες από τις φωτοχημικές διεργασίες. Σημειώστε ότι οι διάφοροι μολυντές έχουν αναφερθεί να μειωθούν από δύο ή περισσότερες από αυτές τις διαδικασίες.

Περιεκτικό	Σύνθετη	Προϊόν	% Μείωση	Log Μείωση
------------	---------	--------	----------	------------

	τροφοδοσία (ppm)	(ppm)		
Raoutella terrigena	10 ⁶ CFU/L	ND	99.99%	>6
Poliovirus type 1	10 ⁶ PFU/L	ND	99.99%	>6
<i>Cryptosporidium parvum</i> Oocysts	2x10 ⁸ PFU/L	ND	99.99%	<4.1
Simian Rotavirus	10 ⁶ PFU/L	ND	99.99%	>6
Malathion	0.0089	<0.00006	>99%	>2.17
Pyriproxyfen	0.0071	<0.00006	>99%	>2.17
Προμετόνη	0,0089	<0,00006	>99%	>2.07
Τετραχλωρίδιο άνθρακα	3,317	2,293	30,9%	0,160
1,2,3- Τριχλωροπροπάνιο	2,842	0,979	65,5%	0,463
Μεθυλο-τριτ- βουτυλαιθέρα	2	0,014	99,3%	2,150
Νιτροβενζόλιο	2,626	0,025	99%	2,018
Τριχλωροαιθυλένιο	2,555	0,002	99,9%	3,133
Τολουένιο	2,555	0,002	99,9%	3,133
Καφεΐνη	3,883	0,513	86,8%	0,879
Αρσενικό	0,535	0,002	99,6%	2,40
Μόλυβδος	0,535	0,002	99,6%	2,40
Υδράργυρος	0,393	0,0014	99,6%	2,45
Σελήνιο	0,617	0,028	95,5%	1,35

Πίνακας 5.1: Επίδοση απομάκρυνσης συστήματοςShieldστους αντιπροσωπευτικούς ρυπαντές όπως δοκιμάστηκε από Oregon Health Sciences University, Pacific Agricultural Labs, University of Arizona, and Test America.

Puralytics ενεργές διεργασίες καθαρισμού					
Ρύπους	Φωτοκαταλυτική οξείδωση	Φωτοκαταλυτική Μείωση	Φωτόλυση	Φωτό-απορρόφηση	Φωτο-απολύμανση
Διχρωμικό					
Αρσενικό					
Καφεΐνη					
Δημήτριο					
Κοβάλτιο					
Χαλκός					
Cryptosporidium					
Η οιστραδιόλη					
Giardia lamblia					
Ετερότροφα μικρόβια					
Μόλυβδος					
Διοξείδιο του μολύβδου					
Legionella					
Legionella pneumophila					
Το οξείδιο του μαγγανίου					
Υδράργυρος (ανόργανα)					
Υπερμαγγανικό					
Saccharomyces cerevisiae					
Ασήμι					
Staphylococcus aureus					
Streptococcus faecalis					
sobrinus Streptococcus					
Το στυρένιο					
Σουλφαμεθοξαζόλη					
Συνολικά κολοβακτηρίδια (συμπεριλαμβανομένων των κοπράνων κολοβακτηριδίων και E. coli)					
Θολότητα					
Ιοί (εντερικοί)					
1, 1, 1,2-τετραχλωροαιθάνιο					
1, 1, 1,2-τριχλωροαιθάνιο					

Πίνακας 5.2: Δείγμα > 800 ρυπαντών που έχουν δημοσιευθεί σε έρευνες και δείχνουν την μείωση κατά μία ή περισσότερες φωτο-χημικές διεργασίες.

5.9.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έχει αναπτυχθεί ένα σύστημα επεξεργασίας νερού που ενσωματώνει πέντε φωτοχημικές διεργασίες που βασίζονται στο φως που ενεργοποιείται με νανοτεχνολογία που λειτουργεί συνεργικά μαζί για να καταστρέψει εντελώς μικροοργανισμούς και να μειώσει σημαντικά ένα ευρύ φάσμα χημικών ρυπαντών, συμπεριλαμβανομένων των αναδυόμενων οργανικών χημικών ουσιών που προκαλούν ανησυχία, καθώς και πολλές ανόργανες χημικές ουσίες και βαρέα μέταλλα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΦΑΛΑΤΩΣΗ ΝΕΡΟΥ: ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ

6.1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ικανότητα προμήθειας ή παραγωγής καθαρού νερού είναι απαραίτητη για την υγεία, την ενέργεια, και τις απαιτήσεις ασφάλειας. Τα ακόλουθα στατιστικά στοιχεία σχετικά με τις επιπτώσεις της ποιότητας του νερού τονίζουν τη σημασία της προώθησης της εμπιστοσύνης και της τεχνολογίας για την αύξηση της παροχής γλυκού ύδατος. Βάσει της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας (WHO) αναφέρεται ότι, σχεδόν 2.4 εκατομμύρια άνθρωποι πεθαίνουν κάθε χρόνο για λόγους που οφείλονται σε μολυσμένο νερό, για παράδειγμα ένα παιδί ηλικίας κάτω των 5 πεθαίνει κάθε 20 δευτερόλεπτα. Οι πιο κοινές ασθένειες, που επηρεάζουν εκατομμύρια ανθρώπους σε όλο τον κόσμο, είναι η ελονοσία, η χολέρα και η διάρροια. Επιπλέον, έχει υπολογιστεί ότι περισσότερα από (>) 20 εκατομμύρια άνθρωποι πλήττονται από δηλητηρίαση με αρσενικό στην περιοχή της Βεγγάλης, την ινδική υπο-ήπειρο (συμπεριλαμβανομένου του Μπαγκλαντές).

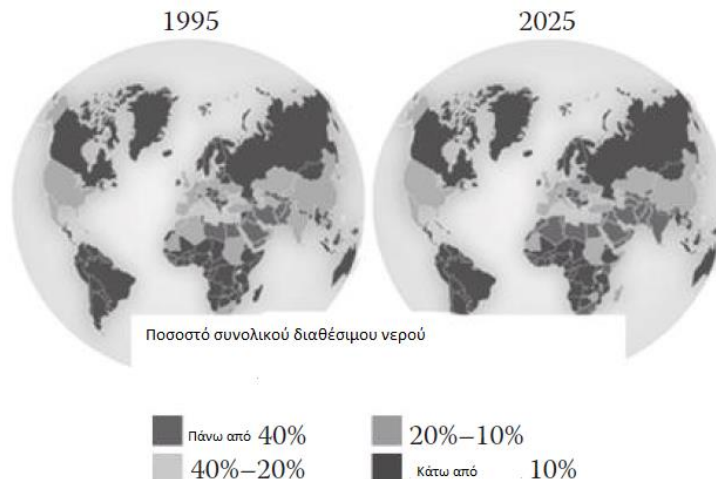
Λαμβάνοντας υπόψη αυτές τις σύντομες στατιστικές, δεν είναι έκπληξη το γεγονός ότι υπάρχει μια ανανεωμένη έμφαση στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για τον καθαρισμό του νερού, συμπεριλαμβανομένης της αφαλάτωσης και την αφαλάτωση των διαφόρων πηγών νερού για την ενίσχυση της παροχής γλυκού ύδατος. Ωστόσο, σε πολλές περιοχές, αυτό δεν είναι μόνο θέμα της εφαρμογής ενός αποτελεσματικού συστήματος επεξεργασίας νερού για την παραγωγή υψηλής ποιότητας πόσιμου νερού. Η ίδια η παροχή νερού μπορεί επίσης να είναι ένα ζήτημα.

Για το σκοπό αυτό, ο οποίος συμπληρώνει την παροχή νερού με αφαλάτωση του αλμυρού νερού έχει αναγνωριστεί ως ένα σημαντικό βήμα προς την επίτευξη προόδου για την ανάπτυξη βιώσιμων πηγών γλυκού νερού. Για να δημιουργηθούν αποτελεσματικές τεχνικές αφαλάτωσης και επόμενες στρατηγικές διανομής, είναι χρήσιμο να επανεξετασθεί εν συντομία πώς το νερό διανέμεται σε όλο τον πλανήτη. Το συνολικό διαθέσιμο νερό στη Γη είναι περίπου 1.4×10^{21} λίτρα (ή περίπου $332.500.000 \text{ mi}^3$). Από αυτό το φαινομενικά τεράστιο ποσό ύδρευσης, > 99% του νερού είναι σήμερα απρόσιτο για ανθρώπινη χρήση, και > 97% του νερού της γης υπάρχει στους ωκεανούς, σε κόλπους, θάλασσες, και υδροφόρους ορίζοντες ως μεγάλες δεξαμενές του αλμυρού νερού.

Στην πραγματικότητα, αρκετές εκτιμήσεις κάνουν λόγο για εκμεταλλεύσιμο γλυκό νερό σε $\sim 0.7\%$ ή περίπου 9.8×10^{18} λίτρα. Ενώ αυτό μπορεί να φαίνεται ότι είναι ένα μεγάλο ποσοστό, αντιπροσωπεύοντας την αύξηση του πληθυσμού, την απαίτηση του γλυκού νερού για τη γεωργία, τη βιομηχανία, τους σταθμούς ψύξης, την κλιματική αλλαγή, την υποβάθμιση της ποιότητας του γλυκού νερού από την παγκόσμια μόλυνση μέσω βιομηχανιών, δημοτικών και γεωργικά λυμάτων και των αυξανόμενων ενεργειακών αναγκών οδηγεί σε μια μάλλον ζοφερή εικόνα για τη μελλοντική διαθεσιμότητα του καθαρού νερού για ανθρώπινη χρήση.

Σε μια πρόσφατη συντακτική αναθεώρηση, η οποία αναφέρει τα στοιχεία από τον Παγκόσμιο Μετεωρολογικό Οργανισμό, ο συνδυασμός του πληθυσμού και η άνιση κατανομή του νερού προκαλεί ραγδαία αύξηση των ποσοστών απόσυρσης του νερού ως ένα κλάσμα του συνολικού διαθέσιμου νερού (Εικόνα 6.1) και προβλέπει ότι έως το 2025 (μόλις 10 χρόνια από τώρα), το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου πληθυσμού θα αντιμετωπίζει σοβαρές ελλείψεις νερού. Αν και η επισκευή των υποδομών, η βελτίωση και η διατήρηση των υδάτινων πόρων μπορεί να βοηθήσει στην ανακούφιση από το στρες νερού, η αύξηση της προμήθειας γλυκού νερού με αφαλάτωση είναι επίσης μια ελκυστική επιλογή. Ως εκ τούτου,

η δυνατότητα σε λογική τιμή και με βιώσιμο τρόπο της αφαλάτωσης του νερού μπορεί να επιλύσει πολλές από τις επικείμενες και τις προβλεπόμενες κρίσεις νερού. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η συζήτηση των υφιστάμενων και αναδυόμενων τεχνολογιών αφαλάτωσης νερού. Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να αναδείξει το σύνδεσμο «νερό-ενέργεια», με έμφαση στην παραγωγή γλυκού νερού από το θαλασσίνο νερό και τον εντοπισμό των αναδυόμενων τεχνολογιών, υλικών και μεθόδων που μπορούν να προσφέρουν δυνητικά πιο ενεργειακά αποδοτικές διαδρομές από τις υπάρχουσες μεθόδους.



Εικόνα 6.1 Ποσοστό ύδρευσης νερού σαν ποσοστό του συνολικού διαθέσιμου ποσό ως το 2025.

Για να συζητήσουμε την ανάπτυξη τεχνολογιών για τον καθαρισμό του νερού και την αύξηση της προσφοράς, είναι σημαντικό να εξεταστούν οι τρέχουσες μέθοδοι επεξεργασίας των υδάτων, καθώς και το ενεργειακό κόστος αυτής της επεξεργασίας. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, το νερό γενικά προέρχεται από μια πηγή επιφάνειας, όπως μια λίμνη ή συλλέγεται από τα διαθέσιμα αποθέματα των υπόγειων υδάτων. Ο επιφανειακός καθαρισμός του νερού τυπικά επιτυγχάνεται με μια σειρά διαδικασιών, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 6.1. Νερό αντλείται από την πηγή μέσω ενός κόσκινου και κατεργάζεται για να απομακρυνθεί η οσμή και οργανισμοί.

Στη συνέχεια, το νερό μεταφέρεται στην περιοχή πήξης και αναμιγνύεται με στυπτηρία και άλλες χημικές ουσίες για να βοηθήσει τα μεγάλα σωματίδια, όπως μορφή βρωμιάς «κροκίδες» που είναι αρκετά βαριές για να κατακαθίσουν. Το νερό στη συνέχεια μεταφέρεται σε δεξαμενές καθίζησης όπου οι κροκίδες αφήνονται να καθιζάνουν στον πυθμένα, ενώ το καθαρό νερό ταξιδεύει στο στάδιο διήθησης, όπου το νερό κινείται μέσα από ένα φίλτρο άμμου, χαλκιού, και ξυλάνθρακα για να απομακρυνθούν μικρότερα σωματίδια. Τέλος, το νερό απολυμαίνεται και στη συνέχεια διανέμεται μέσω του συστήματος. Αυτό το παράδειγμα είναι μια τυπική διαδικασία επεξεργασίας.

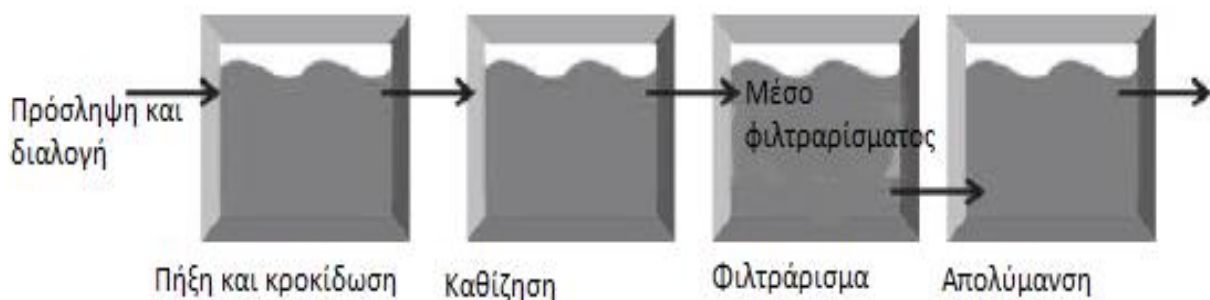
Ωστόσο, ανάλογα με το εισερχόμενο νερό πηγής και τους κανονισμούς, μπορεί να προστεθούν επιπλέον βαθμίδες. Για τα μεγέθη των μονάδων επεξεργασίας που κυμαίνονται από 1 έως 100 εκατομμύρια γαλόνια ανά ημέρα (MGD), η απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας κυμαίνεται 1483-1407 kWh / εκατομμύρια γαλόνια. Η άντληση αφορά το 80% -85% αυτών των ενεργειακών απαιτήσεων. Η μεταχείριση των υπόγειων υδάτων απαιτεί λιγότερη επεξεργασία από επιφανειακά ύδατα, το νερό αντλείται μέσα στο εργοστάσιο και απολυμαίνεται και στη συνέχεια διανέμεται στο σύστημα. Το κόστος της ενέργειας για την

παραγωγή αυτού του νερού είναι περίπου 1824 kWh / εκατομμύρια γαλόνια, σχεδόν 30% υψηλότερα από την παραγωγή των επιφανειακών υδάτων λόγω της μεγάλης κατανάλωσης ενέργειας των αντλιών που χρειάζονται για να ανακτήσουν το νερό. Η συνολική ζήτηση ηλεκτρικής ενέργειας για τον καθαρισμό του νερού της δημόσιας προσφοράς στις Ηνωμένες Πολιτείες ήταν 32 δισεκατομμύρια kWh το 2005. Νερό για την επεξεργασία αφαλάτωσης συνήθως λαμβάνεται είτε από ανοικτή θάλασσα ή υπόγεια παράλια φρεάτια.

Η παγκόσμια ικανότητα αφαλάτωσης αυξήθηκε κατά 12.4% το 2011 έως 71.900.000m³ θαλασσινού νερού σε επεξεργασία ανά ημέρα. Αυτό το αφαλατωμένο νερό παρέχεται από 14.451 μονάδες αφαλάτωσης, ενώ άλλα 244 είχαν προγραμματιστεί ή κατασκευαστεί. Ο Πίνακας 6.1 συνοψίζει την ικανότητα για το 2009 της αφαλάτωσης ανά περιοχή. Η ανάπτυξη μονάδων αφαλάτωσης αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται, με εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγική ικανότητα αφαλάτωσης 104 εκατομμύρια m³ που αναμένεται να κοστίσει \$ 17 δισεκατομμύρια συνολικά κατά το 2016, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της επένδυσης (~ 13 δισεκατομμύρια δολάρια) αναμένεται να είναι προς την κατεύθυνση της αντίστροφης όσμωσης(RO).

Περιοχή	Ικανότητα αφαλάτωσης (10 ⁶ m ³)	% Ικανότητα αφαλάτωσης
Μέση Ανατολή	31.2	52%
Βόρεια Αμερική	9.6	16%
Ευρώπη	7.8	13%
Ασία	7.2	12%
Αφρική	2.4	4%
Κεντρική Αμερική	1.8	3%
Αυστραλία	0.18	0.3%

Πίνακας 6.1: Παγκόσμια ικανότητα αφαλάτωσης.



Σχήμα 6.1: Σχηματική απεικόνιση βασικής επεξεργασίας του νερού των επιφανειακών υδάτων από την πηγή προς διανομή. Η πρόσληψη νερού κοσκινίζεται και προστίθενται θρομβωτικά και οι κροκίδες αφήνονται να σχηματιστούν. Οι κροκίδες εγκαθίστανται στο τμήμα καθίζησης. Νερό, στη συνέχεια διηθείται μέσω χαλικιού, άμμου, και τα φίλτρα ενεργού άνθρακα για να απομακρυνθούν υπόλοιπα σωματίδια, και στη συνέχεια απολυμαίνεται και διανέμεται.

6.2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ ΥΠΑΡΧΟΥΣΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

Μια ευρεία ποικιλία μεθόδων αφαλάτωσης είναι διαθέσιμη. Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται μια σύντομη επισκόπηση των πιο κοινών μεθόδων.

6.2.1. Θεωρητική ελάχιστη ενεργειακή απαίτηση για την αφαλάτωση νερού

Εξετάζοντας μια ανάλυση ισορροπίας για την διαδικασία της αφαλάτωσης του νερού, από το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, για αναστρέψιμες διεργασίες η ποσότητα της ενέργειας που χρησιμοποιείται για μια τέτοια διαδικασία είναι ανεξάρτητη από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο. Ωστόσο, δεδομένης της έναρξης και της στοχευμένης αλατότητας του νερού που θα θεραπευθεί, είναι δυνατόν να υπολογιστεί ένα θεωρητικό ελάχιστο ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την αφαλάτωση του νερού. Αυτή η άσκηση μπορεί να φαίνεται ακαδημαϊκή, αλλά έχει αξία, δεδομένου ότι ο σύνδεσμος ενέργειας-νερού είναι μια σημαντική εκτίμηση προς την αξιολόγηση της τρέχουσας κατάστασης των τεχνολογιών αφαλάτωσης νερού και τον εντοπισμό νέων τεχνολογιών.

Εξετάζοντας έναν ιδανικό συμπιεστή για τη μετακίνηση των υδρατμών από μια δεξαμενή θαλασσιού νερού (τυπικά υποτίθεται στους ~ 35.000 ppm ή mg/l αλατότητα) σε μια απείρως μεγάλη δεξαμενή γλυκού νερού (συνήθως ~ 500 ppm αλατότητα). Χρησιμοποιώντας αυτές τις συνθήκες, η ελάχιστη απαίτηση ενέργειας για την αφαλάτωση του νερού στους 25°C με ένα ποσοστό ανάκτησης μηδέν (δηλαδή, αμελητέα ποσότητα νερού που παράγεται από μια σχεδόν άπειρη ποσότητα θαλασσινού νερού) είναι 2.5 kJ/l.

Ποσοστό ανάκτησης ορίζεται ως ο λόγος του γλυκού νερού που παράγεται με την είσοδο θαλασσινού νερού. Για ένα βιώσιμο σύστημα, το ποσοστό ανάκτησης πρέπει να μεγιστοποιηθεί σε αντίθεση με τα απόβλητα ή ρεύματα άλμης. Η αύξηση των ποσοστών ανάκτησης στο 25%, 50%, και 75% απαιτεί θεωρητική ενέργεια ελαχίστων ορίων των 2,9, 3.5, και 4.6 kJ / l προϊόντος γλυκού νερού, αντίστοιχα. Επομένως, κατ 'αρχήν, θα πρέπει να είναι δυνατόν να απομακρυνθεί το άλας από το νερό με έναν αποτελεσματικό τρόπο, με χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας από ότι έχει επιτευχθεί μέχρι σήμερα. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές προκλήσεις για την επίτευξη αυτών των θεωρητικών ορίων.

6.2.2. Προκλήσεις σε διεργασίες αφαλάτωσης

Αντικειμενικές αναστρεψιμότητες παρόντες σε πραγματικά συστήματα οδηγούν κατά κανόνα τις απαιτήσεις ενέργειας σε υψηλότερα επίπεδα από τη θεωρητική ελάχιστη. Ορισμένες από αυτές τις αναστρεψιμότητες σχετίζονται με την παρουσία και την επακόλουθη απομάκρυνση των οργανικών και των σωματιδίων και διαφορετικής ποιότητας (όπως το pH και η αλατότητα) των υδάτων πηγής. Άλλοι σχετίζονται με τη λειτουργία του μηχανολογικού και ηλεκτρολογικού εξοπλισμού σε διάφορες ενεργειακές αποδόσεις.

Η διαφορετική περιεκτικότητα σε πηγή νερού μπορεί επίσης να οδηγήσει σε σχηματισμό κλίμακας και εναπόθεση ή ρύπανση των μεμβρανών σε μονάδες αφαλάτωσης. Για την άμβλυνση αυτών των προβλημάτων, οι μονάδες αφαλάτωσης απασχολούν συχνά εκτεταμένα βήματα προεπεξεργασίας που περιλαμβάνουν χημικές διαδικασίες επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της καθίζησης, κροκίδωσης, αποσκλήρυνση με άσβεστο, στήλες ανταλλαγής ιόντων, ή μηχανικές διεργασίες, όπως αερισμός και καθίζηση. Για παράδειγμα, για να ελαχιστοποιηθεί η κλιμάκωση, γίνεται προεπεξεργασία του ύδατος τροφοδοσίας με

την εισαγωγή ενός οξέος που ακολουθείται από το CO₂ και η απαέρωση έχει αποδειχθεί ότι είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την πρόληψη του σχηματισμού σε αλκαλική κλίμακα.

Παράγοντες κατά της απολέπισης είναι ιδιαίτερα δημοφιλής λόγω της αποτελεσματικότητάς τους σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μειώνοντας κατά συνέπεια το συνολικό χημικό φορτίο. Οι επικεφαλής χημικές οικογένειες οι οποίες έχουν αναπτυχθεί από συμπύκνωση είναι τα πολυφωσφορικά, τα οργανοφωσφορικά, και οι πολυηλεκτρολύτες. Από τις τρεις αυτές κατηγορίες ενώσεων, τα πολυφωσφορικά είναι η πιο οικονομική κατηγορία, ενώ επιβραδύνουν αποτελεσματικά τον σχηματισμό επιβραδυντικής κλίμακας και προσφέρουν προστασία από τη διάβρωση.

Τα οργανοφωσφορικά είναι κατάλληλα για ένα ευρύτερο φάσμα της λειτουργίας του pH και θερμοκρασίας από ότι τα πολυφωσφορικά. Η κύρια συνέπεια όλων των μεθόδων προεπεξεργασίας είναι ότι όλα αυτά συνεπάγονται αυξημένη κατανάλωση ενέργειας και υλικών και κοστίζουν ανεξάρτητα από τη συγκεκριμένη μέθοδο αφαλάτωσης που χρησιμοποιείται. Ωστόσο, άλλες ανησυχίες υπάρχουν με τη χρήση παραγόντων αντί-καθαλάτωσης.

Σε περιοχές όπου τα πολυφωσφορικά χρησιμοποιούνται, ο ευτροφισμός έχει παρατηρηθεί λόγω της πιθανής μετατροπής του πολυφωσφορικού σε ορθοφωσφορικό, το οποίο είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό για τους πρωτογενείς παραγωγούς όπως τα φύκια. Τα φωσφορικά και πολυκαρβονικά οξέα δημιουργούν μια ανησυχία λόγω της χημικής τους σταθερότητας, δίνοντάς τους ένα μεγάλο χρονικό διάστημα παραμονής στο νερό, με την δυνατότητα να διαταράξουν τις φυσικές διεργασίες, λόγω της διασποράς και της συμπλοκοποίησης του μαγνησίου και των ιόντων ασβεστίου. Ωστόσο, η συνολική τοξικότητα των παραγόντων αντί-αφαλάτωσης για την υδρόβια ζωή είναι χαμηλή.

6.2.3. Κοινές Μέθοδοι Διαχωρισμού

Η αφαλάτωση χρονολογείται από τον τέταρτο αιώνα, όταν οι Έλληνες ναυτικοί που χρησιμοποιούνται εξάτμιση επί των πλοίων για την παραγωγή γλυκού νερού, ενώ με βάση τον καθαρισμό νερού μέσω μεμβράνης, συμπεριλαμβανομένης της αφαλάτωσης έγινε δημοφιλής μετά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο. Περίπου το 86% της διαθέσιμης παραγωγής αφαλάτωσης δυναμικότητας απασχολεί είτε RO ή διαδικασίες απόσταξης με λάμπες (φλας) πολλαπλών σταδίων (MSF) για την παραγωγή γλυκού νερού είτε από υφάλμυρο νερό ή νερό θαλάσσης. Άλλες κύριες τεχνολογίες περιλαμβάνουν πολλές βαθμίδες ενεργειών απόσταξης (MED), συμπίεση ατμών (VC), και ηλεκτροδιαπίδυση.

Η απαίτηση πρωτογενούς ενέργειας για τους MSF, MED, και VC είναι σε μορφή θερμικής ενέργειας, ενώ η RO απαιτεί πρωτίστως μηχανική ενέργεια για την άντληση νερού, και η ηλεκτροδιάλυση απαιτεί πρωτίστως ηλεκτρική ενέργεια. Άλλες μέθοδοι όπως η ηλιακή απόσταξη, η κατάψυξη, διεργασίες ένυδρο-αέριο απόσταξη μεμβράνης, διεργασίες ύγρανσης-αφύγρανσης, προς τα εμπρός όσμωση, χωρητικός απιονισμός και ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιούνται επίσης για την αφαλάτωση. Ωστόσο, τα σημερινά επίπεδα της τεχνολογίας για τις διεργασίες αυτές βρίσκουν περιορισμένη ή εξειδικευμένη χρήση και δεν είναι ακόμη εμπορικά βιώσιμα σε παγκόσμια κλίμακα για την ευρεία εφαρμογή.

Ο Πίνακας 6.2 συνοψίζει την κατανάλωση ενέργειας των μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως για αφαλάτωση. Συγκρίνοντας την κατανάλωση ενέργειας, οι διαχωρισμοί μεμβράνης απαιτούν τη χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, με τουλάχιστον έναν παράγοντα 6 σε σχέση με τις θερμικές μεθόδους.

Διαδικασία	MSF	MED/TVC	RO	ED ^a
Κατανάλωση θερμότητας (kJ/l)	290	145-390	-	-
Ηλεκτρική κατανάλωση (kJ/l)	10.8-18	5.4-9	6.5-25.5	4.32-9
Συνολική ενεργειακή κατανάλωση (kJ/l)	300.8-308.8	150.9-399	6.5-25.3	4.32-9
Ημερησία παραγωγή (m ³ /h)	<76000	<36000	<20000	<19000
Μετατροπή σε φρέσκο νερό	10%-25%	23%-33%	20%-50%	80%-90%
Συνολική χωρητικότητα (m ³ /ημέρα)	304000	109091	40000	21111
Απαιτούμενη προ-επεξεργασία	Μικρή	Μικρή	Απαιτούμενη	Μέτρια

Πίνακας 6.2: Κατανάλωση Ενέργειας και ικανότητας για διάφορες εμπορικές εφαρμογές μεθόδων αφαλάτωσης

Σημείωση: ^aΗλεκτροδιάλυση, για υφάλμυρο νερό. Όλες οι άλλες τεχνολογίες για την αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.

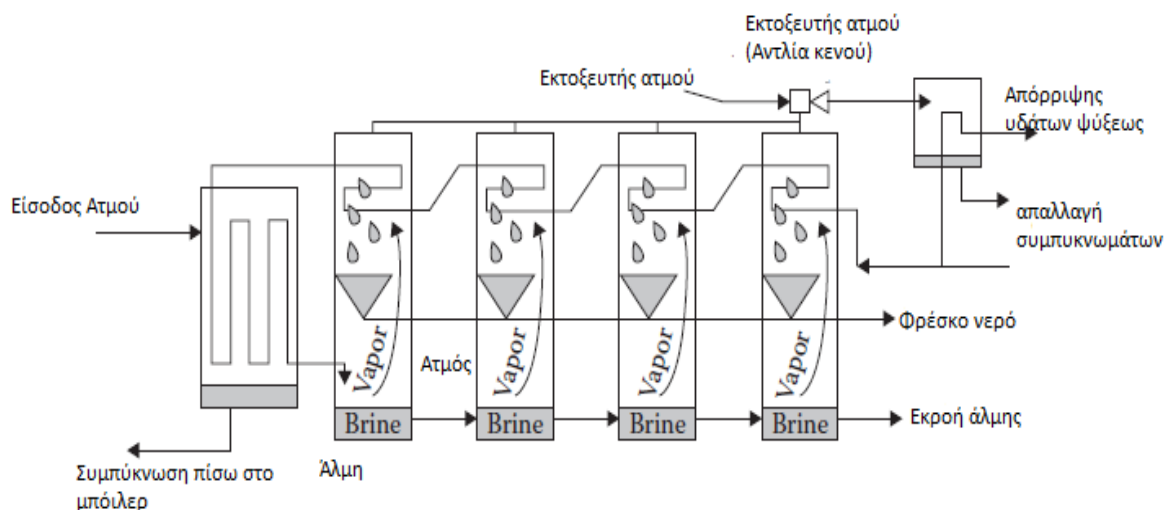
Οι θερμικές διεργασίες όπως MED και MSF καταναλώνουν μεταξύ 150.9 και 399 kJ/l ενέργειας. Έτσι, μπορεί να μην είναι πρακτικές για την εφαρμογή υψηλής απόδοσης εάν συνδυάζονται με μια διαδικασία που παράγει μία μεγάλη ποσότητα απόβλητης θερμότητας, όπως μια μονάδα παραγωγής ενέργειας. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι σημαντικές διαδικασίες που παρατίθενται στον Πίνακα 6.2 λειτουργούν σε σημαντικά υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας από ότι τα θεωρητικά όρια. Παραδείγματα συνδυασμένων μονάδων παραγωγής και της εξοικονόμηση ενέργειας για τη διαδικασία αφαλάτωσης που απαριθμούνται στον Πίνακα 6.3, με μια πιο λεπτομερή περιγραφή αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Οι εκτιμήσεις της κατανάλωσης ενέργειας που παρατίθενται στον Πίνακα 6.2 συχνά δεν λαμβάνουν υπόψη τους την ενέργεια ή την κατανάλωση υλικών για την επεξεργασία νερού πηγής. Για παράδειγμα, οι απαιτήσεις για τις μονάδες προεπεξεργασίας RO είναι πολύ αυστηρές για να επιτραπεί χαμηλότερης ενέργειας λειτουργία της διεργασίας αφαλάτωσης και περιλαμβάνουν τον έλεγχο κλίμακας, ο οποίος γίνεται συνήθως με ρύθμιση του pH ή προσθήκη ενός χημικού antiscalant, εμποδίζοντας έτσι την μη αναστρέψιμη βλάβη κλιμάκωση στη μεμβράνη.

Η προδιηθήση χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση των σωματιδίων, και απολύμανση χρησιμοποιείται για να αποτρέψει τη βιοαπόθεση, όταν το απολυμαντικό είναι συμβατό με το υλικό της μεμβράνης. Η διεργασία RO μπορεί επίσης να απαιτεί μετακατεργασία, ανάλογα με την αρχική ποιότητα του νερού για την απομάκρυνση διαλυμένων αερίων και ρύθμιση του pH και την αλκαλικότητα. Επιπλέον, οι περισσότερες μονάδες RO λειτουργούν σε ~ 40% ή χαμηλότερο ποσοστό ανάκτησης νερού για αφαλάτωση θαλασσινού νερού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κλιμάκωση και τη διάβρωση είναι επίσης σημαντικά προβλήματα για τις μεθόδους MSF και MED αφαλάτωσης, καθώς η συνεχιζόμενη κλιμάκωση μειώνει την αποδοτικότητα της μονάδας αφαλάτωσης με την πάροδο του χρόνου.

Τύπος εργοστασίου	Εύρος εξοικονόμησης ενέργειας
Ατμοστρόβιλος	5-40%
Εξαγωγή/συμπύκνωσης του ρμπίνα ατμού	0-30%
Αεριοστρόβιλος/HRSG	20-30%
Συνδυασμένοι κύκλοι	30-40%

Πίνακας 6.3: Δυνατότητες εξοικονόμησης ενέργειας για θερμική απαλάτωση χρησιμοποιώντας μονάδες συμπαραγωγής.



Σχήμα 6.2: Σχηματικό διάγραμμα ροής – βασικά εξαρτήματα σε διαδικασία απόσταξης MSF.

6.2.3.1. Απόσταξη MSF

Η διαδικασία MSF είναι κατάλληλη για εξαιρετικά αλατούχο διάλυμα ή μολυσμένα ύδατα, επειδή επεξεργάζεται τον υδρατμό από την κορυφή των δεξαμενών άλμης επιτρέπει το σχηματισμό ελάχιστης κλίμακας των ιζημάτων που προκύπτουν από την εξάτμιση σε υγρό παρά τις κρίσιμες επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας. Οι πρώτες εμπορικές εγκαταστάσεις των MSF αναπτύχθηκαν από τη δεκαετία του 1950, και η μέθοδος είναι η πιο δημοφιλής σε χώρες της Μέσης Ανατολής, ιδίως στη Σαουδική Αραβία, το Κουβέιτ και τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα λόγω της ικανότητας των MSF να λειτουργούν με το άκρως φυσιολογικό ορό και τα φορτωμένα σωματίδια νερά του Περσικού Κόλπου.

Η διαδικασία απαλάτωσης αρχίζει με θέρμανση του εισερχόμενου θαλασσινού νερού με συμπύκνωση του ατμού που περιέχεται σε ένα σύνολο σωλήνων που τρέχει μέσω του θερμαντήρα άλμης. Τα στοιχεία της διαδικασίας MSF απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 6.2. Για να μειωθεί το κόστος της ενέργειας, εγκαταστάσεις MSF είναι συχνά σε συνδυασμό με τη δύναμη του κύκλου ατμού εργοστασίων, επιτρέποντας την αξιοποίηση του ατμού που ψύχεται από τέτοιες εγκαταστάσεις παραγωγής σε κύκλους συνδυασμένης παραγωγής θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Το εισερχόμενο νερό είναι συχνά προκατεργασμένο με παράγοντες κατά της απολέπισης και θερμαίνεται στους 90-110 °C (194-230 °F), με υψηλότερες θερμοκρασίες να αποφεύγονται λόγω των ανησυχιών ανάπτυξης κλίμακας, ιδίως από θειικό ασβέστιο και ανθρακικό ασβέστιο.

Το θερμαινόμενο θαλασσινό νερό υφίσταται επεξεργασία μέσω μιας σειράς θαλάμων στη μείωση των πύσεων, προκαλώντας το νερό να «λάμπει-flash» ή αμέσως να βράσει κατά την είσοδο εντός του θαλάμου. Δηλαδή, για μια δεδομένη θερμοκρασία, η πίεση του θαλάμου ταιριάζει με την πίεση ατμών για να προκληθεί βρασμός. Ο αριθμός των διαδοχικών θαλάμων που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι τόσο υψηλός, όπως 40, αν και πολλά πρακτικά συστήματα απασχολούν περίπου 20 τέτοιες περιοχές συλλογής.

Οι εγκαταστάσεις MSF αξιολογούνται με παράγοντες απόδοσης όπως ο αποκτηθέν λόγος εξόδου (GRO), ο οποίος είναι η μάζα του αφαλατωμένου νερού που παράγεται με τη μάζα του ατμού. Για μία εγκατάσταση MSF 20 σταδίων, ένας συμβατικός GRO είναι 8 με μια τυπική απαίτηση θέρμανσης περίπου 290 kJ/kg για το νερό του προϊόντος. Παρά το γεγονός ότι το υψηλότερο από την άποψη της ενέργειας που απαιτείται ανά μονάδα προϊόντος νερού που παράγεται, η διαδικασία αφαλάτωσης των MSF παρέχει αποδεδειγμένη αξιοπιστία, καθώς και την ικανότητα να ασχοληθεί με εξαιρετικά μολυσμένα ύδατα.

6.2.3.2. Απόσταξη πολλαπλής επίδρασης

Οι MED διαδικασίες για την εμπορική απόσταξη νερού εισήχθησαν επίσης στη δεκαετία του 1950. Αυτή η τεχνολογία δανείζεται από τα φυτά που αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά για την παραγωγή ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο, χυμό ζάχαρη ή αλάτι μέσω της εξάτμισης. Τα MED συστήματα χρησιμοποιούνται για λύσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ό, τι οι MSF, και ως εκ τούτου έχουν βρει χρήση για τις διαδικασίες που έχουν απομείνει, πέρα από τη θερμότητα του ατμού κάτω από 100°C. Σήμερα πολλά ειδικά συστήματα MED χρησιμοποιούνται για την αφαλάτωση του νερού και μόνο.

Έχει υπολογιστεί στη βιβλιογραφία ότι η διαδικασία MED προσφέρει ανώτερη θερμική απόδοση με τις διαδικασίες των MSF. Ωστόσο, τα προβλήματα κλιμάκωσης εντός εργοστασίων παρατηρήθηκαν να είναι υψηλότερα. Σημερινά συστήματα επιλύουν ορισμένα από τα προβλήματα κλίμακας και διάβρωσης για λειτουργία σε μέγιστη θερμοκρασία άλμης από περίπου 70 °C και, σε μερικές περιπτώσεις, τα συστήματα χρησιμοποιούν μια μέγιστη θερμοκρασία άλμης από 55 °C επιτρέποντας την χρησιμοποίηση των χαμηλής ποιότητας αποβλήτων θερμότητας.

Η διαδικασία MED αρχίζει με τη διανομή (συνήθως με ψεκασμό) του προθερμανθέντος αλατούχου νερού τροφοδοσίας πάνω στην επιφάνεια ανταλλαγής θερμότητας σε ένα λεπτό φιλμ για να ενθαρρυνθεί ο βρασμός και η εξάτμιση του νερού μέσω μιας βελτίωσης του εμβαδόν επιφάνειας για βελτιωμένη μεταφορά θερμότητας. Η φάση ατμού του ύδατος στη συνέχεια συμπυκνώνεται σε ένα θάλαμο χαμηλότερης πίεσης, μοιάζει πολύ με το σχέδιο MSF, ενώ ταυτόχρονα δημιουργεί ατμό για να τροφοδοτείται μέσα στον επόμενο θάλαμο όπως δείχνεται στο Σχήμα 6.3.

Η διαδικασία MED συνεχίζεται για 8-16 επιδράσεις ή κύκλους, ανάλογα με το σχεδιασμό των εργοστασίων. Δεν είναι ασυνήθιστο για τις μονάδες MED να ενσωματωθούν με πρόσθετες εισροές θερμότητας μεταξύ σταδίων, συνήθως με θερμική συμπίεση ατμού (TVC) ή μηχανική συμπίεση ατμού (MVC). Η ενεργειακή κατανάλωση των εγκαταστάσεων MED ενσωματωμένη με το κρύο τέλος ενός κύκλου ατμού απαιτεί περίπου 145-390 kJ kg σε διαδικασία ατμού από έναν ατμοστρόβιλο και 5.4 έως 9 kJ/l ηλεκτρικής ενέργειας για τις διαδικασίες ελέγχου και άντλησης. Λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας του MED, μια μεγάλη ποσότητα εμβαδού επιφάνειας που απαιτείται από το σύστημα, απαιτώντας έτσι μεγάλες περιοχές για MED εγκαταστάσεις παραγωγής. Η ενσωμάτωση της MED μονάδας με TVC μειώνει την επιφάνεια και τον αριθμό των αποτελεσμάτων που απαιτούνται ανά ικανότητα των εργοστασίων.

Μηχανική συμπίεση ατμού ή μονάδες MVC είναι συνήθως εργοστάσια ενός σταδίου με δυναμικότητα παραγωγής έως 3000 m³/ημέρα. Συστήματα MVC συνήθως λειτουργούν ως μονάδες ενός σταδίου, καθώς μόνο η ικανότητα και όχι η απόδοση αυξάνεται με επιπλέον στάδια. Στην περίπτωση της θερμικής συμπίεσης ατμών ή μονάδες TVC, τα πολλαπλά στάδια χρησιμοποιούνται λόγω της αυξημένης απόδοσης με σχεδιασμένες ικανότητες μέχρι 36.000 m³/ημέρα. Συστήματα VC παράγουν τη θερμότητα για την εξάτμιση με συμπίεση ατμών τροφής ως πηγή θερμότητας για τον εναλλάκτη θερμότητας (δηλαδή, οι αλλαγές στην πυκνότητα) σε αντίθεση με μηχανικά παραγόμενο ατμού θερμότητας όπως στις MSF και MED. Σε μονάδες TVC, οι εξωστήρες ατμού χρησιμοποιούνται για VC, ενώ σε μονάδες MVC, χρησιμοποιείται ένας μηχανικός συμπιεστής. Οι VC είναι συχνά σε συνδυασμό με τα συστήματα MED, τα οποία αυξάνουν την απόδοση του συστήματος, αυξάνοντας παράλληλα την απαίτηση πίεσης ατμού.

6.2.3.4. Αντίστροφη όσμωση

Σε αντίθεση με τις θερμικές διεργασίες που συζητήθηκαν μέχρι τώρα, μια άλλη κατηγορία του συστήματος αφαλάτωσης νερού προκύπτει από τις τεχνολογίες φιλτραρίσματος που βασίζονται στη χρήση των πολυμερικών μεμβρανών. Συστήματα μεμβράνης, γίνονται όλο και πιο δημοφιλή, λόγω του χαμηλού κόστους των πολυμερικών μεμβρανών και σχετικά των υψηλότερων αποδόσεων ενέργειας.

Η βιομηχανία νερού εκτενώς χρησιμοποιεί μεθόδους μεμβράνης για τη διήθηση προεπεξεργασίας ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (π.χ. μικροδιήθηση, νανοδιήθηση, υπερδιήθηση ή), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5. Σωματίδια που κυμαίνονται σε μέγεθος από μερικά Angstroms έως 10 μικρά μπορούν να απομακρύνονται με μεθόδους διήθησης όπως μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση, αντιστροφή ηλεκτροδιάλυση (EDR), και RO σε διάφορες πιέσεις λειτουργίας, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 6.5α, με κλίμακες μήκους των σχετικών σωματιδίων που περιγράφονται στο σχήμα 6.5β.

Η εννοιολογική μεταχείριση των ιόντων ως σκληρών σφαιρών επιτρέπει στην διήθηση για να συνεργαστεί με άλατα ιόντων παρόμοια με τα σωματίδια εάν αρκετά μικροί πόροι χρησιμοποιούνται σε μεμβράνες. Αυτό το μοντέλο οδήγησε στην ανάπτυξη της RO αφαλάτωσης και η πρώτη εμπορική μονάδα RO άρχισε να λειτουργεί το 1965. Το RO, μία ημι-διαπερατή μεμβράνη διαχωρίζει το νερό τροφοδοσίας από το εκρέον ρεύμα.

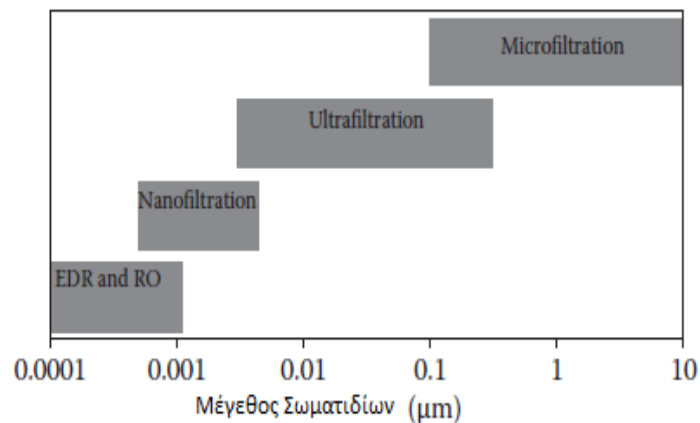
Η RO λειτουργεί με συμπίεση του αλατούχου ύδατος τροφοδοσίας σε πίεση μεγαλύτερη από την οσμωτική πίεση του διαλύματος, προκαλώντας τις ημιπερατές μεμβράνες του συστήματος να απορρίψουν το μεγαλύτερο μέρος της διαλυμένης ουσίας (σε αυτήν την περίπτωση, ως επί το πλείστον άλατα), ενώ επιτρέπει στο διαλύτη (γλυκά νερά) να περάσει μέσα. Μια σχηματική παράσταση της διαδικασίας RO δείχνεται στο Σχήμα 6.6.

Αφού η οσμωτική πίεση καθορίζεται από την αλατότητα του νερού τροφοδοσίας οι απαιτήσεις πίεσης για υφάλμυρη αφαλάτωση του νερού είναι πολύ χαμηλότερες (15-25bar) από τις απαιτήσεις πίεσεως της αφαλάτωσης θαλασσινού νερού (54-80 bar). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αν και η οσμωτική πίεση του θαλασσινού νερού είναι περίπου 25bar, οι υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας που απαιτούνται για την επίτευξη πρακτικών ροών καθώς και την ισορροπία η αυξανόμενη αλατότητα του τροφοδοτικού ύδατος και να ξεπεράσει πόλωση συγκέντρωσης κατά μήκος των μεμβρανών καθώς η διαδικασία αφαλάτωσης εξελίσσεται.

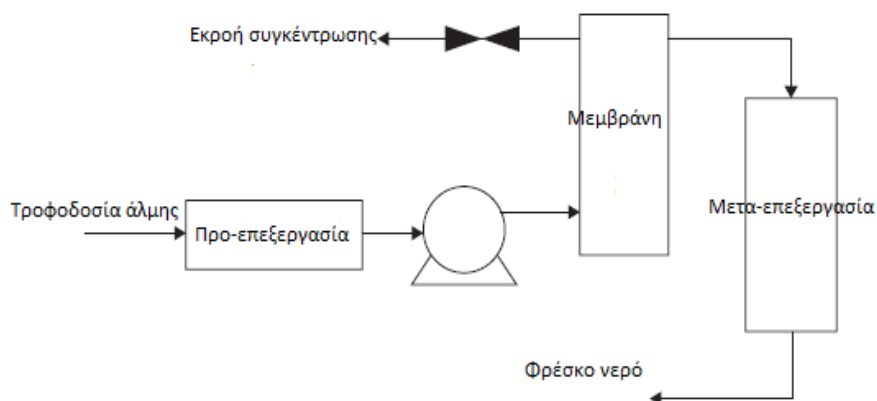
α)

Μέθοδος διαχωρισμού	Πίεση λειτουργίας (psi)	Σωματίδια που αφαιρούνται
micro-φιλτράρισμα	10-30	θολότητα, φύκια, Giardia, Cryptosporidium, βκτήρια
Ultra – φιλτράρισμα	15-35	Μακρομόρια, αμίαντο-ιος
Nano- φιλτράρισμα	80-150	Οργανικά χημικά προϊόντα, σκληρότητα,χρώμα, ραδιονουκλίδια
Αντίστροφη Ηλεκτροδιάλυση	80-150	Μεταλλικά ιόντα, άλμη
Αντίστροφη όσμωση Υφάλμυρου νερού	150-300	Μεταλλικά ιόντα, άλμη
Αντίστροφη όσμωση Θαλασσινού νερού	500-900	Μεταλλικά ιόντα, άλμη

β)



Σχήμα 6.5: Επιλεκτικότητα μεμβράνης και λειτουργικές πληροφορίες. **α)** Πίεσης λειτουργίας και αφαίρεση σωματιδίων με μεθόδους διαχωρισμού **β)** Εύρος σωματιδίων που αφαιρούνται με τη μέθοδο.



Σχήμα 6.6: Απλό σχηματικό διάγραμμα της διαδικασίας αντίστροφης όσμωσης παρουσιάζοντας απαραίτητες μονάδες διεργασίας.

Συγκέντρωση πόλωση στις εξωτερικές επιφάνειες της μεμβράνης προκαλείται από την ανισορροπία συγκέντρωσης που δημιουργείται από την αραίωση διαλύματος στη μία πλευρά της μεμβράνης και τη συγκέντρωση του διαλύματος από την άλλη κατά τη διάρκεια των διαδικασιών διαχωρισμού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ έχει σημειωθεί πρόοδος στην ανάπτυξη υψηλής ροής μεμβρανών, η αύξηση της ροής συχνά οδηγεί σε αυξανόμενη πόλωση. Εννοιολογικά, είναι χρήσιμο να φανταστεί κανείς την περιοχή συγκέντρωσης πόλωση ως ψευδο-μεμβράνη σε σειρά με τη φυσική μεμβράνη παρεμπόδιση ροής και προσθέτοντας τις συνολικές απώλειες ενέργειας στο σύστημα. Επιπλέον, η πόλωση συγκέντρωσης έχει αποδοθεί προς το πρώτο βήμα στην ανάπτυξη μόνιμων στρωμάτων ακαθαρσιών σε μεμβράνες.

Μια άλλη πρόκληση για την τεχνολογία είναι η ασυμβατότητα των μεμβρανών RO με ελεύθερο χλώριο το οποίο βρίσκεται σε έκθεση πάνω από 1 mg / l για 200-1000 ώρες και μπορεί να οδηγήσει σε αισθητή υποβάθμιση. Επιπλέον, ο σχηματισμός βιομεμβράνης μπορεί να είναι ένα πρόβλημα και η βιορύπανση εμποδίζεται από μια συνεχή διαδικασία χλωρίωσης/αποχλωρίωσης για να αποτρέψει την ανάγκη πρόσθετης πίεσης.

Η ποιότητα νερού τροφοδοσίας είναι ύψιστης σημασίας σε συστήματα RO ως ένα δεδομένο υλικό μεμβράνης λειτουργεί μέσα σε ένα σταθερό σύνολο των λειτουργικών παραμέτρων που σχετίζονται με το pH, οργανικά, φύκια, βακτήρια, σωματίδια, και άλλα στοιχεία που βρίσκονται στο αλμυρό νερό. Ως συνέπεια, τα συστήματα RO χαρακτηρίζονται τυπικά από διάφορα στάδια προεπεξεργασίας.

Συστήματα RO προσεγγίζουν πλησιέστερα στα θερμοδυναμικά όρια που απαιτούν περίπου 6.5 kJ / l του προϊόντος νερού για τη διαδικασία RO μόνο (Πίνακα 6.2). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η πλήρης διαδικασία αφαλάτωσης, συμπεριλαμβανομένης της πρόσληψης, την προεπεξεργασία, τη μετά επεξεργασία, και την απόρριψη άλμης, απαιτεί > 3.6 kJ/l πρόσθετη ενέργεια. Η μετα-κατεργασία περιλαμβάνει αφαίρεση του βορίου (συνήθως με τη μορφή του βορικού οξέος), η οποία είναι επικίνδυνη σε πολλούς τομείς.

Χρησιμοποιώντας RO οι συγκεντρώσεις βορίου των 0.5 mg/l είναι το όριο που καθορίζεται για ασφαλές πόσιμο νερό. Έτσι, για τα ύδατα με υψηλή περιεκτικότητα σε βόριο, και για επιθυμητές χρήσεις των αφαλατωμένου υδάτων να είναι κάτω από αυτό το όριο, ένα δεύτερο στάδιο RO προστίθεται για να διαρκέσει περίπου 20% -30% του ύδατος του προϊόντος από το πρώτο στάδιο. Το pH του νερού του προϊόντος του πρώτου σταδίου ανυψώνεται πάνω από 10 για να μετατρέψει το βορικό οξύ από το βορικό, το οποίο απορρίπτεται με μεγαλύτερη επιτυχία από τις μεμβράνες RO. Τα δύο υπόλοιπα ρεύματα προϊόντος νερού αναμειγνύονται για να φέρουν τις συγκεντρώσεις βορίου σε αποδεκτά επίπεδα.

Η κατανάλωση ενέργειας της επεξεργασίας RO μειώθηκε από 93.6kJ/l το 1980, σε 12.2kJ/l (κατά μέσο όρο). Λόγω των αυξανόμενων απαιτήσεων πίεσης και με αυξήσεις αλατότητας ύδατος τροφοδοσίας, 40% είναι μια αναλογία ανάκτησης νερού κοινού προϊόντος για τα συστήματα αυτά, αν και τα συστήματα συχνά τρέχουν σε 50% -55% ανάκτησης γενικώς βάρους των πρόσθετων (~1.8kJ/l) καταναλώσεων ενέργειας, εάν τρέχει σε ένα στάδιο. Ωστόσο, δι-βάθμια συστήματα RO με αναλογίες ανάκτησης περίπου 60% έχουν χρησιμοποιηθεί για να καταδείξουν την εξοικονόμηση ενέργειας λόγω της ανάγκης για την προκατεργασία λιγότερου νερού για μία δεδομένη παραγωγή στόχου (16,6 kJ / l), καθώς και μια μείωση 33% της απαίτησης μεγέθους της εγκατάστασης και 33% μείωση στην ποσότητα άλμης για διάθεση και/ή διαχείριση. Το μέγεθος του συστήματος που απαιτείται μπορεί επίσης να μειωθεί με πιο εντατική προεπεξεργασία του νερού τροφοδοσίας.

Οι πρόσφατες βελτιώσεις στη διαδικασία RO έχουν προκληθεί από τη χρήση πιο επιλεκτικών μεμβρανών και την εφαρμογή των συσκευών ανάκτησης ενέργειας που συγκεντρώνουν το ρεύμα που εξέρχεται από τα δοχεία πίεσης.

Δύο κατηγορίες συσκευών ανάκτησης ενέργειας χρησιμοποιούνται για τα συστήματα RO, ένα συγκομιδές υδραυλικής ισχύος του εξερχόμενου ρεύματος αποβλήτων μέσω της μετατόπισης της διάταξης ανάκτησης ενέργειας, ενώ η άλλη μετατρέπει την υδραυλική ενέργεια στην φυγόκεντρο μηχανική ενέργεια, στη συνέχεια πίσω σε υδραυλική ενέργεια. Καθένα από αυτά έχειτα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος, αλλά η απόδοση της μεταφοράς ενέργειας πίσω στο ρεύμα τροφοδοσίας μπορεί να είναι τόσο υψηλή περίπου 95% για το 36% που μεταφράζεται σε ανάκτηση ύδατος τροφοδοσίας σε κατανάλωση ενέργειας 7.2kJ/l, σε αντίθεση με 12.7kJ/l χωρίς την ανάκτηση ενέργειας.

Ως εκ τούτου, η ελάχιστη ενέργεια για μια δεδομένη ποσότητα νερού προϊόντος απόνερό τροφοδοσίας σε συγκεκριμένες συνθήκες εισόδου είναι μια πολύπλοκη συνάρτηση της ελαχιστοποίησης της χρήσης υλικών και του κόστους προεπεξεργασίας και μετακατεργασίας, της ενέργειας που απαιτείται και το κόστους κεφαλαίου. Ως εκ τούτου, κάθε τοποθεσία και το σύστημα λειτουργεί συνήθως με διαφορετικό τρόπο.

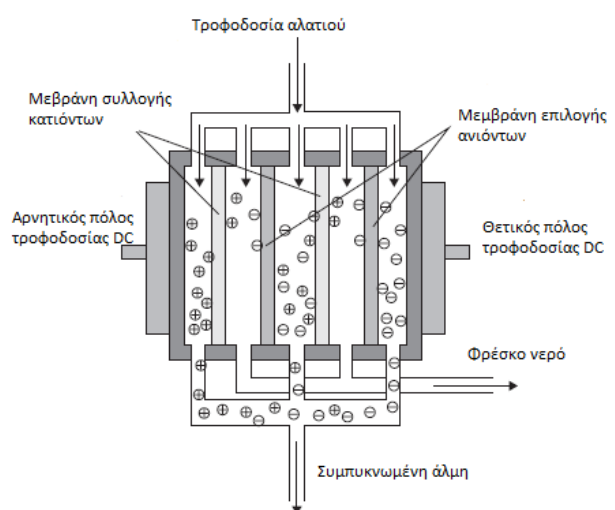
6.2.3.5. Ηλεκτροδιάλυση και αντίστροφη ηλεκτροδιάλυση

Η Ηλεκτροδιάλυση εισήχθη για βιομηχανικές εφαρμογές αφαλάτωσης στη δεκαετία του 1960 ως μια τεχνική αφαλάτωσης μεμβράνης, κατάλληλη για την απομάκρυνση των ιόντων αλατιού από υφάλμυρο νερό. Η εννοιολογική ιδέα βασίζεται στο μηχανισμό φιλτραρίσματος που χρησιμοποιείται σε ιατρικά συστήματα και τις αρχές για τεχνητή λειτουργία των νεφρών. Τα συστήματα ηλεκτροδιάλυσης παρουσιάζουν την πρώτη απόδειξη της επιρροής της βιονανοτεχνολογίας στις εμπορικές διεργασίες αφαλάτωσης νερού.

Επί του παρόντος, η ηλεκτροδιάλυση καταγράφεται στην Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA των ΗΠΑ) ως μια από τις «βέλτιστες διαθέσιμες» τεχνολογίες για την απομάκρυνση του σεληνίου, του βαρίου, των νιτρικών και νιτρωδών, και των ολικά διαλυμένων στερεών (TDS) για τις μονάδες επεξεργασίας νερού, όπου οι συγκεντρώσεις αυτές είναι υψηλότερες από αυτές που καθορίζονται από την EPA των ΗΠΑ για το πόσιμο νερό ή για την εκκαθάριση του αναγεννημένου νερού για άρδευση ή άλλες χρήσεις μη πόσιμου νερού.

Η διεργασία ηλεκτροδιαπίδυσης, δείχνεται στο Σχήμα 6.7, αφαιρεί ηλεκτρικά φορτισμένα μόρια άλατος αλατούχου νερού με την χρησιμοποίηση εναλλασσόμενων στοιβών από κατιονικές ή ανιονικές επιλεκτικές μεμβράνες, με ιοντική ροή που οδηγείται από ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Καθώς τα κατιόντα και τα ανιόντα τραβιούνται μέσα από τις μεμβράνες, η αλατότητα του νερού μειώνεται σε κάθε στάδιο του γλυκού νερού που παράγεται.

Οι απαιτήσεις ενέργειας των συστημάτων ηλεκτροδιάλυσης βασίζονται στη συγκέντρωση των ιόντων μέσα στο νερό. Έτσι, η ηλεκτροδιάλυση μπορεί να είναι ανταγωνιστική με RO διεργασίες σε συγκεντρώσεις έως 5000 ppm.



Σχήμα 6.7: Σχηματική αναπαράσταση μιας τράπεζας των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται για την ηλεκτροδιάλυση

Μια πλήρης στοίβα μεμβράνης για τη διαδικασία αυτή μπορεί να αποτελείται από μία τράπεζα από μεμβράνες που περιλαμβάνουν εκατοντάδες στρώματα από εναλλασσόμενες ανιονικές και κατιονικές επιλεκτικές μεμβράνες. Μία από τις κύριες προκλήσεις για την ηλεκτροδιάλυση είναι τα υψηλά ποσοστά κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για την απόκτηση υψηλών ποσοστών ροής του αφαλατωμένου νερού. Υψηλή ροής μάζας απαιτεί υψηλότερους ρυθμούς ροής, οι οποίες καθορίζονται από την εφαρμογή συνεχούς ρεύματος (DC) στα ηλεκτρόδια.

Η κατανάλωση ισχύος P για ένα δεδομένο διάλυμα άλατος αντίστασης R κυμαίνεται ανάλογα με το τετράγωνο του ρεύματος I , που ρέει μέσω του συστήματος. Για να κινηθούν τα ιόντα διαμέσου του διαλύματος και των μεμβρανών, ένα δυναμικό DC στα ηλεκτρόδια πρέπει να προστεθεί για να κινηθούν τα ιόντα δια μέσου του διαλύματος, $\eta_{\text{διάλυμα}}$, κατά μήκος της μεμβράνης, $\eta_{\text{μεμβράνης}}$ και να ξεπεραστούν τα υπερδυναμικά που δημιουργούνται λόγω φαρανταϊκών απωλειών στα ηλεκτρόδια (δηλαδή, η μετατροπή των ηλεκτρονίων στο μέταλλο προς ιόντα σε διάλυμα, συνήθως μέσω της ηλεκτρόλυσης του νερού), $\eta_{\text{υπερδυναμικού}}$. Η ισχύς που καταναλώνεται μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$P = I (\eta_{\text{διάλυμα}} + \eta_{\text{μεμβράνης}} + \eta_{\text{υπερδυναμικού}}) \quad 6.1$$

Τα δυναμικά δια μέσου του διαλύματος και των μεμβρανών (στην πρώτη σειρά) είναι απλά ανάλογα προς το ρεύμα, ή $\eta_{\text{διάλυμα}} = C_I I$. Ωστόσο, τα υπερδυναμικά στα ηλεκτρόδια μπορεί να αυξηθούν εκθετικά με το ρεύμα, έτσι ώστε $\eta_{\text{υπερδυναμικού}} = C_F I^{(n+1)}$, όπου $n \geq 1$ και $C_F \gg C_I$, για τα συμπυκνωμένα άλατα. Ως εκ τούτου, η κατανάλωση ενέργειας για αφάλατωση με ηλεκτροδιάλυση μπορεί να αυξηθεί ταχέως, έτσι ώστε όταν είτε οι υψηλές ροές είναι επιθυμητές ή πυκνά διαλύματα αφαλατώνονται, ή και τα δύο, η κατανάλωση ενέργειας μπορεί να υπερβαίνει σημαντικά τόσο τη RO και θερμικές μεθόδους. Ωστόσο, σε χαμηλές ροές και σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις άλατος (<3000 ppm), η ηλεκτροδιαπίδωση μπορεί να είναι μεταξύ των μεθόδων εξοικονόμησης ενέργειας.

$$P = C_I I^2 + C_F I^{(n+2)} \quad 6.2$$

Άλλες προκλήσεις σε ηλεκτροδιάλυση είναι παρόμοιες με όλες τις διαδικασίες της μεμβράνης και αφορούν βαφή μεμβράνης, απόκριση μεμβράνης προς μεταβαλλόμενες συνθήκες pH όταν είναι ιόντα H^+ και OH^- μεταφέρονται κατά μήκος των επιφανειών της μεμβράνης, και πόλωση συγκέντρωσης.

Ένα βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου ηλεκτροδιάλυση ζείναι η ικανότητά να ασχοληθεί με τα υψηλότερα επίπεδα των μη φορτισμένων σωματιδίων σε σύγκριση με τις μεθόδους RO, καθώς τα σωματίδια αυτά δεν ταξιδεύουν μέσω των μεμβρανών και δεν οδηγούνται στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τα ποσοστά ανάκτησης ηλεκτροδιάλυσης για υφάλμυρο νερό έχουν εύρος από 80% έως 90%, ενώ τα ποσοστά ανάκτησης RO για υφάλμυρο νερό παρουσιάζουν εύρος από 65% έως 75%. Η ενεργειακή κατανάλωση των συστημάτων ηλεκτροδιαπίδωσης κυμαίνεται από 4.3 έως 9 kJ/l για υφάλμυρο νερό. Αυτές οι μεμβράνες είναι επίσης ανεκτικές σε έως 0.5 ppm δοσολογία ελεύθερου χλωρίου και μπορεί να λειτουργήσουν σε ένα εύρος pH 2-11 και να ανέχονται υψηλό καθαρισμό θερμοκρασίας, μηχανικό καθαρισμό και καθαρισμό υδροχλωρικού οξέος 5%.

Τα EDR εργοστάσια αποτελούν μια οικονομική λύση σε πολλά εξειδικευμένα προβλήματα νερού. Για παράδειγμα, η πόλη του Σαν Ντιέγκο (Καλιφόρνια) χρησιμοποιεί αναγεννημένο τριτοβάθμιο νερό για άρδευση και βιομηχανική μεταποίηση. Το αναγεννημένο νερό βρέθηκε να είναι αποδεκτό για μη πόσιμη επαναχρησιμοποίηση νερού με

την εξαίρεση των επιπέδων νατρίου και TDS (περίπου 1110-1550 mg/l, όπου το < 1000 mg/l είναι επιθυμητό), τα οποία διαφέρουν ανάλογα με τη βροχόπτωση και άλλους παράγοντες.

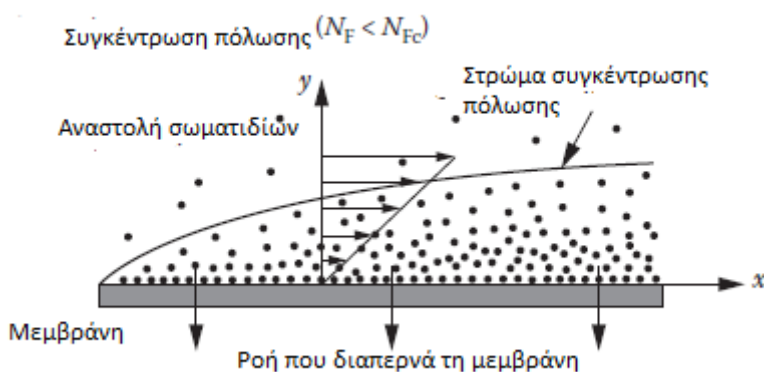
Τα EDR είναι μια καλή τεχνολογία για την παροχή σταθερής ποιότητας του παραγόμενου νερού σε εφαρμογές όπου η ποιότητα του ύδατος τροφοδοσίας είναι καλή, αλλά μεταβλητή. Το εργοστάσιο απομακρύνει το 55% των αλάτων, λειτουργεί σε ένα ρυθμό ανάκτησης του προϊόντος κατά 85%, και παράγει 2.2 MGD νερού προϊόντος.

Προβλέψεις από τη Siemens προβλέπουν ότι το 2030 και πέρα, η Siemens θα παρέχει σχεδόν το 75% της αστικής ζήτησης νερού στην Αυστραλία μέσω της συνεχούς τεχνολογίας ηλεκτρο-απιονισμού για επίτευξη εκτιμώμενου πληθυσμού 25 εκατομμυρίων ανθρώπων σε επίπεδα κατανάλωσης ενέργειας 1 MWh/ml. Η ηλεκτροδιάλυση- και τεχνολογίες που βασίζονται σε EDR είναι επίσης αντικείμενο έρευνας και χρησιμοποιούνται από την GE σε πολλές από τις μονάδες αφαλάτωσης νερού τους. Η υπόσχεση της χρήσης χαμηλής ενέργειας, όπως φαίνεται έχει ενθαρρύνει επίσης τη χρήση άλλων ηλεκτρικών μεθόδων, όπως η χωρητική απιονισμού, οι οποίες χρησιμοποιούνται από τις εταιρείες (π.χ. PROINGESA) στην Ευρώπη.

6.2.3.6. Προκλήσεις με μεθόδους μεμβράνης

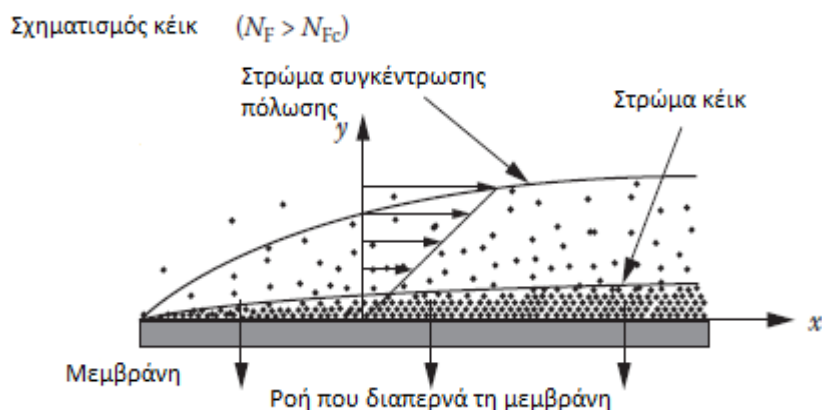
Από τότε που η RO αφαλάτωση είναι η πιο συχνά εγκατεστημένη τεχνική σε νέα εργοστάσια αφαλάτωσης σε όλο τον κόσμο, είναι σημαντικό να συζητήσουμε κάποιες από τις προκλήσεις που αντιμετωπίζουν οι τεχνικές RO και άλλες τεχνολογίες μεμβράνης. Όπως και με κάθε τεχνολογία, πρέπει να λογίζονται προκλήσεις και περιορισμοί σε διαχωρισμούς μεμβράνης για το σχεδιασμό της επεξεργασίας του νερού και την εφαρμογή. Σημαντικές σύνθετες αντιστάσεις στις μεμβράνες διαχωρισμοί που περιλαμβάνουν πόλωση συγκέντρωσης, ρύπανση, και κατακρήμνιση/απολέπιση, τα οποία υπαγορεύουν, εν μέρει, και μερικές φορές πλήρως, την ανάκτηση δυνατού προϊόντος, το πρωτόκολλο συντήρησης και των διαδικασιών, και τη διάρκεια ζωής της μεμβράνης.

Η συγκέντρωση πόλωσης συμβαίνει όταν, όπως αναπτύσσονται διαδικασίες διαχωρισμού μεμβράνης, σχηματίζονται βαθμίδες συγκέντρωσης στην επιφάνεια καθώς τα απορριφθέντα συστατικά ζωοτροφών σχηματίζονται κοντά στην μεμβράνη στην πλευρά απόρριψης, η οποία σχηματίζει ένα στρώμα υψηλότερης συγκέντρωσης σε μία επιφάνεια της μεμβράνης, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8: Συγκέντρωση του οριακού στρώματος που σχηματίζεται από πόλωση συγκέντρωσης σε μία επιφάνεια της μεμβράνης. Το σχήμα δείχνει την εξέλιξη της συγκέντρωσης πόλωσης οριακού στρώματος για εγκάρσια ροή πάνω από τη μεμβράνη, με το προϊόν διαπέρασης που διέρχεται μέσω της μεμβράνης, όπως φαίνεται στην εικόνα. Αυτό το οριακό στρώμα συγκέντρωσης προκαλεί εμπόδια στη ροή που οφείλονται στην αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης των ειδών.

Αυτό, με τη σειρά του, οδηγεί σε αυξημένη τοπική οσμωτική πίεση στην επιφάνεια της μεμβράνης, η οποία προκαλεί μία μείωση στην αποτελεσματική πίεση οδήγησης, οδηγώντας σε μια ενδεχόμενη πτώση ροής του προϊόντος διαπέρασης. Καθώς η πόλωση επιμένει και η ρύπανση εξακολουθεί να αναπτύσσεται, τα σωματίδια προσκολλώνται στην επιφάνεια της μεμβράνης και μπορεί να προκαλέσουν κλιμάκωση, η οποία συμβαίνει όταν η στερεά φάση καθιζάνει έξω από το διάλυμα, ή σχηματίζει βιο-φίλμ. Εκτός από τα εμπόδια της ροής, το βιο-φίλμ μπορεί να λειτουργήσει ως πηγή του διηθήματος μόλυνσης. Αυτό το πυκνότερο, πιο πολύ στρώμα παρεμπόδισης μπορεί να ονομαστεί κέικ ή γέλη στρώματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.9.



Σχήμα 6.9: Ίδια μεμβράνη όπως στο Σχήμα 6.8, αλλά το σχήμα απεικονίζει τη διαδικασία μεμβράνης ακαθαρσιών που αρχίζει με πόλωση συγκέντρωσης. Η στιβάδα κέικ είναι ένα πυκνό στρώμα σωματιδίων κοντά στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό το στρώμα μπορεί να φθείρει ιανεπανόρθωτα την μεμβράνη όσο το στρώμα πόλωσης παραμένει πάνω από την επιφάνεια της μεμβράνης.

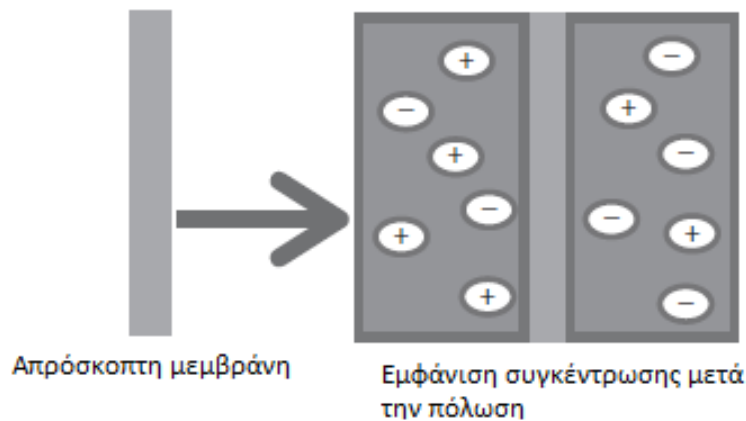
Καθώς το κέικ ή το στρώμα στιβάδας συνεχίζει να χτίζεται, μπορεί να γίνει μόνιμα προσαρτημένο στην επιφάνεια της μεμβράνης, προκαλώντας μη αναστρέψιμη ρύπανση που μειώνει την ροή διαμέσου της μεμβράνης, η οποία δεν μπορεί να ανακτηθεί, ακόμη και μετά όταν η μεμβράνη καθαρίζεται. Ο σχηματισμός του κέικ ή του στρώματος γέλης λαμβάνει χώρα σε μια κρίσιμη πίεση και διαλυμένη ουσία ή όταν τα σωματίδια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Η συγκέντρωση πόλωσης είναι έναυσμα για τον σχηματισμό στρώματος γέλης. Ωστόσο, εάν τα σωματίδια είναι πολύ μικρά (γενικά ιόντα ή μη-ρυπαντικά μακρομόρια), το στρώμα πόλωσης συμπεριφέρεται σαν να υπάρχει μια πρόσθετη ή εικονική μεμβράνη στην φυσική επιφάνεια της μεμβράνης, όπως απεικονίζεται σχηματικά στην Εικόνα 6.10.

Αφού η ρύπανση και η καθίζηση είναι γενικά συνάρτηση της συγκέντρωσης, ο σχηματισμός μιας περιοχής αυξημένης συγκέντρωσης δίπλα στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι ανεπιθύμητη. Ως εκ τούτου, πολλές μέθοδοι μείωσης της πόλωσης συγκέντρωσης έχουν αναπτυχθεί. Τρέχουσες μέθοδοι συγκέντρωσης μετριάσμού πόλωσης μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- (i) μηχανικές,
- (ii) χημικές
- (iii) ηλεκτρικές.

Μηχανικές μέθοδοι μείωσης της πόλωσης περιλαμβάνουν οποιαδήποτε μέθοδο η οποία αναδεύει το ρευστό που περιβάλλει την μεμβράνη, που συμπεριλαμβάνουν αλλά δεν περιορίζονται σε φυσική ανάμιξη, δονήσεις, και ροή παλμών. Οι χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την τροποποίηση της χημικής επιφάνειας της μεμβράνης ή του διαλύματος που πρόκειται να διαχωριστούν. Οι ηλεκτρικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού, μαγνητικού ή ηλεκτρομαγνητικού πεδίου επί ή πλησίον της μεμβράνης για την αύξηση της ροής, μετριάζουν την πόλωση συγκέντρωσης.



Σχήμα 6.10: Σχηματική απεικόνιση του αποτελέσματος της πόλωσης συγκέντρωσης. Μετά την έναρξη της πόλωσης συγκέντρωσης, το σύστημα συμπεριφέρεται σα να υπήρχαν επιπλέον μεμβράνες που προστέθηκαν. Κατά συνέπεια, το ευκολότερο εννοιολογικό πλαίσιο για την οπτικοποίηση της πόλωσης συγκέντρωσης είναι να αναγνωρίσει την παρουσία των εικονικών μεμβρανών.

Για να κατανοήσουμε τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη μείωση της πόλωσης συγκέντρωσης, είναι χρήσιμο να διερευνηθεί η συγκέντρωση του μέτρου πόλωσης, c_{io}/c_{ib} , η εξίσωση:

$$\frac{c_{io}}{c_{ib}} = \frac{\exp\left(\frac{Jv\delta}{D_i}\right)}{1 + E_o(\exp\left(\frac{Jv\delta}{D_i}\right) - 1)} \quad 6.3$$

Όπου:

J_v = η ροή του όγκου μέσω της μεμβράνης

δ = το όριο πάχος στρώματος

D_i = ο συντελεστής διάχυσης της διαλυμένης ουσίας στο υγρό

E_o = ο εμπλουτισμός της μεμβράνης,

c_{io}/c_{ib} = η αναλογία συγκέντρωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης πάνω από την συγκέντρωση στον όγκο, το οποίο αναφέρεται ως το μέτρο πολώσεως.

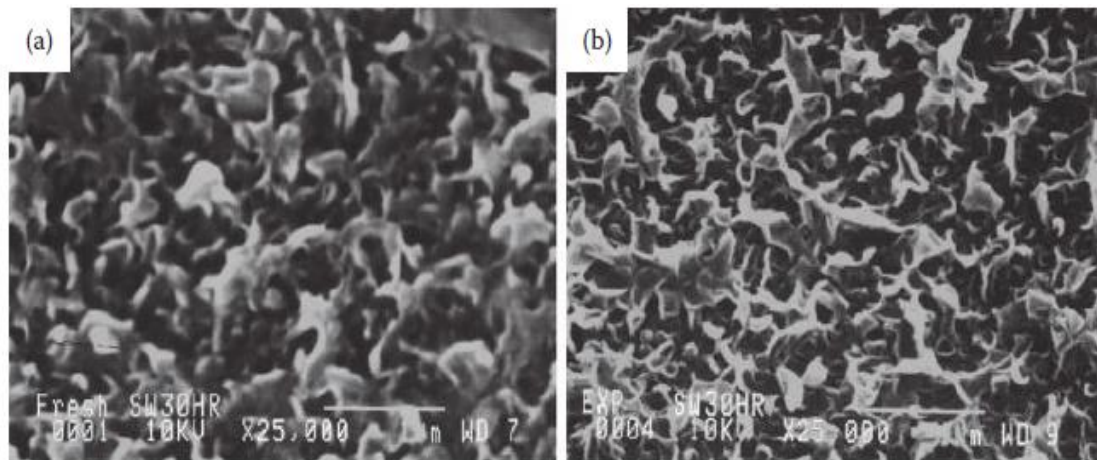
Τονίζεται ότι το c_{io}/c_{ib} μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι η αναλογία της συγκέντρωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης πάνω από τη συγκέντρωση στην πλευρά διηθήματος.

Από αυτή την εξίσωση, όπως αυξάνεται η ροή ή το όριο του πάχους της στρώσης, η πόλωση συγκέντρωσης ή c_{io}/c_{ib} επίσης αυξάνει. Σε πολλά συστήματα, η μεταβλητή που χειραγωγείται πιο εύκολα είναι δ , το πάχος του οριακού στρώματος. Η μέγιστη ροή μέσω μιας μεμβράνης είναι η ροή του απιονισμένου νερού μέσα από την εν λόγω μεμβράνη για μία

δεδομένη κινητήρια δύναμη, δηλαδή, δεν υπάρχει απόρριψη άλατος που προκαλεί μείωση της ροής.

Μηχανικές μέθοδοι μείωσης CP τείνουν να επικεντρώνονται στην αύξηση του στροβιλισμού στη ροή στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να μειωθεί το δ , το πάχος του οριακού στρώματος. Μέθοδοι για την επίτευξη αυτού του στόχου περιλαμβάνουν την αύξηση της ταχύτητας του υγρού στην επιφάνεια της μεμβράνης, προσθέτοντας αποστάτες στη μεμβράνη για να διαταράξουν τη ροή, δημιουργώντας υπερηχητικά κύματα κοντά στην μεμβράνη, ταλάντωση της μεμβράνης, ταλάντωση της ροή τροφοδοσίας στο σύστημα, ή κάποιος συνδυασμός των μεθόδων αυτών. Το μειονέκτημα των περισσότερων από αυτές τις μεθόδους είναι ότι απαιτούν την προσθήκη εξωτερικής ενέργειας στο σύστημα. Ως εκ τούτου, η προσθήκη των μεθόδων μετριασμού CP εξαρτάται πολύ από τη διαδικασία της μεμβράνης και του διαλύματος τροφοδοσίας. Παρά το υψηλότερο προϋπολογισμό λειτουργίας της ενέργειας, μηχανικές μέθοδοι όπως τα διαχωριστικά παραμένουν δημοφιλείς, καθώς είναι εύκολο να εφαρμοστούν στα περισσότερα εμπορικά συστήματα.

Οι χημικές μέθοδοι εστίασης μείωσης πόλωσης εστιάζουν σε κάθε τροποποίηση της μεμβράνης κατά την διάρκεια της ανάπτυξης της μεμβράνης, την τροποποίηση της επιφάνειας μέσω επεξεργασίας της επιφάνειας, ή την τροποποίηση του διαλύματος τροφοδοσίας με την προσθήκη ενός χημικού όπως antiscalant. Η τροποποίηση της μεμβράνης έχει επηρεαστεί από φθορίωση RO μεμβρανών και έχει αποδειχθεί ότι αυξάνουν την ροή κατά έξι φορές έναντι μιας μη επεξεργασμένης μεμβράνης για μεμβράνες FT-30 (Filmtec Corp., Minneapolis, MN) ενώ διατηρείται η απόρριψη και ο κύκλος ζωής της μεμβράνης. Ο μηχανισμός πίσω από αυτό υποτίθεται ότι οφείλεται σε μια λέπτυνση των κλώνων του πολυμερούς μεσεπιφανειακής στρώσης απόρριψης, όπως δείχνεται στο Εικόνα 6.2.



Εικόνα 6.2: α) Μη εκτεθειμένη SW30HR. μεμβράνη
β) SW30HR εκτεθειμένη σε 15% wt. Υδροφθορικό οξύ (HF) επί 11 ημέρες.

Έχει πραγματοποιηθεί προκατεργασία μεμβράνης, επί τη βάση του υλικού της μεμβράνης και συγκέντρωση πολυαιθυλενογλυκόλη του διαλύματος χωρίς μείωση της εκλεκτικότητας της μεμβράνης. Ωστόσο, μετά την αρχική ροή η ενίσχυση κατά τη λειτουργία της μεμβράνης, η απόδοση της μεμβράνης εξακολουθεί να παρεμποδίζεται από πόλωση συγκέντρωσης και καθώς ο διαχωρισμός συνεχίζεται, η ροή μειώνεται πάλι κάτω από συνθήκες προκατεργασίας.

Οι ηλεκτρικές μέθοδοι προσφέρουν μια ακόμη εναλλακτική λύση για τη μείωση της πόλωσης συγκέντρωσης, συμπεριλαμβανομένης της εφαρμογής ενός DC πεδίου κατά μήκος ή στην μεμβράνη, όπως έχει αποδειχθεί από πολλούς ερευνητές. Μια εμπορική εταιρεία, η

GrahamTek(Σιγκαπούρη), χρησιμοποιεί και τις δύο μηχανικές και ηλεκτρικές μεθόδους σε συστήματα RO τους.

Η ηλεκτρική συνιστώσα αποτελείται από τρία πηνία 120°C εκτός φάσεως που ενεργοποιούνται σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο από 2kHz που τυλίγονται γύρω από τη δομή σάντουιτς της μεμβράνης. Το μηχανικό συστατικό είναι ένας «ολοκληρωμένος διανομέας ροής», ο οποίος δημιουργεί φυσαλίδες 1-2 χιλιοστών αέρα που επιτρέπεται να ρέουν κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης. Το σύστημα αυτό επιτυγχάνει βιώσιμες ροές 22-27l/m²h για το 40%-50% των ποσοστών ανάκτησης. Από την έκθεση των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας, η παροχή ηλεκτρικού ρεύματος 380V, 50Hz, καλείται να τρέξει το ηλεκτρικό πεδίο για τα πηνία, η οποία φέρεται να τρέχει σε σταθερά 2A, καταναλώνοντας 760W ενέργειας.

6.3. ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΦΑΛΑΤΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ

Όπως συζητήθηκε παραπάνω, υπάρχει ήδη μία ποικιλία μεθόδων και διαδικασιών για την αφαλάτωση του νερού. Ωστόσο, με το νερό, λόγω των ανησυχιών λόγω της υψηλής ζήτησης και την αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας, υπήρξε ένα ανανεωμένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων τεχνολογικών πλατφορμών που μπορούν να παρέχουν τις λύσεις για τις ανάγκες αφαλάτωσης νερού επόμενης γενιάς. Για παράδειγμα, οι αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνολογιών για την υδραυλική διάρρηξη ή «fracking». Η αντίστροφη ροή του νερού (το οποίο μπορεί να είναι 15% -30% του συνολικού όγκου για μια σωστή διατήρηση με αρκετά εκατομμύρια γαλόνια που απαιτούνται) έχει σημαντικά διαφορετική αλατότητα σε σύγκριση με το θαλασσινό νερό ή το αλμυρό νερό από διάφορες πηγές νερού.

Το TDS μπορεί να υπερβαίνει τα 100.000 mg/l με δυνατότητα να φτάσουν σε σχεδόν 300.000 mg/l. Επιπλέον, τα χλωρίδια μπορεί να είναι πολύ υψηλά, φθάνοντας σχεδόν τα 100.000 mg/l. Επιπλέον, η ροή επιστροφής του νερού από fracking περιέχει υψηλά σωματίδια, συμπεριλαμβανομένου του διοξειδίου του πυριτίου. Άλλα προβληματικά συστατικά περιλαμβάνουν βάριο, ασβέστιο, στρόντιο, και θειικά. Μικροί ή λεπτοί σχιστόλιθοι μπορεί επίσης να περιέχουν ραδιενεργά είδη. Ως εκ τούτου, η αφαλάτωση και ο καθαρισμός της ροής επιστροφής νερού κατά πάσα πιθανότητα θα απαιτήσει μια αλλαγή στον τρόπο της υπάρχουσας τεχνολογίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και να οδηγεί σε χρησιμοποίηση πολλών νέων ή προηγμένων μεθόδων για την επεξεργασία του νερού.

Όπως προαναφέρθηκε, οι διεργασίες μεμβράνης γίνονται όλο και πιο δημοφιλείς για την αφαλάτωση του νερού. Η ελάχιστη θερμοδυναμική ενέργεια που απαιτείται για την αφαλάτωση αναλαμβάνει την πλήρη ανάκτηση ενέργειας, ελάχιστη αντίσταση πόλωσης, καθόλου ιξώδες μεμβράνης, και μηδαμινές απώλειες ενέργειας για τον καθαρισμό της μεμβράνης. Επιπλέον, αυτές οι θερμοδυναμικές εκτιμήσεις υποθέτουν ότι το ρεύμα της πηγής ύδατος περιλαμβάνει μόνο αλάτι και νερό. Δηλαδή, η ενέργεια που απαιτείται για όλα τα βήματα προδιηθήσεως για την απομάκρυνση των παθογόνων παραγόντων, οργανικών αποβλήτων, κολλοειδή, κλπ, δεν συμπεριλαμβάνεται. Οι δύο κύριες προσεγγίσεις στοχεύουν στην ανάπτυξη νέων μεθόδων αφαλάτωσης νερού. Πρώτα είναι η βελτίωση των υφιστάμενων τεχνολογιών με ολοκλήρωση με καθιερωμένες τεχνολογίες διαχωρισμού ή απόσταξη που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί προηγουμένως με νερό, ή επαναφορά της χρήσης παλαιότερων μεθόδων με προηγμένες τεχνολογίες.

Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν τη χρήση της προς τα εμπρός όσμωσης, κύκλους ύγρανσης-αφύγρανσης, και την παγίδευση της ηλιακής ενέργειας για θερμικές μεθόδους απόσταξης. Η δεύτερη προσέγγιση βασίζεται στην αξιοποίηση των φαινομένων μεταφοράς

σε νανοκλίμακα και ως εκ τούτου απασχολεί χρήση των Nano-ρευστών, της νανοτεχνολογίας, βιο-εμπνευσμένες μεθόδους, και τα νανούλικά. Και οι δύο προσεγγίσεις παρουσιάζουν τα δικά τους πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένων των προκλήσεων της κατανάλωσης ενέργειας, τη διαχείριση των αποβλήτων, τα θέματα κατασκευής και το κόστος, καθώς και την ενδεχόμενη ροή εξόδου για μια δεδομένη ποιότητα του νερού.

Από τις υπό εξέταση διάφορες μεθόδους, οι biotechnology- ή nanotechnology οδηγούμενες προσεγγίσεις θεωρούνται ιδιαίτερα ελπιδοφόρες καθώς οι προσεγγίσεις αυτές λειτουργούν σε κλίμακες μήκους, όπου συμβαίνουν θεμελιώδεις φυσικές διαδικασίες. Κατά συνέπεια, με τις πρόσφατες εξελίξεις στις τεχνικές κατασκευής, είναι δυνατόν να αναπτυχθούν συστήματα που μπορούν να χειριστούν αυτές τις φυσικές διεργασίες και με αυτόν τον τρόπο την ανάπτυξη των συστημάτων επόμενης γενιάς αφαλάτωσης νερού που εργάζονται στο πλησίον των θερμοδυναμικών ορίων κατανάλωσης ενέργειας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται, μερικές από τις αναδυόμενες προσεγγίσεις βιοτεχνολογίας και της νανοτεχνολογίας.

6.3.1. Εμπρός – άμεση Όσμωση

Η αφαλάτωση με την μέθοδο της προς τα εμπρός ή άμεσης όσμωσης (FO ή DO) χρησιμοποιεί ένα εξαιρετικά πυκνό διάλυμα (που αναφέρεται επίσης ως draw-διάλυμα ή διάλυμα έλκυσης) για να δημιουργήσει μια οσμωτική πίεση που εξάγει γλυκό νερό από αλατούχο νερό σε μια ημιπερατή μεμβράνη.

Σε αντίθεση με τις RO διαδικασίες, επειδή η FO χρησιμοποιεί οσμωτική πίεση ως κινητήρια δύναμη, αυτή η μέθοδος λειτουργεί σε μια μικρή ή μηδενική υδραυλική πίεση, η οποία μειώνει την ποσότητα των παρατηρούμενων ρυπαντών και επιτρέπει στη μεμβράνη να λειτουργεί με αρκετά αραιή δομή στήριξης. Η εξάρτηση από την οσμωτική πίεση απαιτεί έναν σημαντικό παράγοντα στην επιλογή του draw-διαλύματος ο οποίος είναι η οσμωτική πίεση του διαλύματος αναρρόφησης. Η έλλειψη υδραυλικής πίεση σημαίνει ότι η μόνη δύναμη ροής που πρέπει να ξεπεραστεί είναι τα λίγα bar πίεσης που δημιουργούνται από το φυσικό φράγμα της ίδιας της μεμβράνης.

Οι δυνατότητες για το διάλυμα-draw είναι πολλές-για λύσεις αφαλάτωσης νερού διοξειδίου του θείου, θειικό αργίλιο, γλυκόζη, νιτρικό κάλιο, μίγματα γλυκόζης και φρουκτόζης, μίγματα αμμωνίας (NH₃) και διοξειδίου του άνθρακα των αερίων (CO₂) έχουν προταθεί ως υποψήφια draw- διαλύματα. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια όπως magnetoferritin (~ 12 nm σε διάμετρο) έχουν επίσης εξεταστεί. Ωστόσο, πολλές λύσεις προσθέτουν μία επίγευση ή μια οσμή που απαιτεί μετα-κατεργασία. Η ζάχαρη (γλυκόζη και φρουκτόζη κατά κύριο λόγο), υπήρξε μια δημοφιλής λύση διαλύματος λόγω της ασήμαντης ανάγκης για εκτεταμένη μετά-επεξεργασία του αφαλατωμένου νερού.

Η κύρια απαίτηση ενέργειας στην FO είναι για τη θεραπεία του διαλύματος ισοστάθμισης. Για διαλύματα ισοστάθμισης NH₃ και CO₂, τα οποία αμφότερα είναι διαλυτά στο νερό, θερμική ενέργεια χαμηλής ποιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μειώσει τη διαλυτότητα και την ενέργεια που απαιτείται για να εξατμισθεί το NH₃ και το CO₂ προς απομάκρυνση ως αέριο και επαναχρησιμοποίηση ανάντη. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια, όπως magnetoferritin εύκολα φιλτράρονται από τα μαγνητικά φίλτρα, όπως αναπτύχθηκε από τη βιομηχανική επεξεργασία μετάλλων.

Ένα σημαντικό εμπόδιο στην τεχνολογία αυτή ήταν η ανάπτυξη μιας κατάλληλης μεμβράνης. Ιδανικά, οι FO μεμβράνες θα πρέπει να επιτρέπουν μια υψηλή ροή του νερού, ενώ θα διατηρούν ένα υψηλό ποσοστό απόρριψης διαλυμένων στερεών, να επιδεικνύουν

συμβατότητα τόσο με το τροφοδοτικό ύδωρ και το διάλυμα έλξεως, και να χειρίζονται τις μηχανικές καταπονήσεις που επιβάλλονται από τις οσμωτικές πιέσεις που σημειώθηκαν κατά τη διαδικασία αφαλάτωσης.

Επί του παρόντος διαθέσιμες εμπορικές μεμβράνες όπως μεμβράνες τριοξικής κυτταρίνης δεν είναι συμβατές με πολλά από τα προτιμώμενα διαλύματα κλήρωσης. Λόγω της χαμηλής πίεσης που απαιτείται κατά μήκος της μεμβράνης για την επεξεργασία οπτικών ινών, εύθραυστες μεμβράνες κατασκευάζονται από ακουαπορίνες, οι οποίες είναι τέλεια nano-κανάλια της φύσης και επιτρέπουν μόνο το νερό να ρέει μέσα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για FO. Άλλα υλικά μεμβράνης, όπως οξική κυτταρίνη, πολυβενζιμιδαζόλη, και αρωματικά πολυαμίδια έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για FO καθαρισμούς.

Άλλες προκλήσεις στην τεχνολογία οπτικών ινών υπερβαίνουν τις συνδεδεμένες επιπτώσεις της εσωτερικής πόλωσης συγκέντρωσης (ICP) και ακαθαρσιών. Η εσωτερική πόλωση συγκέντρωσης εμφανίζεται ως ένα προϊόν διαπέρασης που αραιώνει την ισχύ του διαλύματος κλήρωσης στο στρώμα υποστηρίξεως της μεμβράνης. Αυτό είναι ιδιαίτερα επιζήμιο για FO μεμβράνες επειδή η οσμωτική πίεση είναι η κινητήρια δύναμη για τη ροή μέσω της μεμβράνης.

Μία μέθοδος για την καταπολέμηση της ICP είναι η ανάπτυξη της μεμβράνης FO χωρίς ένα στρώμα υποστήριξης υφάσματος, αλλά, αντίθετα, χρησιμοποιώντας ένα υποστηρικτικό πλέγμα ενσωματώνεται με το εκλεκτικό στρώμα πολυμερούς. Αυτή η λύση έχει αποδειχθεί ότι μειώνει την ICP, αλλά δεν εξαλείφει τις επιπτώσεις συνολικά. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της FO είναι ότι πολλές από τις μεμβράνες FO που χρησιμοποιούνται για διεργασίες αφαλάτωσης είναι συμβατές με χλωρίωση. Έτσι, απαιτείται λιγότερη συντήρηση και βιο-ρύπανση. Υπάρχει η δυνατότητα με FO μεμβράνες να παραχθεί μεγαλύτερη ποσότητα νερού προϊόντος από το τροφοδοτικό ύδωρ, εάν μπορεί να προληφθεί απολέπιση και καθίζηση. Εάν το ποσοστό αυτό είναι αρκετά υψηλό, το αλάτι θα μπορούσε να αφηθεί να καταβυθιστεί, μειώνοντας έτσι την ποσότητα των αποβλήτων που παράγονται.

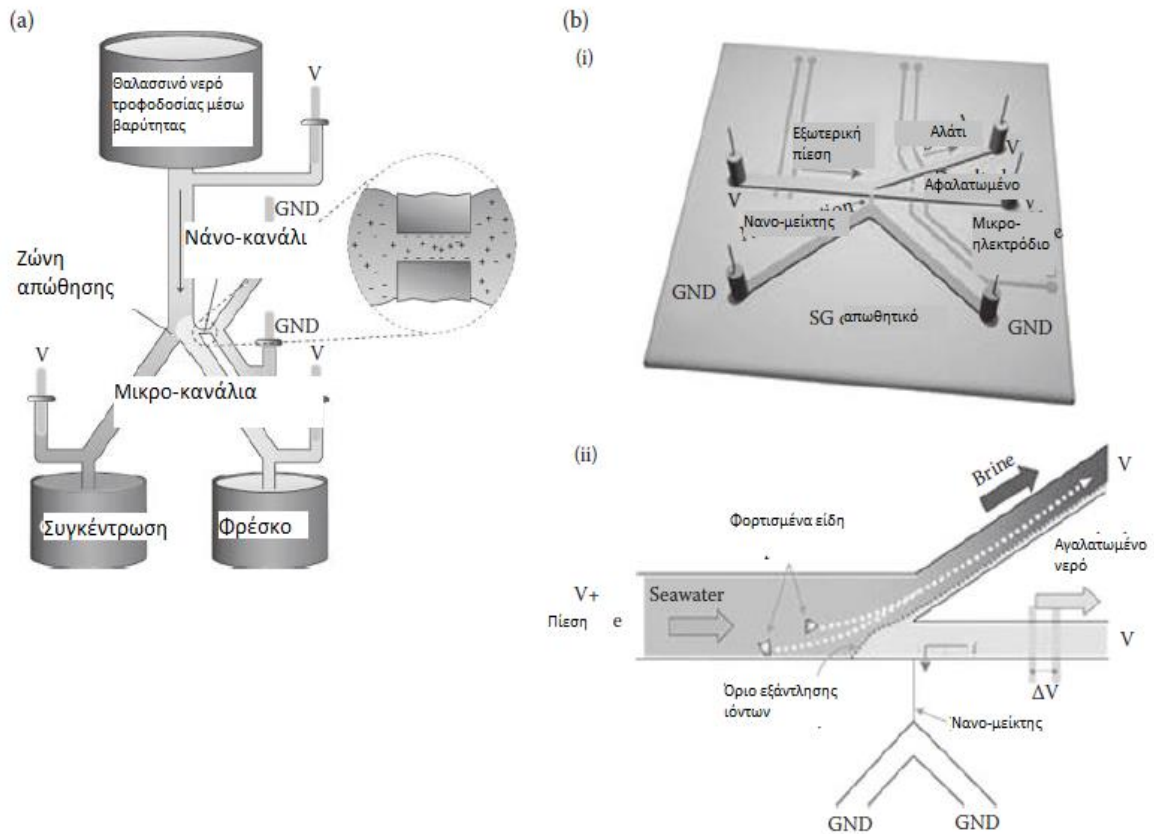
Η τεχνολογία μεμβράνης FO έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη καθαρισμού του νερού για ύδρευση έκτακτης ανάγκης σε περίπτωση διακοπής παροχής νερού ή φυσικών καταστροφών. Οι Τεχνολογικές υδάτινες καινοτομίες LLC (HTI, Scottsdale, AZ) παράγουν εμπορικά σακουλάκια έκτακτης ανάγκης που παράγουν ένα καθαρό ενεργειακό ποτό από κάθε διαθέσιμη πηγή νερού. Επιπλέον, η πρώτη εμπορική μονάδα αφαλάτωσης FO τέθηκε σε λειτουργία το 2010 στην Αλ Khaluf, Ομάν.

Ο σχεδιασμός ωθεί ένα κύτταρο FO να αντλήσει καθαρό νερό από το νερό τροφοδοσίας και, στη συνέχεια, αντιμετωπίζει το παραγόμενο διάλυμα με μια διαδικασία RO για την παραγωγή του τελικού προϊόντος νερού. Τα κύτταρα FO/RO έχουν τέτοιο μέγεθος έτσι ώστε τα απόβλητα από το σύστημα RO να ανακυκλώνονται πίσω ως λύση κλήρωσης για το σύστημα οπτικών ινών, μειώνοντας έτσι τα απόβλητα και τις χημικές ουσίες που απαιτούνται για την επεξεργασία, η οποία είναι μια κοινή πρακτική σε FO ρυθμίσεις με την τελική επεξεργασία της μεμβράνης βήμα για το τελικό προϊόν νερό.

6.3.2. Microfluidic και Nanofluidic Συγκέντρωση Πόλωσης για αφαλάτωση

Η συγκέντρωση πόλωσης στα περισσότερα συστήματα αφαλάτωσης νερού θεωρείται ότι είναι ένας όρος απώλειας, και έχουν χρησιμοποιηθεί τεράστιοι πόροι και προσπάθεια για την καλύτερη κατανόηση και την ελάττωση των επιπτώσεων της πόλωσης. Πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι οι ανισορροπίες που δημιουργήθηκαν από (περιοχές εμπλουτισμού και εξάντλησης) συγκέντρωση πόλωσης μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλο χρονικό διάστημα,

όταν ενεργοποιείται σε ένα νανοδιάυλο που συνδέει δύο μικροδιάλους . Με βάση το γεγονός αυτό, οι ερευνητές απέδειξαν την ικανότητα για την αφαλάτωση του νερού, χρησιμοποιώντας μια εγκατάσταση όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.11, αξιοποιώντας έτσι πόλωση για διαχωρισμούς. Ωστόσο, για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό και την προκατεργασία που χρειαζόταν για την απομάκρυνση των ιόντων Ca^{2+} και τη φυσική διήθηση για την εξάλειψη της καθίζησης και των μεγάλων θραυσμάτων.



Σχήμα 6.11: α) Μικρής κλίμακας εγκατάσταση για αφαλάτωση πόλωσης συγκέντρωσης. β) Σχηματικό πρωτότυπο μικροκανάλι-νανοδιάυλος δοκιμασμένο για την αφαλάτωση νερού με τη χρήση πόλωσης συγκέντρωσης.

Το σύστημα μεμβράνης που ελέγχθηκε λιγότερο, οφείλεται κυρίως σε ηλεκτροκινητικές ροές και πέτυχε απόρριψη δείκτη άλατος κατά 99%. Εκτός από την επίτευξη αφαλάτωσης θαλασσινού νερού, το σύστημα αυτό φαίνεται να απομακρύνει τα περισσότερα στερεά σωματίδια, μικροοργανισμούς, και βιομόρια λόγω της φορτισμένης φύσης τους. Η κατανάλωση ενέργειας του συστήματος αυτού για την πραγματική διαδικασία διαχωρισμού είναι μέτρια, λόγω της παραμόρφωσης των ιόντων και όχι λόγω φυσικής μετατόπισης κατά μήκος μιας μεμβράνης και της χαμηλής αντίστασης ροής μικροδιαύλων και την κατανάλωση ενέργειας περίπου 5 Wh/l για ρυθμούς ροής 0,25 ml/λεπτό. Αν και σημαντικές προκλήσεις βρίσκονται μπροστά μας για την κλιμάκωση του συστήματος χρησιμοποιώντας την τεχνική πόλωσης συγκέντρωσης, ο μαζικός παραλληλισμός της συσκευής απόδειξης της ιδέας εκτιμάται ότι θα παραδώσει περίπου 180 - 288 ml/min για ένα σύστημα μικρής κλίμακας.

6.3.3. Σύνθετες Μεμβράνες

Πρόσφατα, έχουν αναπτυχθεί πολλές νέες κατηγορίες μεμβρανών με λειτουργικά συστατικά νανοκλίμακας ή αυτές που εμπνέονται από τα βιολογικά συστήματα όπως συζητήθηκε προηγουμένως. Ένα είδος αυτών των προηγμένων μεμβρανών είναι οι ανθεκτικές μεμβράνες στη ρύπανση με ενσωματωμένες πολυμερείς βούρτσες και νανοδομές που επιτρέπουν στην ίδια μεμβράνη να έχει τόσο υδρόφιλες και όσο και υδρόφοβες περιοχές που μετριάζουν ρύπανση. Ένα δεύτερο είδος προηγμένης μεμβράνης, που αποτελείται από κατακόρυφους ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), παρουσιάζει υπερ-υψηλή ροή για τη μεταφορά νερού.

Οι μετρούμενες ροές βρέθηκαν να είναι υψηλότερες κατά τρεις τάξεις μεγέθους από εκείνες που προβλέπονται από τη συμβατική θεωρία ροής Hagen-Poiseuille. Αυτές οι ευθυγραμμισμένες μεμβράνες CNT φάνηκε να έχουν μέση διάμετρο σωλήνα 1.6 nm και υπερλεία, υδρόφοβα τοιχώματα που δεν ακολουθούν τη βασική κατάσταση «μη ολίσθησης», επιτρέποντας έτσι σε υγρά που ολισθαίνουν κατά μήκος του τοίχου σε μια ουσιαστικά χωρίς τριβές διαμόρφωση που επιτρέπει υψηλή ροή μέσω των CNTs. Ταχύτητες του νερού στο 1 bar που κυμαίνονται 9.5 έως 43.9 cm/s αναφέρθηκαν, υπερβαίνοντας σημαντικά τις αναμενόμενες ταχύτητες που κυμαίνονται 0.00015 έως 0.00057 cm/s.

Ενώ το νερό ρέει σχεδόν αβίαστα μέσω των ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων, το κόστος της ενέργειας που δαπανάται στα μόρια του νερού που εισέρχονται στην CNTs, καθώς και στην τροποποίηση των εκβολών των CNTs για την απόρριψη μικρών ιόντων αλατιού, τα οποία αυξάνουν την ενέργεια που χρειάζεται. Η τελική χρήση ενέργειας για αυτές τις μεμβράνες είναι ακόμα να προσδιοριστούν για συμπυκνωμένα διαλύματα άλατος με ένα υψηλό δυναμικό απόρριψης.

Ένας άλλος τύπος μεμβράνης χρησιμοποιώντας CNTs είναι μια σύνθετη μεμβράνη CNT, η οποία έχει μια δομή παρόμοια με τις παραδοσιακές πολυμερικές μεμβράνες, αλλά CNTs αναμιγνύονται σε ένα άνω στρώμα όπως πολυαμίδιο. Αυτές οι σύνθετες μεμβράνες έχουν δείξει περίπου μια αύξηση ροής $1.5 \times$ σε σχέση με τις παραδοσιακές μεμβράνες RO και η κατασκευή τους είναι σχετικά απλή. Επιπλέον, η λειτουργοποίηση των CNTs προβλέπεται να βελτιώσει την απόρριψη άλατος και αν και αυτό λειτουργικοποιηθεί, αναμένεται να μειώσει τη ροή του νερού πάνω από μη ενεργοποιημένο CNTs και μπορεί επίσης να επιτρέψει τη χρήση του μεγαλύτερης διαμέτρου CNTs.

Η λειτουργοποίηση των CNTs έχει αποδειχθεί από χημική, βιολογική, και «ενεργό» λειτουργοποίηση. Χημικές λειτουργίες όπως αλκάνια βραχείας αλυσίδας, αλκάνια μακράς αλυσίδας, μακριά πολυπεπίδια, και έντονα φορτισμένη βαφή όλα έχουν διερευνηθεί ως θυρωροί για να επιτρέπεται ο επιλεκτικός έλεγχος σε μεταφορά ιόντων καθώς τα ιόντα αλατιού πλησιάζουν την είσοδο της CNT. Για CNTs 7-nm, πολυπεπίδια λειτουργοποίησης έδωσαν αναλογία διαπέρασης των «μικρών βαφών» για «μεγάλες βαφές» τάξεως 3.6, ενώ η αναλογία στο χύμα διάλυμα ήταν 1.6. Οι δραστηκοί φύλακες έχουν αποδειχθεί με μακρά μόρια χρωστικής Quadra-φορτίο που μπορεί να ελέγχεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Ένας τρίτος τύπος της μεμβράνης έχει επίσης κατασκευαστεί με CNTs, τα οποία στρώματα CNTs στις υπάρχουσες μεμβράνες χαμηλής πίεσης χρησιμοποιούνται για την άμβλυνση της ρύπανσης στην επιφάνεια της μεμβράνης. Μεμβράνες χαμηλής πίεσης επιστρώθηκαν με 50-80 nm CNTs και έχουν την καλύτερη απόδοση, μειώνοντας την ρύπανση έναρξης σχεδόν τρεις φορές εκείνης της μη επεξεργασμένης μεμβράνης, επιτρέποντας λιγότερη ανάδρομη άντληση, χημικό καθαρισμό, ή και τα δύο κατά τη λειτουργία της μεμβράνης. Ωστόσο, θα χρειαστεί περαιτέρω διερεύνηση της CNT πρόσφυσης, καθώς μερικά από τα CNTs αφαιρέθηκαν κατά τη διάρκεια του κύκλου επαναπλύσεως.

Αν και οι πολυμερικές μεμβράνες είναι σήμερα οι πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες μεμβράνες μεγάλης κλίμακας, μια μυριάδα νέων υλικών που αναπτύσσονται για την ταχεία

διαπέραση, συμπεριλαμβανομένου του γραφενίου, του οξειδίου γραφενίου, των ζεόλιθων, και τους νανοσωλήνες νιτρίδιου του βορίου. Αυτές οι νέες μεμβράνες χωρίζουν από το μοριακό κοσκίνισμα, αντί του διαλύματος / διάχυσης που χρησιμοποιούν οι (καινοτόμες) state-of-the-art εμπορικές πολυμερικές μεμβρανών.

Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής έδειξαν ότι οι μεμβράνες νανοπορώδους γραφενίου εμβαδού 1 cm^2 θα μπορούσαν θεωρητικά να παραδώσουν μία ροή νερού 6.7 l/ημέρα σε ατμοσφαιρική πίεση με 99% απόρριψη άλατος σε σύγκριση με τις τρέχουσες πολυμερικές μεμβράνες του 1 cm^2 που παρέχουν μεταξύ 0.001 και 0.055 l/ημέρα σε ατμοσφαιρική πίεση και παρόμοιες απορρίψεις άλατος. Ωστόσο, η ανάπτυξη των άρτιων διαδικασιών παραγωγής εξακολουθεί να παρουσιάζει προκλήσεις, αν και έχουν 30-ιντσα φύλλα έχουν κατασκευαστεί πρόσφατα.

Οι ερευνητές έχουν αναπτύξει μεμβράνες οξειδίου γραφενίου με πάχος που κυμαίνεται από 0.1 έως 10 μm , περίπου 1 cm^2 εσωτερικό εμβαδόν, και τόσο χαμηλή όσο 4 \AA στο μέγεθος του πόρου. Αυτές οι μεμβράνες έχουν δείξει αμελητέα διαφορά μεταξύ εξάτμισης του νερού χωρίς μεμβράνη και διαπέραση διαμέσου της μεμβράνης για πάχη υπομικρού. Για το πάχος 10 μm , η διαπέραση διαμέσου της μεμβράνης ήταν δυο φορές πιο αργή από ό, τι η απρόσκοπτη εξάτμιση. Τα αποτελέσματα της χημικής οξειδωσης και η επεξεργασία της μεμβράνης όπως είναι η ανόπτηση για η διαπέραση του νερού είναι ακόμα υπό έρευνα. Ωστόσο, η ροή ολίσθησης προτείνεται ως μηχανισμός μεταφοράς μέσω αυτών των μεμβρανών παρόμοια με ροή μέσω των CNTs.

Η μοριακή δυναμική μοντελοποίηση έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για να προτείνει ότι οι νανοσωλήνες νιτρίδιου του βορίου εντάσσονται στο πλαίσιο μεμβράνης νιτρίδιου του πυριτίου και θα είναι ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό υλικό για την αφαλάτωση νερού, απορρίπτοντας δύο κατιόντα και ανιόντα, ενώ επιτρέπει τη ροή του νερού σε ποσοστό $01.06 - 10.07 \text{ μόρια /ns}$. Επιπλέον, αυτό το μοντέλο προέβλεψε ότι η απόρριψη θα συμβεί ακόμα και κάτω από υψηλή συγκέντρωση (έως 1 M) και υψηλές πιέσεις (περίπου 612 MPa). Μια άλλη προσομοίωση με νιτρίδιο του βορίου σε νανοσωλήνες διαμέτρου από 0.83 nm έδωσε μια σειρά από $\sim 12-50 \text{ μόρια / ns}$ για ένα εύρος πίεσης $100-500 \text{ MPa}$ με πλήρη απόρριψη άλατος. Αν και πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή νιτρίδιου του βορίου, η ανάπτυξη μιας μεθόδου παρασκευής υψηλής καθαρότητας με διαμέτρους της τάξης των ατόμων που διερευνήθηκε από μοριακή δυναμική έχει αποδειχθεί υποσχόμενη.

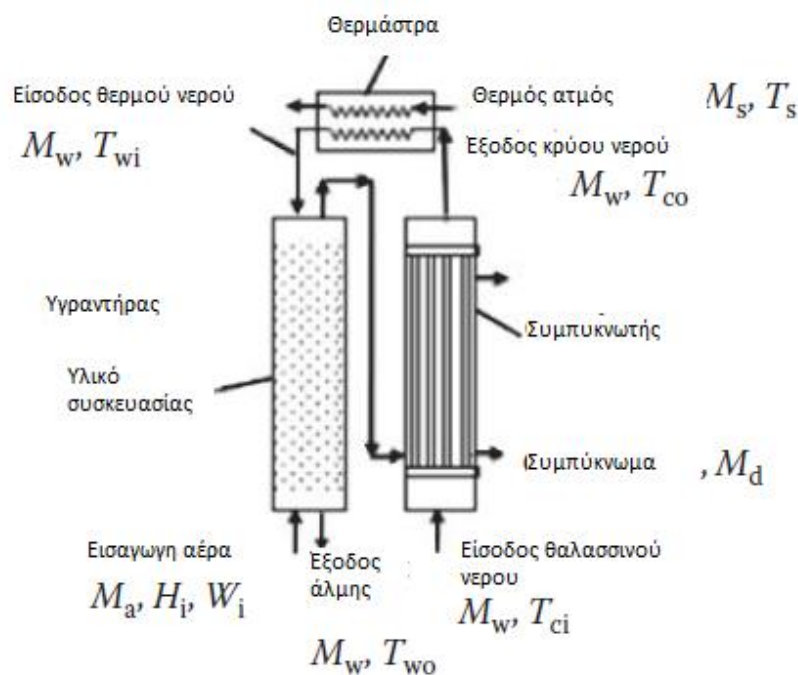
Οι μεμβράνες ζεόλιθου έχουν επίσης αναπτυχθεί μετά από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής οι οποίες πρότειναν την προοπτική αφαλάτωσής τους. Αυτές οι μεμβράνες για την αφαλάτωση του νερού περιλαμβάνουν μια μικροδομή αργίλιοπυριτικών ορυκτών με μεγέθη πόρου που κυμαίνεται από 3 έως 8 \AA . Αυτές οι μεμβράνες έχουν δείχθει ότι απορρίπτουν 98.6% του άλατος με 3.5 MPa εφαρμοζόμενη πίεση και 0.1 M διάλυμα NaCl τροφοδοσίας. Ωστόσο, η απόρριψη πέφτει στο $\sim 90\%$, καθώς η συγκέντρωση του NaCl αυξάνεται σε 0.3 M . Μια άλλη πρόκληση για τεχνολογία μεμβρανών ζεόλιθου είναι ότι το αλάτι μπορεί να ταξιδέψει μέσα από τις κρυσταλλικά ελαττώματα εντός της δομής του ζεόλιθου, έτσι περαιτέρω ανάπτυξη πρέπει να γίνει για ζεόλιθο-μεμβράνες χωρίς ελαττώματα. Σημαντική πρόοδος έχει γίνει προς αυτή την κατεύθυνση με την ανάπτυξη μιας ταχείας θερμικής επεξεργασίας (RTP) που προστίθεται στην κατασκευή της μεμβράνης. Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και βαφή δοκιμής έδειξε σημαντική μείωση στο μέγεθος ορίου του κόκκου ή ευελξίας, ενώ παρατηρήθηκε ότι RTP αυξημένος συντελεστής διαχωρισμού στο 28 πάνω από 3 για συμβατική επεξεργασία μεμβρανών για τον διαχωρισμό του π-ζυλολίου προς ο-ζυλόλιο.

Η φόρτωση του ζεόλιθου στα εμπορικά λεπτά σύνθετα φιλμ και στις RO μεμβράνες είναι επίσης υπό έρευνα, στοιχείο που δείχνει την αύξηση της ροής για την αύξηση της φόρτωσης ζεόλιθου, αλλά δεν έχουν ακόμη φθάσει στην ροή που βρίσκεται σε προχωρημένες εμπορικές μεμβράνες RO. Η μοριακή δυναμική έχει επίσης προτείνει έναν άλλο τύπο

μεμβράνης που επιδεικνύουν επαγόμενη ηλεκτρο-ώσμωση ή εσωτερική ανακυκλοφορία μεταξύ ετερογενώς φορτισμένων πόρων, οι οποίοι μπορούν να θεωρηθούν ένα απλοϊκό μοντέλο των πανταχού ετερογενών δομών που βρίσκονται στη φύση, με δομή παρόμοια των ακουαπορινών. Οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι η ταχύτητα του νερού μεταξύ 0.0711 και 0.842 m / s μπορεί να επιτευχθεί εάν επιτευχθεί αυτό το είδος της ετερογενούς διάρθρωσης.

6.3.4. Ύγρανση-Αφύγρανση Αφαλάτωσης

Οι διεργασίες ύγρανσης-αφύγρανσης (HDH) βασίζονται σε απόσταξη για να επιτευχθεί αφαλάτωση. Απλή τεχνολογία απαιτείται λόγω της ικανότητάς της να λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση, γενικά, οι μονάδες HDH απαιτούν δύο εναλλάκτες, έναν εξατμιστή για να υγραίνει τον αέρα και ένα συμπυκνωτή για τη συλλογή του γλυκού νερού που δημιουργείται, όπως φαίνεται στο βασικό σχηματικό σύστημα στο Σχήμα 6.12. Η διαδικασία αρχίζει επιτρέποντας στον ξηρό αέρα να απορροφήσει ατμό από θερμαινόμενο νερό τροφοδοσίας σε ένα θάλαμο, μεταφέροντας τον υγρό αέρα σε άλλο θάλαμο όπου έρχεται σε επαφή με μια ψυχρή επιφάνεια, επιτρέποντας έτσι τη συλλογή του γλυκού νερού.



Σχήμα 6.12: Σχηματική απεικόνιση συμβατικής HDH διεργασίας.

Η κατανάλωση ενέργειας σε ένα τέτοιο σύστημα απαιτείται από την πηγή θερμότητας, καθώς και τις αντλίες και τους φυσητήρες για μετακίνηση του νερού και ατμού. Τα ποσοστά ανάκτησης για τα συστήματα αυτά κυμαίνονται από 5% έως 20%, και οι πηγές θερμότητας, όπως η ηλιακή ή οι γεωθερμικές προμήθειες είναι κοινές επιλογές, ιδίως δεδομένου ότι τα ποσοστά της παραγωγής γλυκού νερού είναι κατάλληλα για τις απαιτήσεις των λίγων κυβικών μέτρων ανά ημέρα. Οι διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ 2°C και 5°C που απαιτούνται, απαιτούν την κατανάλωση θερμότητας από περίπου 20.9 kJ / m³.

Ερευνητές απέδειξαν επίσης την ανάπτυξη ενός μικροδιαύλου συνθετικού δέντρου που μπορεί να οδηγήσει την κίνηση του νερού σε αρνητικές πιέσεις. Επιπλέον, αυτή η συνθετική δομή δέντρου έχει δειχθεί να αναρροφά υγρό από υποκορεσμένο ατμό, όχι σε αντίθεση με την διαδικασία της RO απορρίψεως άλατος και επιτρέποντας στο νερό να περάσει μέσα από τη μεμβράνη. Κατά συνέπεια, το σύστημα ενεργεί σαν μία τάση που βασίζεται σε αντλία που θα μπορούσε να αναπτυχθεί για να εξάγει ή να καθαρίζει το νερό από ακόρεστα εδάφη.

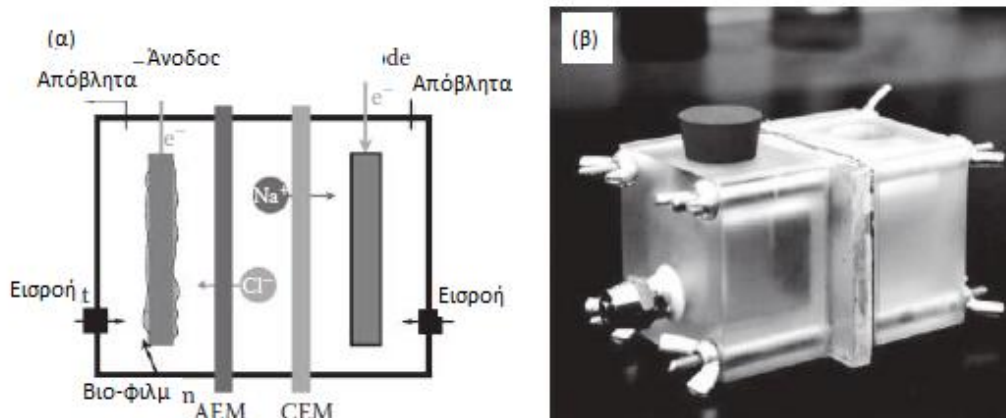
6.3.5. Μικροβιακά Κύτταρα Αφαλάτωσης

Οι μικροβιακές κυψέλες καυσίμου μετατρέπουν τα βιο-απόβλητα σε ηλεκτρική ενέργεια μέσω μικροβιακής δραστηριότητας με τη δημιουργία διαθέσιμων ηλεκτρονίων για συγκομιδή σε ένα εξωτερικό κύκλωμα φορτίου. Σε μια καινοτόμο προσέγγιση, ένα σύστημα τριών-κυττάρων μετατράπηκε σε ένα σύστημα αφαλάτωσης νερού. Σε μια μελέτη απόδειξη της έννοιας, δείχθηκε ότι ο σχεδιασμός των τριών κυττάρων με μια μεμβράνη ενσωματωμένης ανταλλαγής ανιόντων (AEM) και της μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων (CEM) θα μπορούσε να δημιουργήσει μια μικρή ποσότητα δυναμικού (συνήθως λιγότερο από 1 V) και την αφαλάτωση του νερού.

Τα βακτήρια αναπτύσσονται στην ανοδική πλευρά και η απαλλαγή πρωτονίων γίνεται μέσα στο νερό. Ωστόσο, τα πρωτόνια δεν μπορούν να περάσουν μέσα από την AEM, έτσι τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα από τη ροή του νερού μέσα από το αλατούχο AEM εξισορροπούν τα θετικά φορτία που παράγονται. Μια παρόμοια διεργασία λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, με εξαίρεση τα πρωτόνια που καταναλώνονται, απαιτώντας θετικώς φορτισμένα ιόντα από το αλμυρό νερό να διασχίσει το CEM για να διορθώσει την ανισορροπία φορτίου.

Δοκιμές αυτού του συστήματος έχουν διεξαχθεί με διαλύματα NaCl σε συγκεντρώσεις 5, 20, και 35 g / l, η οποία είναι συνεπής με τις συγκεντρώσεις που φαίνεται από υφάλμυρο νερό στο θαλασσίνο νερό. Η ποσότητα του άλατος που απομακρύνθηκε από κάθε συγκέντρωση ήταν τουλάχιστον $88 \pm 2\%$ για την περίπτωση 5 g/l και έως $94 \pm 3\%$ για την περίπτωση 20 g/l. Σύγκριση των ηλεκτρονίων που συγκομίζονται και το NaCl που απομακρύνθηκε αποκάλυψε μια απόδοση μεταφοράς φορτίου σχεδόν 100% λόγω αμελητέων επιδράσεων της ηλεκτρόλυσης (λόγω του χαμηλού ρεύματος που παράγεται) και ασημαντη προς τα πίσω διάχυση των ιόντων από τους θαλάμους ηλεκτροδίων στο θάλαμο αφαλάτωσης.

Περαιτέρω εργασία με μικροβιακά κύτταρα αφαλάτωσης έχει προταθεί ως προεπεξεργασία για να μειώσει την αλατότητα πριν από τη θεραπεία RO. Προς το σκοπό αυτό, ένα μικροβιακό κύτταρο αφαλάτωσης χρησιμοποιήθηκε για να καταδείξει μείωση αλατότητας μεταξύ 43% και 63% για 5-20 g/l NaCl χρησιμοποιώντας ένα αναλύτη με 2 g/L οξική κυτταρίνη ενώ παράγουν μεταξύ 295 και 424 mW/m². Σε ένα άλλο κύτταρο που αναπτύχθηκε αφαλάτωση περισσότερο βελτιστοποιημένη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, που ονομάζεται επανακυκλοφορία μικροβιακών κυττάρων, η αλατότητα μειώθηκε κατά 20 g/l NaCl κατά 34%, με ανακυκλοφορία παρήγαγε μια πυκνότητα ισχύος 931 mW/m², ενώ χωρίς ανακυκλοφορία η αλατότητα μειώθηκε 39% με 698 mW/m².



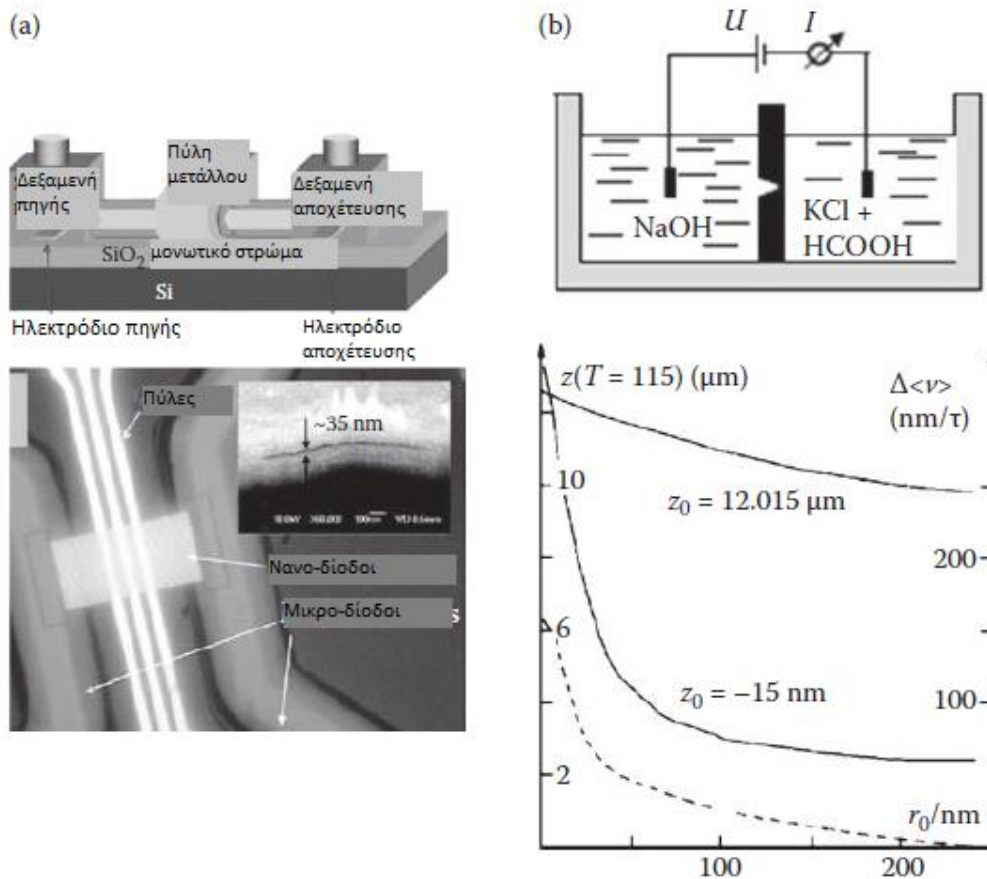
Σχήμα 6.13: α) Βασικό σχήμα που αντιπροσωπεύει ένα σχέδιο τριών θαλάμων για τη σύνδεση ενός μικροβιακού κυττάρου καυσίμου με ένα σύστημα αφαλάτωσης νερού. β) Μικροβιακό πρωτότυπο αφαλάτωσης κυττάρων.

6.3.6. Ασύμμετρα καθοδηγούμενες αντλίες ιόντων

Όπως και με τη νανοτεχνολογία, η βιολογία έχει παράσχει επίσης ενδείξεις για την ανάπτυξη προηγμένων συστημάτων αφαλάτωσης νερού, ακολουθώντας τις ιδέες της μεταφοράς ιόντων σε βιολογικά κανάλια ιόντων και αντλίες ιόντων. Η υπαρκτή απόδειξη για τη λειτουργία των συστημάτων αυτών ήταν γύρω στους ζωντανούς οργανισμούς για μεγάλο χρονικό διάστημα, την εφαρμογή των τεχνολογιών για πρακτικά συστήματα που συνέχισαν να είναι μια πρόκληση που οφείλεται σε διάφορα κενά στη μηχανική των συστημάτων αυτών, που προκύπτουν από την έλλειψη μηχανιστικής κατανόησης του πώς να χειραγωγήσουν τη μεταφορά ιόντων σε τεχνητά συστήματα.

Ωστόσο, ορισμένες πρόσφατες μελέτες είναι υποσχόμενες στην προώθηση της κατάστασης της γνώσης τόσο προς την επιστήμη και την τεχνολογία αυτών των βιο-εμπνευσμένων συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα, η μιμούμενη συμπεριφορά διαύλων ιόντων για τη μεταφορά και τον έλεγχο των ιόντων έχει προκαλέσει σημαντικό ενδιαφέρον που οδηγεί στην ανάπτυξη του ρευστού τρανζίστορ, και κωνικών νανοπόρων για αντλίες ιόντων για το ιόν καλίου (Σχήμα 6.14). Ένα πλεονέκτημα των βιο-εμπνευσμένων συστημάτων είναι ότι οι θεμελιώδεις διαδικασίες συμβαίνουν σε νανοκλίμακα και η μηχανική των συστημάτων αυτών θα μπορούσε να επιτρέψει την ταχεία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας ως βασικού τομέα για την έρευνα αφαλάτωσης νερού.

Επιπλέον, με τα περισσότερα βιολογικά συστήματα που λειτουργούν κοντά σε θερμοδυναμική ελάχιστη ενέργεια, όπως τα συστήματα που υπόσχονται την παράδοση των περισσότερων ενεργειακά αποδοτικών συστημάτων αφαλάτωσης νερού. Ωστόσο, σημαντικά ερωτήματα παραμένουν ανοιχτά και κατά πάσα πιθανότητα θα χρειαστούν εκτεταμένες έρευνες. Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αρχίζουν να απαντούν σε μερικές από αυτές τις ερωτήσεις και δείχνουν ότι για ηλεκτροκινητική ροή ενός ηλεκτρολυτικού νανο-φίλμ όπου υπάρχει μη-ομοιόμορφο φορτίο, η ροή του νερού και ιόντων μπορεί να ελέγχεται με χειρισμό ενός συνδυασμού αξονικού ηλεκτρικού πεδίου και της πυκνότητας φορτίου των επιθεμάτων. Αυτή η προσομοίωση δείχνει υπόσχεση για τον έλεγχο των ιόντων σε νανοκλίμακα έχει τη δυνατότητα να αναπτύξει συστήματα, όπως οι πρόσφατες προσομοιώσεις που χρησιμοποιούν κλίμακες μήκους σήμερα προσβάσιμες με τεχνολογίες κατασκευής.



Σχήμα 6.14: **α)** Σχηματική και SEM εικόνα που δείχνει την ανάπτυξη μιας συσκευής που χρησιμοποιείται ως ρευστό τρανζίστορ και επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό έλεγχο των ιόντων. **β)** Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού ενός κώνου νανοπόρων με ηλεκτροχημική χάραξη στο δυναμικό U με ρεύμα I που οδηγεί σε δεδομένα που δείχνουν άντληση των ιόντων καλίου κατά μία βαθμίδα συγκέντρωσης σαν συνάρτηση της διαμέτρου των πόρων από την στενή πλευρά του κώνου νανοπόρων

6.4.ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάστηκε μια σύγκριση μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως καθώς και η τρέχουσα κατάσταση της γνώσης των μεθόδων αφαλάτωσης νερού και οι ευκαιρίες για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη. Κατά τη διάρκεια του κεφαλαίου, το επίκεντρο ήταν η σχέση ενέργειας-νερού, δηλαδή, η κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή γλυκού νερού από το θαλασσινό νερό. Κατά συνέπεια, συζητήθηκαν πολλές καινοτόμες και αναδυόμενες τεχνολογίες, τονίζοντας τις συναρπαστικές ευκαιρίες για τη μελλοντική ανάπτυξη της αφαλάτωσης και τον καθαρισμό του νερού, αλλά και την ανάγκη για περαιτέρω κατανόηση είτε στη βασική επιστήμη ή την εφαρμοσμένη μηχανική συστημάτων για να κατασκευαστούν και να εφαρμοστούν αυτές οι τεχνολογίες κατά τρόπο ενεργειακά αποδοτικό. Ενώ η βιοτεχνολογία και η νανοτεχνολογία παρέχουν ενδιαφέρουσες ενδείξεις σχετικά με την ανάπτυξη νέων συστημάτων για τη μεταφορά ιόντων με εφαρμογές στην αφαλάτωση του νερού, πολλά επιστημονικά και τεχνολογικά θέματα παραμένουν ανοιχτά.

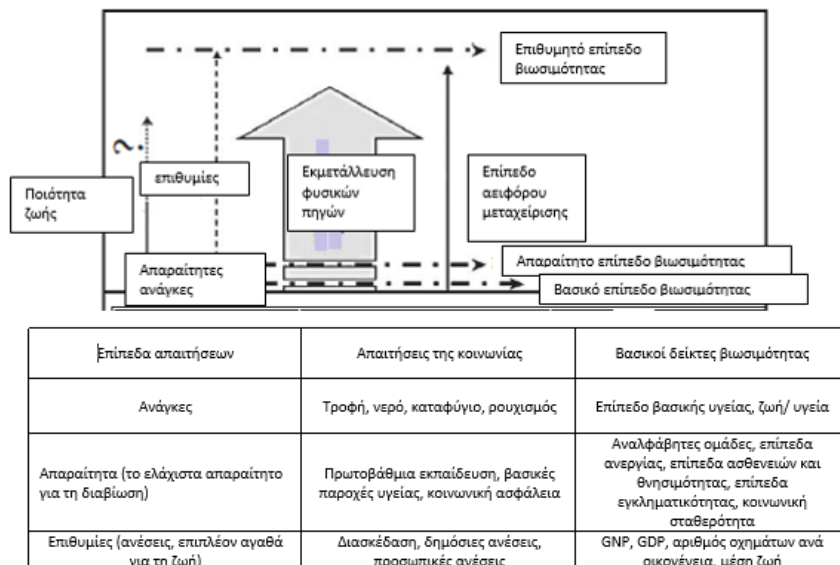
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΩΣΙΜΟ ΚΑΘΑΡΟ ΝΕΡΟ

Από τη στιγμή που ξυπνάμε το πρωί μέχρι την ώρα που κοιμόμαστε το βράδυ, ακόμη και κατά τη διάρκεια του ύπνου, χρησιμοποιούμε πολύ περισσότερα από ό, τι χρειαζόμαστε για επιβίωση. Όλα αυτό γίνονται στο όνομα της άνεσης. Αφήνοντας τη βρύση του νερού να τρέχει όταν πλένουμε τα δόντια μας, κάνοντας μεγάλα ντους σπαταλώντας νερό, και με νερό πιο ζεστό από ό, τι απαιτείται, είναι μερικά παραδείγματα απόλυτων και να αποτρέψιμων σπαταλών. Οι άνθρωποι ανάβουν τους ανεμιστήρες το χειμώνα ή τα κλιματιστικά το καλοκαίρι και χρησιμοποιούν παχιές κουβέρτες να ζεσταίνονται.

Όλες αυτές οι σπατάλες μπορούν να αποφευχθούν εντελώς αν τις δεχθούμε ως περιττές. Το πώς θα ελεγχθούν αυτά τα απόβλητα είναι περισσότερο ένα φιλοσοφικό θέμα. Ωστόσο, θα πρέπει να ελέγξουν αυτή την παρόρμηση να μην χρησιμοποιούν πολύ περισσότερα, είναι ένα θέμα πολύ πιο σημαντικό. Το κεφάλαιο αυτό αποσκοπεί στο να αντιμετωπίσει αυτό το ζήτημα για το πώς μπορεί να γίνει η ζωή βιώσιμη. Το κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθεί επίσης με το θέμα του τρόπου προσέγγισης του "Κλεισίματος του κύκλου" που είναι η απάντηση στην αιεφόρο διαβίωση και το αιεφόρο καθαρό νερό.

Η τροφή των ανθρώπων και του τρόπου ζωής τους εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα και την πρόσβαση στους πόρους. Ενώ η ανάγκη για πόρους ικανοποιείται μέσω της εκμετάλλευσης, και μερικές φορές με την καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος, στο πλαίσιο των ανθρώπων συνοδεύεται επίσης με την παραγωγή αποβλήτων και της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Αυτή η εκμετάλλευση των πόρων και η ρύπανση είναι κυρίως υπεύθυνες για την απειλή της βιωσιμότητας τόσο της σημερινής όσο και των μελλοντικών γενεών, διαταράσσοντας τη δυνατότητα της φύσης να διατηρήσει την διαθεσιμότητα των πόρων. Ως εκ τούτου, η ανεξέλεγκτη κατανάλωση πόρων απειλεί την ίδια την επιβίωσή μας και τη βιωσιμότητα.

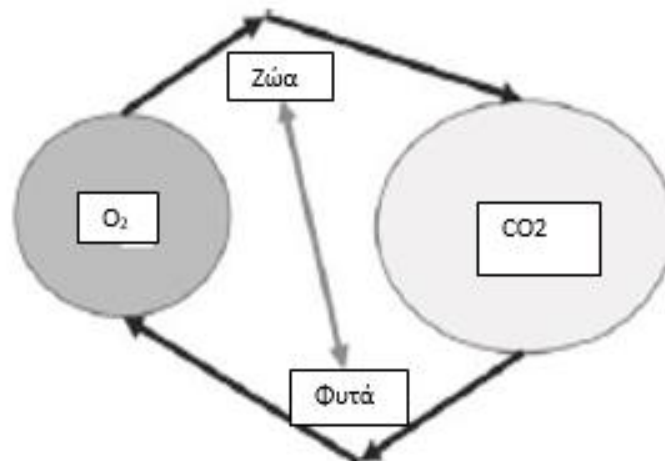
Οι πόροι που απαιτούνται για την πρόοδο μιας κοινότητας περιλαμβάνουν τις ανάγκες, τα απαραίτητα και τις επιθυμίες που επηρεάζουν τη βιωσιμότητα της κοινότητας σε διάφορους βαθμούς ή επίπεδα (Σχήμα 7.1). Το πρώτο επίπεδο, που είναι βασικό ή θεμελιώδες, καθορίζει την ίδια την επιβίωση και την υγιεινή διαβίωση της ζωής, και αποτελεί προϋπόθεση για άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες. Εάν οι προμήθειες σε αέρα και νερό τελειώσουν, η ζωή όπως την ξέρουμε θα πάψει να υπάρχει.



Σχήμα 7.1:Επίπεδαβιωσιμότητας.

Στην πραγματικότητα, ο κύκλος που στηρίζει αυτόν τον πλανήτη είναι η μετατροπή του οξυγόνου σε διοξείδιο του άνθρακα και το αντίστροφο. Αυτός ο κύκλος, που φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 7.2, κατασκευάζεται μάλλον από τα ζώα, τα οποία μετατρέπουν το οξυγόνο σε διοξείδιο του άνθρακα, και τα φυτά, τα οποία μετατρέπουν διοξείδιο του άνθρακα σε οξυγόνο, με τα ζώα και τα φυτά να συνδέονται μεταξύ τους. Αυτό το επίπεδο μπορεί να χαρακτηριστεί ως βασική βιωσιμότητα.

Το δεύτερο επίπεδο είναι απαραίτητο για να υποστηρίξει το σύγχρονο πολιτισμό και τον τρόπο ζωής του, όπου καθορίζει την πρωτοβάθμια εκπαίδευση, την απασχόληση, και την πρωτοβάθμια φροντίδα υγείας, την ικανότητα της κοινότητας να πληροί τις ελάχιστες προδιαγραφές της ζωής (ποιότητα ζωής). Παρόλο που δεν έχει γίνει πολλή συζήτηση σχετικά με τα θέματα της εκπαίδευσης, της υγείας, και της ατομικής ασφάλειας, γίνεται πολλή συζήτηση σχετικά με θέματα όπως η ιδιοκτησία ατομικών μέσων μεταφοράς (αυτοκίνητα), ή τηλεοράσεις, και τα παρόμοια. Αυτό το επίπεδο είναι διαφορετικό από το βασικό επίπεδο της βιωσιμότητας και μπορεί να χαρακτηριστεί ως απαραίτητη βιωσιμότητα. Το τρίτο επίπεδο αφορά τους πόρους που πρέπει να ικανοποιεί τα πολυτελή θέλω και τις επιθυμίες μιας κοινότητας. Αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν αντικείμενα, εξωτικά στολίδια, πλούσια ενδυμασία, όπως γούνες, κ.λπ.



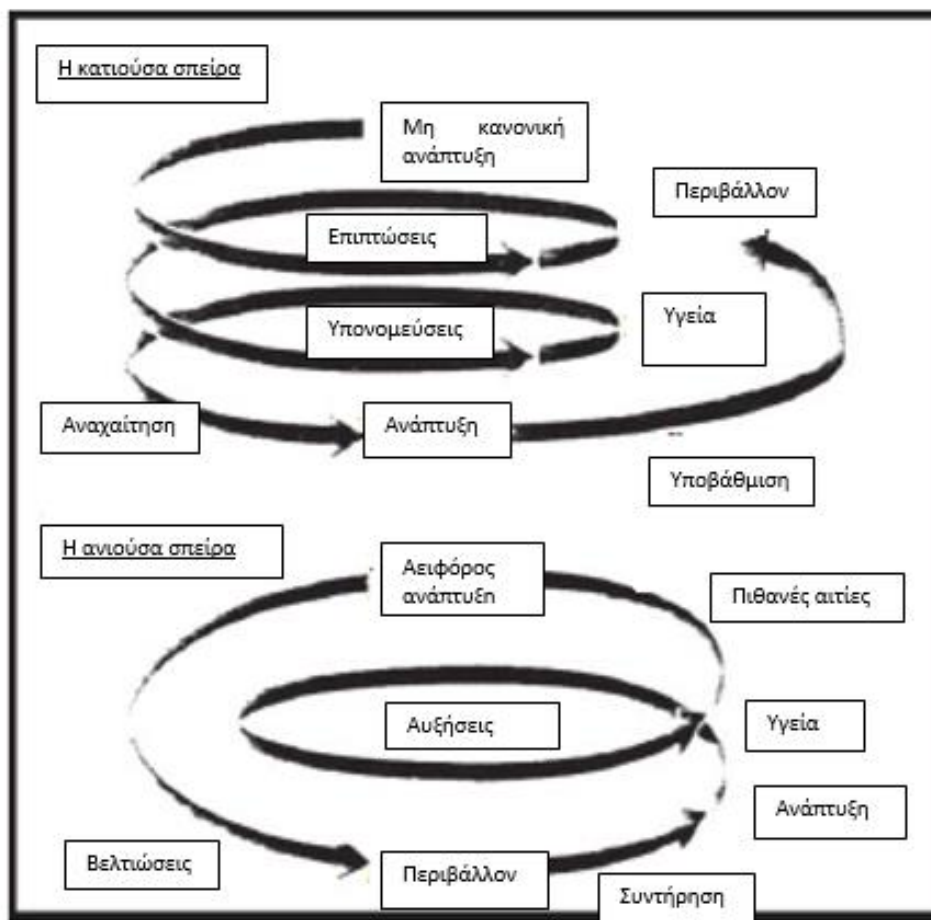
Σχήμα 7.2: Απλό κλείσιμο κύκλου (από την άποψη ότι όλα στον κόσμο κάνουν κύκλο).

Η σύγχρονη κοινωνία θα πρέπει να επιδιώξει να επιτύχει ένα υγιές περιβάλλον διαβίωσης που επιτρέπει την εκπλήρωση των κοινωνικών, οικονομικών, και κοινωνικών (συμπεριλαμβανομένων των πολιτικών) αναγκών, προσπαθώντας να επιτύχει μια ισορροπία μεταξύ των πόρων που χρειάζεται για την ανθρώπινη ανάπτυξη και την προστασία της περιβαλλοντικής ζωτικότητας. Η αειφόρος ανάπτυξη έχει επομένως ένα διπολικό στόχο, την επικέντρωση στη δίκαιη ανθρώπινη ανάπτυξη και δεύτερον την αντιμετώπιση του ζητήματος της διατήρησης, της προστασίας, και την διατήρηση της ζωτικότητας του περιβάλλοντος, έχοντας κατά νου τα συμφέροντα των μελλοντικών γενεών. Το Σχήμα 7.3 απεικονίζει μια σύγκριση μεταξύ της εξέλιξης που βασίζεται στην λαθεμένη ανάπτυξη και την αειφόρο ανάπτυξη, με την χρήση δύο σπείρων, που ανεβαίνουν και κατεβαίνουν, αντίστοιχα.

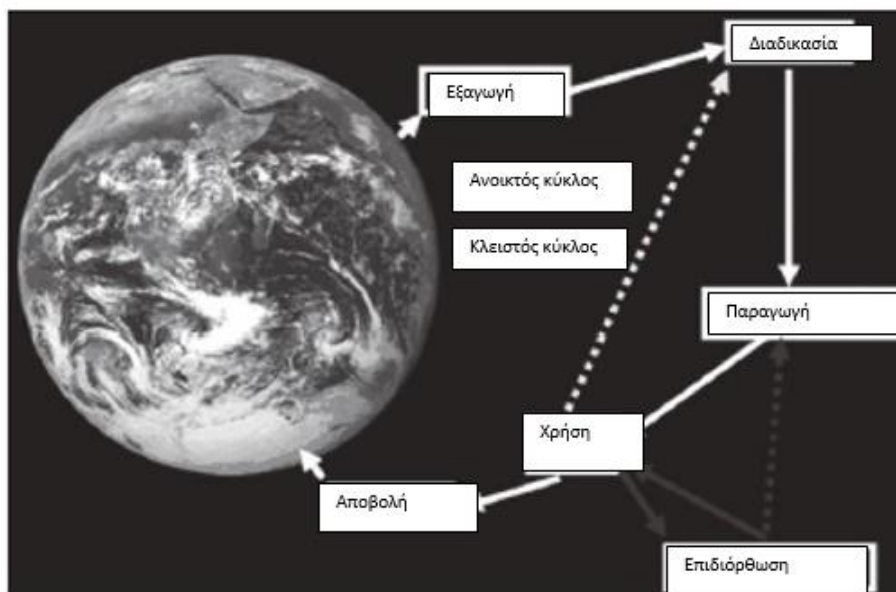
Οι πόροι που απαιτούνται για να εκπληρωθούν οι πολυτέλειες μιας κοινότητας είναι πολύ περισσότεροι από ό, τι οι πόρους που απαιτούνται για την εκπλήρωση των βασικών αναγκών, όπως λέει και το γνωστό απόσπασμα του Μαχάτμα Γκάντι «Η Γη μπορεί να παρέχει για τις ανάγκες του καθενός, αλλά όχι για την απληστία του καθενός». Πρέπει επίσης να γίνει διάκριση μεταξύ πολυτελούς διαβίωσης και πολιτιστικής ανάπτυξης. Πολιτιστική ανάπτυξη σημαίνει την ύπαρξη θετικής κοινωνικής ανάπτυξης, όταν η κοινότητα έχει το

χρόνο πέρα από αυτό που απαιτείται για τη βασική επιβίωση, όταν ο χρόνος που αφιερώνεται προς την τέχνη, την αρχιτεκτονική, τη λογοτεχνία, τη μουσική, και άλλες δραστηριότητες που αφορά τη βελτίωση και την τελειοποίηση του ανθρώπινου πνεύματος και των δεξιοτήτων. Μια πολυτελής ζωή, από την άλλη πλευρά, δεν χρειάζεται να είναι βιώσιμη, καθώς αυτό δεν σημαίνει οπωσδήποτε τη θετική κοινωνική ανάπτυξη. Έγκλημα φάρμακα, και βία είναι ενδείξεις μιας κοινωνία της αφθονίας που λειτουργεί λάθος.

Όπως και στη βασική βιωσιμότητα, η σύνδεση μεταξύ των φυτών και των ζώων είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της ζωής στον πλανήτη (βλέπε Σχήμα 7.2). Αν κοιτάξει κανείς αυτή την αλληλεξάρτηση, μπορεί να δει καθαρά ότι τα πάντα σε αυτόν τον πλανήτη είναι αλληλένδετα και τα πάντα είναι ένας κύκλος. Δεν υπάρχει τίποτα που να μην είναι μέρος μιας κυκλικής διαδικασίας και τίποτα που να είναι εντελώς ανεξάρτητο. Το μόνο πράγμα που θα πρέπει να δούμε είναι ο χρόνος ενός κύκλου, από τους κύκλους που διαρκούν όσο 10-22 s, για ένα μοζόνιο (σωματίδιο του Θεού), στους κύκλους που διαρκούν όσο 1018 s, όπου ο χρόνος λαμβάνονται από το «bigbang» με την «μεγάλη κατάρρευση». Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.4, οι πόροι της φύσης αποτελούν μέρος ενός κύκλου που έχει δαπανηθεί και αναπληρώνονται πάνω σε ποικίλες χρονικές κλίμακες. Οι πετρελαϊκοί πόροι χρειάζονται χιλιετίες για να αναπληρωθούν, ενώ το οξυγόνο στον αέρα αναπληρώνεται μέσα σε λίγες ώρες (με άφθονα δέντρα).



Σχήμα 7.3 Σύγκριση μεταξύ μη κανονικής και αειφόρου ανάπτυξης.



Σχήμα 7.4: Ανακύκλωση πηγών (ανοικτός και κλειστός κύκλος, όπου φαίνονται η σημαντικότητα της ανακύκλωσης).

Από τους πόρους της γης, οι άνθρωποι εκμαieύουν υλικά, μια διαδικασία που απαιτεί δουλειά, και κατασκευάζουν προϊόντα, χρησιμοποιούν τα προϊόντα αυτά, και τελικά τα πετάνε. Τα περισσότερα από αυτά απορρίπτονται και καταλήγουν σε χωματερές και επίσης αποτελούν αντικείμενο μόλυνσης στους ωκεανούς και στα νησιά Midway. Αυτός ο κύκλος είναι ανοικτός και ονομάζεται «ανοικτός κύκλος», όπου κάποιος δεν γνωρίζει τι συμβαίνει στο υλικό και μετά αυτό απορρίπτεται. Όπως και στο Midway Island, όλα τα στερεά απόβλητα, ειδικότερα τα πλαστικά, αποσυντίθενται και επιπλέουν στην επιφάνεια του ωκεανού. Αυτά καταναλώνονται από πουλιά και τα μικρά τους, που επιβιώνουν μόλις λίγες ημέρες.

Ο άλλος κύκλος για τον οποίο γίνεται περισσότερος λόγος σήμερα και γίνεται αναγκαίος είναι οι κύκλοι που συνδέονται με τα διακεκομμένα λευκά και γκρι βέλη (βλέπε Σχήμα 7.4). Σε αυτούς τους κύκλους, το υλικό τελικής χρήσης θα επανασυνδεθεί με την αρχική εξαγωγή του. Αυτό συνιστά έναν «κλειστό κύκλο». Εδώ, τα επεξεργασμένα και μεταποιημένα προϊόντα πρέπει:

- (i) να ανασκευαστούν και να επαναχρησιμοποιηθούν
- (ii) να είναι επισκευασμένα, μέρος τους ανακατασκευασμένα, και στη συνέχεια να επαναχρησιμοποιηθούν
- (iii) το υλικό να επανεπεξεργασθεί, να κατασκευασθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν.

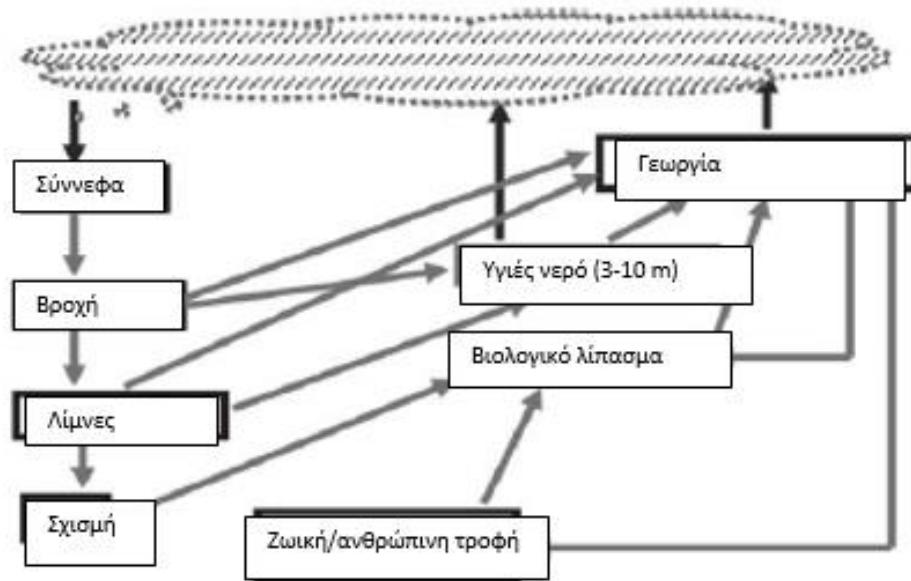
Αυτά τα «κλειστά κυκλώματα» τείνουν να είναι βιώσιμα και να αποκτούν σημασία, διότι υπάρχει ένα όριο για τη διαθεσιμότητα πρώτων υλών, ένα όριο στην ταχύτητα με την οποία έχουμε καταναλώσει αυτά τα υλικά, και υπάρχει ένα όριο στην ικανότητα μεταφοράς των αποβλήτων / απορριμμάτων που η γη μπορεί να χειριστεί. Ωστόσο, δεν είναι μόνο η υλική χρήση που πρέπει να είναι βιώσιμη, αλλά και η ενέργεια που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του προϊόντος. Δυστυχώς, στη σημερινή βιομηχανία, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας προέρχεται από μη βιώσιμες πηγές, κάτι που δεν μπορεί να συνεχιστεί για πολύ.

Η βιωσιμότητα είναι το κλειδί για το μέλλον της ανθρωπότητας. Εδώ θα πρέπει να γίνει σαφές το τι ένα φιλικό προς το περιβάλλον βιώσιμο προϊόν είναι και ό, τι ένα μη φιλικό προς το περιβάλλον μη βιώσιμο προϊόν! Τα οικολογικά προϊόντα δεν προκαλούν βλάβη σε οποιοδήποτε φυσικό κύκλο, για παράδειγμα, τη συγκομιδή μπαμπού για κατασκευές. Μη φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα προκαλούν βλάβη, σε ποικίλους βαθμούς, στο περιβάλλον, π.χ. την καταστροφή της στιβάδας του όζοντος που προκαλείται από τη χρήση των χλωροφθορανθράκων. Είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ του τι είναι "φιλικό προς το περιβάλλον» και τι είναι «βιοδιασπώμενο». Ένα φιλικό προς το περιβάλλον προϊόν, όπως το γυαλί, δεν χρειάζεται να είναι βιοδιασπώμενο. Ένα βιοδιασπώμενο προϊόν, όπως οι γενετικά τροποποιημένοι σπόροι, δεν χρειάζεται να είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Αυτή η διάκριση είναι ζωτικής σημασίας, όπως και η κατανόηση της που θα βοηθήσει στη δημιουργία βιώσιμων κύκλων.

Το ερώτημα «τι κάνει έναν κύκλο βιώσιμο ή μη βιώσιμο» μπορεί να απαντηθεί όταν καταλάβει κανείς πότε πρέπει ο κύκλος να είναι «ανοιχτός» και πότε πρέπει να είναι «κλειστός». Στον κύκλο όπου εξάγουμε από τη φύση και διαθέτουμε τα απόβλητα στη φύση μετά τη χρήση, το ποσοστό εξαγωγής πρέπει να είναι χαμηλότερο ή ίσο με το ρυθμό με τον οποίο η φύση μπορεί να τροφοδοτήσει τους πόρους, για παράδειγμα, από την υλοτόμηση των δασών. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η εκχύλιση αργού πετρελαίου, όπου οι άνθρωποι καταναλώνουν σε μερικές εκατοντάδες χρόνια έναν πόρο που χρειάστηκε χιλιετίες να δημιουργηθεί. Ταυτόχρονα, η φύση δεν είναι σε θέση να επανεπεξεργάζεται γρήγορα και να διαχειρίζεται την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων καυσαερίων αποβλήτων αερίων CO₂.

Αυτή η χρήση των πόρων και η παραγωγή αποβλήτων δεν είναι βιώσιμη και προκαλεί σοβαρή περιβαλλοντική αναστάτωση, όπως την αλλαγή του κλίματος. Αυτό δείχνει σαφώς ότι ο τρέχων τρόπος ζωής μας και τα περισσότερα από τα προϊόντα που χρησιμοποιούμε εκτενώς δεν είναι βιώσιμα. Επιπλέον, εκτός από τα υλικά που πηγαίνουν στην παραγωγή ενός προϊόντος, η ενέργεια που πηγαίνει στην κατασκευή θα πρέπει επίσης να προέρχεται από βιώσιμες πηγές. Αυτή η ενέργεια ονομάζεται ενσωματωμένη ενέργεια. Για παράδειγμα, η ενέργεια που πηγαίνει στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών κυττάρων (που παράγουν ενέργεια) παίρνει σχεδόν μια δεκαετία για να ανακτηθεί μέσω της ενέργειας που παράγεται από αυτό. Δυστυχώς, η απαίτηση των πόρων και η ενσωματωμένη ενέργεια της σύγχρονης ζωής είναι τόσο έντονη, ώστε να είναι απλά αδύνατο για τη φύση να υποστηρίξει έστω και για μερικές δεκαετίες ακόμα, εκτός αν ο τρόπος ζωής μας αλλάξει σε έναν πόρο κλειστού βρόγχου κύκλου. Ο σημερινός τρόπος ζωής, όπως γνωρίζουμε, απλά δεν εμπίπτει σε αυτή την κατηγορία. Αυτό είναι πράγματι μια πρόκληση για τους επιστήμονες του σήμερα, να κάνουν τα προϊόντα που ακολουθούν κλειστού βρόγχου και όχι ανοικτού βρόγχου.

Οι ακόλουθες παράγραφοι αναφέρονται σε μερικά παραδείγματα προσεγγίσεων της σύγχρονης εποχής που έχουν δημιουργήσει πρόβλημα στα φυσικά συστήματα κλειστού βρόγχου με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε μοιραία σε ανοικτά συστήματα, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η διαχείριση των προβλημάτων και η βιωσιμότητα. Επιπλέον, έχουν αναζητηθούν λύσεις είναι επίσης ανοικτοί και καταλήγοντας σε πιο σύνθετα προβλήματα. Η τρέχουσα κρίση του νερού και η σοβαρή ρύπανση είναι ένας δείκτης κλειστού κύκλου που καθίσταται ανοιχτός. Το Σχήμα 7.5 απεικονίζει την φύση της παραδοσιακής γεωργίας που ασκείται για περισσότερο από μερικές χιλιάδες χρόνια, μέχρι τέσσερις δεκαετίες πίσω (1950) στην Ινδία και εκατό χρόνια στις δυτικές βιομηχανικές χώρες.



Σχήμα 7.5: Κλειστός κύκλος παραδοσιακής γεωργίας. Τα μαύρα βέλη δείχνουν την εξάτμιση του νερού και της συμπύκνωσης, που αποτελεί μέρος του φυσικού κλειστού υδρολογικού κύκλου.

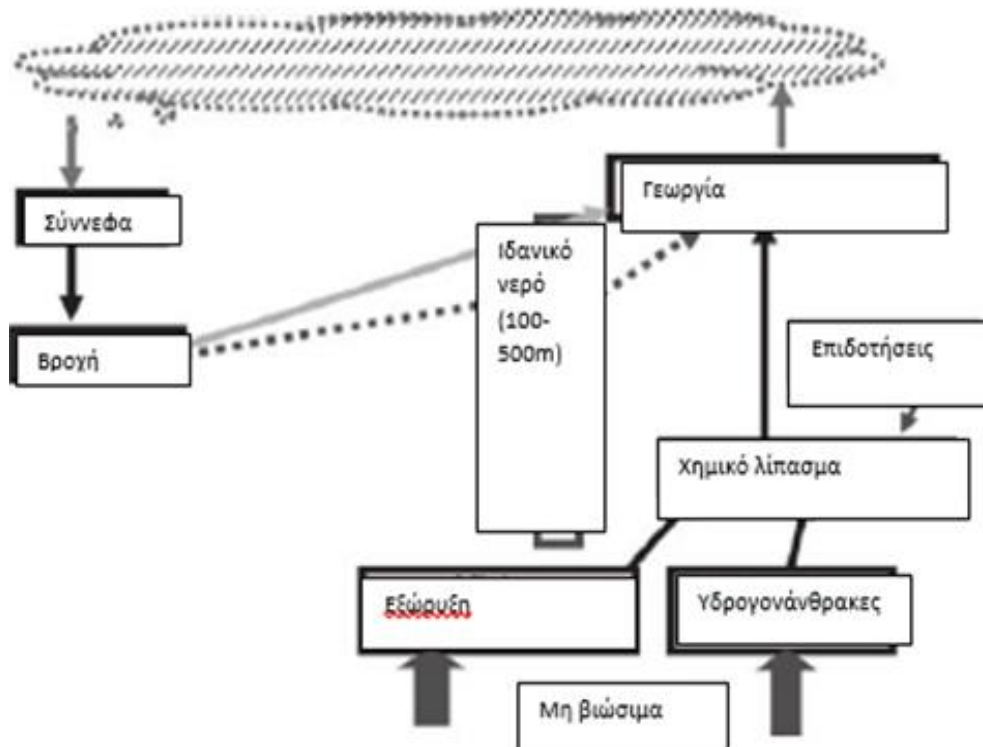
Το νερό που εξατμίζεται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των ωκεανών, συμπυκνώνεται για να σχηματίσει σύννεφα και ιζήματα ως βροχή. Η βροχή είναι η ουσιαστική και αιώνια απαίτηση για κάθε καλλιέργεια που λαμβάνει χώρα. Αυτό το νερό της βροχής μαζεύεται σε λίμνες και τέλματα και επαναφορτίζει τα υπόγεια ύδατα. Το νερό που αντλείται (αρχικά με αειφόρα μέσα ζωικής και ανθρώπινης δύναμης) κατά τη διάρκεια εποχών που δεν βρέχει, για τη γεωργία. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το ύψος του νερού στα περισσότερα μέρη γύρω από την Ινδία δεν ήταν ποτέ μικρότερο από 10 m. Σε χώρους γύρω από την Bangalore (Karnataka, Ινδία), το νερό ήταν προσβάσιμο μέσα σε λίγα μέτρα.

Ένα άλλο στοιχείο που πρέπει να σημειωθεί είναι το γεγονός ότι τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται ήταν *Biofertilizers* (που προέρχεται από πλούσια βιοποικιλότητα των καλλιεργειών) και όχι χημικά / petroleum-derived λιπάσματα, απλά επειδή τα τελευταία δεν ήταν διαθέσιμα. Η λάσπη της λίμνης συγκεντρωνόταν ετησίως για την αύξηση της ικανότητας αποθήκευσης ύδατος και επίσης την γονιμοποίηση των αγροκτημάτων. Αυτό το παραδοσιακό σύστημα βιώσιμου κλειστού βρόχου άλλαξαν για να εμφανιστεί η Πράσινη Επανάσταση, η οποία εκτενώς επικαλείται περιορισμένες καλλιέργειες υψηλής απόδοσης και εκτεταμένη χρήση χημικών λιπασμάτων. Η χρήση των χημικών λιπασμάτων πάσχει από τη φυσική ικανότητα του εδάφους να δημιουργήσουν και να διατηρήσουν τα θρεπτικά συστατικά, και κατά συνέπεια, θέτουν σε κίνδυνο το σύστημα κλειστού βρόχου.

Η χρήση των χημικών λιπασμάτων οδήγησε σε δύο συνέπειες: πρώτον, άνοιξε τον παραδοσιακό κύκλο κλειστού βρόχου και, αφετέρου, το ξελάσπωμα των λιμνών σταμάτησε, και, κατά συνέπεια, η επαναφόρτιση των υπόγειων υδάτων μειώθηκε καθώς οι λίμνες έφραζαν ως πάνω. Περαιτέρω, τα φωσφορικά και νιτρικά άλατα σε χημικά λιπάσματα εξορύσσονται και βασίζονται σε παράγωγα πετρελαίου (φυσικό αέριο και άλλους υδρογονάνθρακες).

Οι απαιτούμενες πρώτες ύλες εξορύσσονται από διάφορα μέρη σε όλο τον κόσμο, και αυτά είναι τώρα υπερεκμετάλλευσα και εξαντλούνται. Πρόκειται λοιπόν για έναν ανοιχτό κύκλο. Με την εξάρτησή τους από παράγωγα πετρελαίου, το κόστος των χημικών

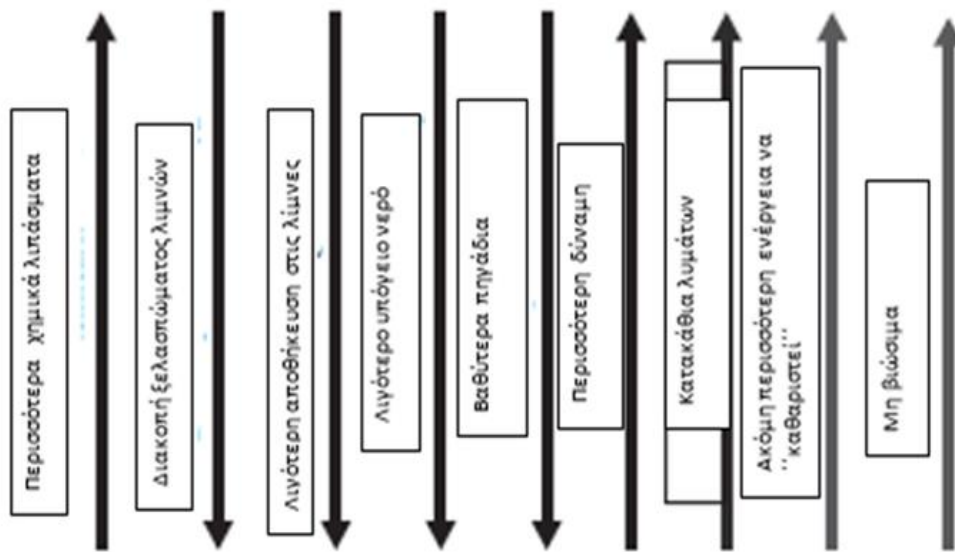
λιπασμάτων επίσης συνεχίζει να αυξάνεται, όπως αυτή των προϊόντων πετρελαίου. Για να προστατευθεί ο αγρότης από το αυξανόμενο κόστος των λιπασμάτων, η κυβέρνηση παρέιχε επιδοτήσεις, η οποία σήμερα στην Ινδία έχει φθάσει σε υψηλές αναλογίες. Η εξάρτηση από το φυσικό λίπασμα «πέθανε», με αποτέλεσμα με αποτέλεσμα ένα μη βιώσιμο ανοιχτό σύστημα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.7.



Σχήμα 7.7: Σημερινός γεωργικός κύκλος.

Σήμερα, με τις λίμνες και τα ποτάμια να εξαφανίζονται, τα βάθη στα οποία τα υπόγεια ύδατα ξεχειλίζουν είναι άνω των 500 μ. η επαναφόρτιση των υπόγειων υδάτων δεν μπορεί να προβληθεί μόνο μέσα από το ξελάσπωμα της λίμνης, καθώς ο ρυθμός απόσυρσης των υπόγειων υδάτων είναι τόσο υψηλός, ώστε να μην μπορεί να αναπληρώνονται με οποιοδήποτε φυσικό μέσο.

Επιπλέον, με την αύξηση του βάθους, απαιτείται ισχύς για τις αυξήσεις του νερού, με αποτέλεσμα την αναποτελεσματική χρήση του συμβατικού άνθρακα και ενέργειας. Και το μεγαλύτερο πρόβλημα που έχει προκύψει από τα βαθιά υπόγεια ύδατα είναι ότι είναι γεμάτα με διαλυμένα βαρέα μέταλλα και άλατα, όπως θειικό, αρσενικό, φθορίδιο, και σίδηρο, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρή ρύπανση του εδάφους και να απαιτούν εντατική θεραπεία ενέργειας. Είναι περιττό να πούμε, ότι ένα ανοιχτό σύστημα, προκαλεί άλλα συστήματα κλειστού βρόχου για να ανοίξουν, περαιτέρω υποστηρίζοντας την πολυπλοκότητα των προβλημάτων (Σχήμα 7.8) που αντιμετωπίζει η σύγχρονη κοινωνία.

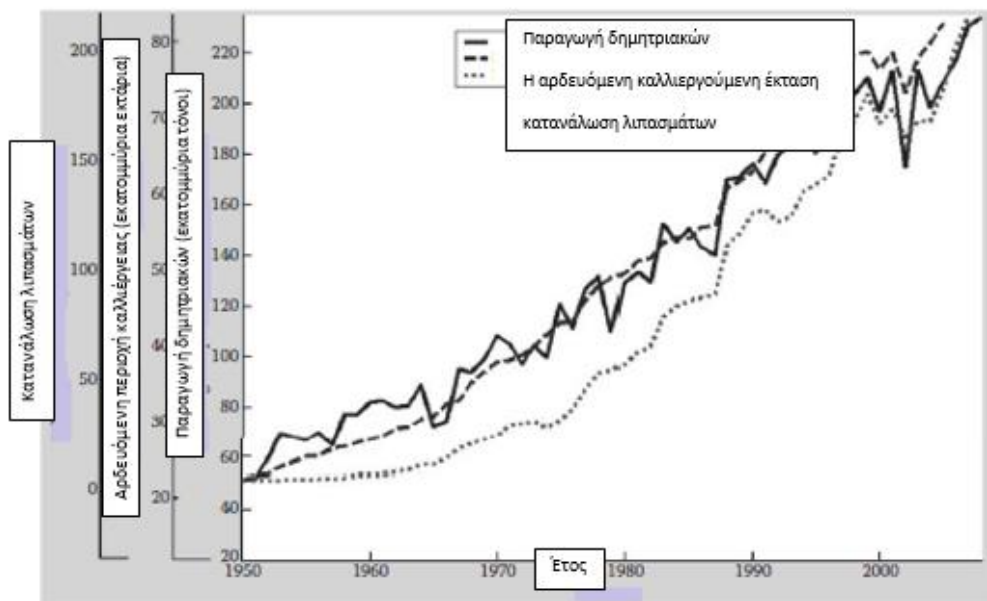


Σχήμα 7.8: Επίδραση του ανοικτού κύκλου του νερού. Τείνει να γίνει μη βιώσιμος.

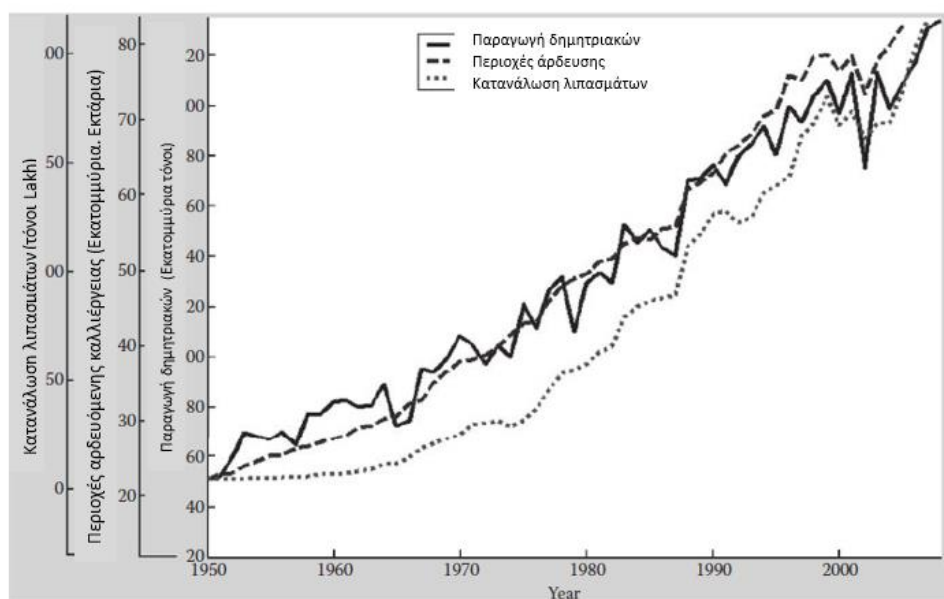
Η πράσινη επανάσταση είχε, ωστόσο, ανακουφίσει θετικά την Ινδία από την πείνα για να γίνει ένα έθνος με πλεόνασμα τροφίμων. Είναι η χρήση των λιπασμάτων και υψηλής απόδοσης σπόρων υβριδίου που έχουν δημιουργήσει αυτή τη στροφή στα προγράμματα τέτοιου είδους. Το Σχήμα 7.9 είναι ένα γράφημα που δείχνει τη σύνδεση μεταξύ της αυξημένης κατανάλωσης λιπασμάτων και παραγωγής τροφίμων, για την περίοδο 1950-2000, μαζί με την αύξηση των αρδευόμενων εκτάσεων. Με άλλα λόγια, η αύξηση στην παραγωγή τροφίμων θα μπορούσε επίσης να συνδέεται με την αύξηση της αρδευόμενης γης.

Ωστόσο, με μια πιο προσεκτική ματιά στις τάσεις κατά την έναρξη της πράσινης επανάστασης (Σχήμα 7.10), είναι προφανές ότι η αύξηση της παραγωγής τροφίμων αμέσως ακολούθησε την αύξηση της αρδευόμενης γης, ενώ η αυξημένη υιοθέτηση (και διαθεσιμότητα) των χημικών λιπασμάτων ήταν ακόμη σε αύξηση. Αυτό δείχνει σαφώς ότι η αύξηση της παραγωγής τροφίμων είναι πιο στενά συνδεδεμένη με το ποσό των αρδευόμενων εκτάσεων και όχι με τη χρήση χημικών λιπασμάτων. Ακολούθως, λόγω της αναγκαστικής εξάρτησης στην εκτεταμένη χρήση χημικών λιπασμάτων, η πρακτική χρήση των βιο-λιπασμάτων μειώθηκε, σε τέτοιο βαθμό που σήμερα σύγχρονοι προοδευτικοί αγρότες δεν είναι εξοικειωμένοι με την αειφόρο χρήση των φυσικών και βιο-λιπασμάτων. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι, λόγω της σοβαρής κρούσης για προβλήματα στην υγεία οι ευθύνες αποδίδονται σε καλλιέργειες που χρησιμοποιούν βαριά χημικά λιπάσματα (και φυτοφάρμακα), και σε όλο τον κόσμο υπάρχει μια αυξημένη τάση για επιστροφή στους παραδοσιακούς φυσικούς κύκλους που είναι βιώσιμοι και υγιεινοί.

Πρέπει να αναγνωρίσουμε ότι η αύξηση της αρδευόμενης γης, επίσης, αυξάνει δραματικά την πτώση νερού στα υπόγεια ύδατα, η οποία μπορεί να οφείλεται στις υψηλές αποδόσεις των καλλιεργειών και τα απόβλητα αντί για την αποτελεσματική χρήση του νερού. Αυτή η αύξηση στη χρήση του νερού για άρδευση άνοιξε επίσης έναν κύκλο που ήταν κλειστού βρόχου για χιλιετίες. Όλοι αυτοί οι παράγοντες οδήγησαν σε μια "βουτιά" στην στάθμη των υπόγειων υδάτων σε βάθη που δεν είναι βιώσιμα. Πιστεύουμε ότι μια σοβαρή κρίση νερού έχει αρχίσει να διαγράφεται στον ορίζοντα.



Σχήμα 7.9: Το γράφημα δείχνει την αύξηση της παραγωγής τροφίμων με την αύξηση της χρήσης χημικών ουσιών λιπασμάτων, καθώς και την έκταση της αρδευόμενης γης.



Σχήμα 7.10: Το γράφημα δείχνει την αύξηση της παραγωγής τροφίμων με την αύξηση της χρήσης χημικών ουσιών λιπασμάτων, καθώς και το ποσό των αρδευόμενων εκτάσεων.

Ακόμη και επιφανείς επιστήμονες που ενθάρρυναν την πράσινη επανάσταση γνωρίζουν τον περιορισμό του και συμφωνούν με το γεγονός ότι τα παραδοσιακά και βιολογικά συστήματα κλειστού βρόχου είναι απαραίτητα για να αναβιώσει και να διατηρηθεί η παραγωγή τροφίμων στο μέλλον. Σε αντίθεση με τη χρήση χημικών λιπασμάτων, με τις πρακτικές της βιολογικής γεωργίας, η θρέψη του εδάφους αυξάνεται κάθε χρόνο με μια επακόλουθη αύξηση της παραγωγικής ικανότητας της. Επιπλέον, το κλειστό

βρόχου θα εξασφαλιστεί καθώς ρυθμίζεται η χρήση του νερού, το οποίο σημαίνει ότι η υπερεκμετάλλευση των υπόγειων υδάτων θα ήταν περιττή. Αν κάποιος πρέπει να πάει πίσω σε μια κατάσταση όπου το φρέσκο πόσιμο νερό των υπόγειων υδάτων είναι διαθέσιμο, τότε πρέπει να αναζωογονήσει την γεωργία κλειστού βρόχου από το πρώτο ξελάσπωμα και την ανάκτηση των υφιστάμενων λιμνών και τελμάτων.

Στις προηγούμενες παραγράφους, εξηγήθηκε ότι το άνοιγμα του βρόχου έχει οδηγήσει σε έναν εντελώς μη βιώσιμο κύκλο. Και, το πιο σημαντικό, πρέπει να θυμόμαστε τον ανοικτό κύκλο για δεκαετίες. Προβληματίζει το γεγονός για το ποια ήταν τα αποτελέσματα της στενότερης άποψης της αύξησης της παραγωγής τροφίμων κατά τα πρώτα χρόνια της πράσινης επανάστασης. Η αύξηση στην παραγωγή τροφίμων είναι πιο στενά συνδεδεμένη με το ποσό των αρδευόμενων εκτάσεων και όχι από την έκδοση των χημικών λιπασμάτων. Ανοίγοντας τον βρόχο θα γίνουν αισθητές δεκαετίες αργότερα. Εκτός αν, φυσικά, δραστηριοποιηθούμε και δούμε τα πράγματα με ένα διασυνδεδεμένο τρόπο, όπως είναι στην πραγματικότητα.

Εστιάζουμε στη συνέχεια προς τη χρήση των σύγχρονων τεχνικών καθαρισμού του νερού, όπως η χρήση νανοσωματιδίων, ή μεμβράνες για αντίστροφη όσμωση, ή Nanofilms για τη σύλληψη της ομίχλης στις ξηρές περιοχές, ή για τη λήψη των λιπασμάτων που εισάγονται με πολλούς τρόπους στο νερό, το οποίο προκαλεί τεράστια περιβαλλοντικά προβλήματα. Οι απλές ερωτήσεις που πρέπει να τεθούν είναι τι υλικά χρησιμοποιούνται για να κάνουν αυτά τα νανοσωματίδια, πόση είναι η ενέργεια που απαιτείται για να κάνει αυτά τα νανοσωματίδια, και τι θα γίνει με τα νανοσωματίδια κατά τη διάρκεια και μετά τη χρήση; Ας πάρουμε το παράδειγμα των νανοσωματιδίων αργύρου που χρησιμοποιούνται μέσα στο νερό ως φίλτρα. Η υγρή χημεία είναι μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσωματιδίων αργύρου. Σε αυτή τη διαδικασία, ένα άλας αργύρου ανάγεται με χρήση ενός αναγωγικού παράγοντα, μαζί με ένα κολλοειδές σταθεροποιητή. Η ίδια η υγρή μέθοδος δεν μπορεί να συνεπάγεται κατανάλωση ενέργειας, αλλά μια μεγάλη ποσότητα της ενέργειας που απαιτείται για να κάνει τα άλατα αργύρου, του αναγωγικού παράγοντα, και το κολλοειδή σταθεροποιητή. Και η καθαρότητα αυτών των αλάτων πρέπει να είναι υψηλή! Αυτό προσθέτει σε ένα υψηλότερο επίπεδο κατανάλωση ενέργειας, και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το μεγαλύτερο μέρος της ισχύος που παράγεται σε αυτόν τον κόσμο είναι από μη βιώσιμες πηγές.

Το άλλο ζήτημα είναι η δυσκολία στην εξαγωγή των νανοσωματιδίων αργύρου μετά τη χρήση. Αυτό είναι, χωρίς αμφιβολία, δύσκολο και ενεργοβόρο. Η εξόρυξη των νανοσωματιδίων αργύρου θα είναι απαραίτητη καθώς το ασήμι είναι κάτι που δεν μπορεί να αναγεννηθεί και πρέπει κανείς να ακολουθήσει τον κλειστό κύκλο όταν χρησιμοποιούν αυτά τα νανοσωματίδια. Η χρήση νανοσωματιδίων στις μεμβράνες που προσελκύουν μόρια νερού και απωθούν διαλυμένα άλατα και άλλες μολυσματικές ουσίες είναι κάτι που αποκτά μεγαλύτερη σημασία, και οι εν λόγω μεμβράνες αναφέρονται περισσότερο από το ήμισυ της ενέργειας που καταναλώνεται στην αντίστροφη όσμωση. Η ίδια η κατασκευή αυτών των μεμβρανών περιλαμβάνει σημαντικά βήματα που καταναλώνουν ενέργεια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας και για την παρασκευή των πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή αυτών των μεμβρανών.

Η ίδια η αντίστροφη διαδικασία ώσμωσης εξακολουθεί να συνεπάγεται σημαντική ενέργεια, καθιστώντας αυτή τη διαδικασία μια ανοικτή και ως εκ τούτου δεν είναι βιώσιμη. Αυτά είναι ακόμη -και χωρίς να ληφθεί υπόψη η διάθεση και απώλεια των υλικών- που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή αυτών των μεμβρανών που δεν μπορούν να αναπληρώνονται. Έτσι, είναι ουσιαστικά ότι, ακόμη και αν θέλουμε να αναπτύξουμε τεχνολογίες που καθαρίζουν το νερό, είναι σημαντικό ότι είναι ίδιοι κλειστοί κύκλοι, όπου η ανάκτηση ή τα υλικά που δεν μπορούν να αναπληρώνονται και η χρήση των ενεργειακών

πηγών που είναι βιώσιμες είναι απαραίτητα. Αυτή η φιλοσοφία είναι έγκυρη για κάθε προϊόν που θέλει να καταστεί βιώσιμο.

Θα θέλαμε να κλείσουμε αυτό το κεφάλαιο κάνοντας τις δηλώσεις «Η επιστήμη χωρίς τη βιωσιμότητα και την αειφορία χωρίς την επιστήμη είναι τόσο ανούσια» και «η βιωσιμότητα είναι πρωταρχικής σημασίας; Η απόδοση και η ισχύς εξόδου είναι δευτερεύουσας σημασίας.»

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., Mayer, A.M. Science and technology for water purification in coming decades, *Nature*, 452, 301–310, 2008, doi:10.1038/nature 06599.
2. Ramandeep, S.G., Vinod, K., Ashutaosh, N., Raman, S., Vikram, B. Water pollution: Impact of pollutants and new promising techniques in purification process, *Journal of Human Ecology*, 37, 103–109, 2012.
3. Kulshrestha, S.N. A global outlook for water resources to the year 2025, *Water Resources Management*, 12, 167–184, 1998.
4. Available at <http://water.org./water-crisis-facts/water>, 2|10|2013.
5. Burleigh, B., McDowell, T. Crumb rubber pre-filter for use with UV water treatment system, Multi-Disciplinary Science Design Conference, Kate Gleason College of Engineering, Rochester Institute of Technology, Rochester, NY, Project No P 11413 (senior project), 2011.
6. Gambhir, R.S., Kapoor, V., Nirola, A., Sohl R., Bansal, V. Impact of water pollution and new promising technologies in purification process, *Journal of Human Ecology*, 37(2), 103–109, 2012.
7. McCullagh, C., Robertson, J.M.C., Bahnemann, D.W., Robertson, P.K.J. The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: A review, *Research on Chemical Intermediates*, 33(3–5), 359–375, 2007.
8. Lo, C.-F., Wu, J.C.S. Preparation and characterization of TiO₂-coated. Optical-fiber in a photo reactor, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 36(2), 119–125, 2005.
9. Al-Anbari, R.H., Wootton, K.P., Durmanic, S., Deletic, A., Fletcher, T.D. Evaluation of mediav for the adsorption of stormwater pollutants, 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK, 2008.
10. Zhang, Y., Li, G., Wu, Y., Luo, Y., Zhang, L. The formation of mesoporous TiO₂ spheres via a facile chemical process, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 5478–5481, 2005.
11. J. Fabrega, S.N. Luoma, C.R. Tyler, T.S. Galloway, J.R. Lead, *Environ. Int.*, 37 (2011) 517.
12. T.M. Scown, R. van Aerle, C.R. Tyler, *Crit. Rev. Toxicol.*, 40 (2010) 653.
13. T.M. Benn, P. Westerhoff, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 4133.
14. Y. Xiao, J. Shen, Z. Xie, B. Zhou, G. Wu, *J. Mater. Sci. Technol.*, 23 (2007) 1.
15. H.I., J.H. Kim, J.M., S. Kim, J.N. Park, J.S. Hwang, J.W. Yeon, Y.J., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10(2010) 217.
16. N. Sahiner, O. Ozay, N. Aktas, *Water, Air, Soil Pollut.*, 224 (2012) 1393.
17. I.M.C. Lo, K. Yin, S.C.N. Tang, *J. Environ. Sci.*, 23 (2011) 1004.
18. D.L. Fedlheim, C.A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, CRC Press (2001).
19. W. Yantasee, C.L. Warner, T. Sangvanich, R.S. Addleman, T.G. Carter, R.J. Wiacek, G.E. Fryxell, C. Timchalk, M.G. Warner, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 5114.
20. X. Zhu, S. Shi, J. Wei, F. Lv, H. Zhao, J. Kong, Q. He, J. Ni, *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2007) 6541.
21. S.R. Chowdhury, E.K. Yanful, *Water Environ. J.*, 25 (2011) 429.

22. O. Zerbinati, S. Pittavino, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 10 (2003) 395.
23. M.A. Molina, C.R. Rivarola, M.C. Miras, D. Lescano, C.A. Barbero, *Nanotechnology*, 22 (2011) 245504.
24. E.S. Beach, R.T. Malecky, R.R. Gil, C.P. Horwitz, T.J. Collins, *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 437.
25. Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3167.
26. Chang MC, Shu HY, Hsieh WP, Wang MC: Remediation of soil contaminated with pyrene using ground nanoscale zero-valent iron. *J Air Waste Manage* 2007, 57(2):221–227.
27. Farrell J, Kason M, Melitas N, Li T: Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene. *Environ Sci Technol* 2000, 34(3):514–521.
28. Li XQ, Elliott DW, Zhang WX: Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Crit Rev Solid State* 2006, 31(4):111–122.
29. Cushing BL, Kolesnichenko VL, O'Connor CJ: Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chem Rev* 2004, 104(9):3893–3946.
30. He F, Zhao DY: Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environ Sci Technol* 2005, 39(9):3314–3320.
31. Xie L, Shang C: Chemical reduction of bromate in the presence of humic acid and ferric ions. *Abstr Pap Am Chem S* 2004, 228:U607–U608.
32. Loraine GA: Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron. *Water Res* 2001, 35(6):1453–1460.
33. Scherer MM, Balko BA, Gallagher DA, Tratnyek PG: Correlation analysis of rate constants for dechlorination by zero-valent iron. *Environ Sci Technol* 1998, 32(19):3026–3033.
34. Liou YH, Lo SL, Lin CJ, Kuan WH, Weng SC: Effects of iron surface pretreatment on kinetics of aqueous nitrate reduction. *J Hazard Mater* 2005, 126(1–3):189–194.
35. Chen SS, Hsu HD, Li CW: A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *J Nanopart Res* 2004, 6(6):639–647.
36. Manning BA, Hunt ML, Amrhein C, Yarmoff JA: Arsenic(III) and Arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environ Sci Technol* 2002, 36(24):5455–5461.
37. Jegadeesan G, Mondal K, Lalvani SB: Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles. *Environ Prog* 2005, 24(3):289–296.
38. Karn B, Kuiken T, Otto M: Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environ Health Persp* 2009, 117(12):1823–1831.
39. Yan WL, Lien HL, Koel BE, Zhang WX: Iron nanoparticles for environmental cleanup: Recent developments and future outlook. *Environ Sci-Proc Imp* 2013, 15(1):63–77.
40. Available at http://www.nanotechproject.org/inventories/remediation_map/ NM.
41. “Guidelines for drinking water quality,” 4th Edition, World Health Organization, 2011 (http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_chapters/en/).
42. Howard, G., and Bartram, J., “Domestic water quantity, service level, and health,” World Health Organization, 2003 (http://www.who.int/water_sanitation_health/diseases/WSH03.02.pdf).
43. “Human rights and access to safe drinking water and sanitation,” United Nations Human Rights Council Resolution A/HRC/RES/15/9, 2010 (<http://www.right2water.eu/sites/water/files/UNHRC%20Resolution%2015-9.pdf>).

44. "Drinking water equity, safety, and sustainability," JMP Thematic Report on Drinking Water, by UNICEF and the World Health Organization, March 2011.
45. Duhigg, C., "Toxic waters," *New York Times*, December 16, 2009.
46. Galvez, J. B., and Rodriquez, S. M., *Solar Detoxification*. Paris, France: UNESCO, 2003.
47. Blake, D. M., "Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air," NREL Technical Report TP-510-31319, November 2001. Available at <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31319.pdf>.
48. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., and Serpone, N., "Destruction of water contaminants," *Environ. Sci. Technol.* 25(9):1523–1529, 1991.
49. Halmann, M. M., *Photodegradation of Water Pollutants*. Boca Raton, LA: CRC Press, 1996.
50. Crawford, M. H., Banas, M. A., Ross, M. P., Ruby, S. R., Nelson, J. S., Boucher, R., and Allerman, A. A., "Final LDRD Report: Ultraviolet Water Purification Systems for Rural Environments and Mobile Applications," Albuquerque, NM and Livermore, CA: Sandia National Laboratories, 2005 (www.prod.sandia.gov/cgi-bin/techlib/access-control.pl/2005/057245.pdf).
51. Shannon, M.A., P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, M.J. Marinas, and A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008. 452:pp. 301–310.
52. Kim, S.J., S.H. Ko, K.H. Kang, and J. Han, Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nature Nanotechnology*, 2010. 5: pp. 297–301.
53. Service, R.F., Desalination freshens up. *Science*, 2006. 313: pp. 1088–1090.
54. Humplik, T., J. Lee, S.C. O'Hern, B.A. Fellman, M.A. Baig, S.F. Hassan, M.A. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, and E.N. Wang, Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*, 2011. 22: pp. 1–19.
55. Elimelech, M., and W.A. Phillip, The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science*, 2011. 333: pp. 712–717.
56. Latteman, S., and T. Hoepner, Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, 2008. 220: pp. 1–15.
57. Kalogirou, S.A., Seawater desalination using renewable technologies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005. 31: pp. 242–281.
58. Miller, J.E., *Review of Water Resources and Desalination Technologies*. 2003, Sandia National Laboratory: Livermore, CA.
59. Buros, O.K., *The ABCs of Desalting*. 2000, International Desalination Association. <http://www.idadesal.org/ABCs.pdf>.
60. American Membrane Technology Association, *Application of membrane technologies*. 2007; Available from: [http://www.amtaorg.com/wp-content/uploads/1_applicationofmembrane technologies.pdf](http://www.amtaorg.com/wp-content/uploads/1_applicationofmembrane%20technologies.pdf).
61. Mukherjee, D., A. Kulkarni, and W.N. Gill, Flux enhancement of reverse osmosis membranes by chemical surface modification. *Journal of Membrane Science*, 1994. 97: pp. 231–247.
62. Holloway, R.W., A.E. Childress, K.E. Dennett, and T.Y. Cath, Forward osmosis for concentration of anaerobic digester concentrate. *Water Research*, 2007. 41: pp. 4005–4014.
63. Yip, N.Y., A. Tiraferri, W.A. Phillip, J.D. Schiffman, and M. Elimelech, High performance thin-film composite forward osmosis membrane. *Environmental Science Technology*, 2010. 44:pp. 3812–3818.
64. Paul, D.R., Create new types of carbon-based membranes. *Science*, 2012. 335: pp. 413–414.

65. Choi, J., H.-K. Jeong, M.A. Snyder, J.A. Stoeger, R.I. Masel, and M. Tsapatsis, Grain boundary defect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing. *Science*, 2009. 325: pp. 590–593.
66. Ettouney, H., Design and analysis of humidification dehumidification desalination processes. *Desalination*, 2005. 183: pp. 341–352.
67. Cao, X., X. Huang, P. Liang, K. Xiao, Y. Zhou, and B.E. Logan, A new method for water desalination using microbial desalination cells. *Environmental Science Technology*, 2009. 43(18):pp. 7148–7152.
68. Zambrano, H.A., M. Pinti, A.T. Conlisk, and S. Prakash, Electrokinetic transport in a water– chloridenanofilm in contact with a silica surface with discontinuous charged patches. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2012. 13: pp. 735–747.
69. Wikipedia (2013a), Higgs Boson. Accessed May 2013. Available at http://en.wikipedia.org/wiki/Higgs_boson.
70. Wikipedia (2013b), Chronology of the Universe. Accessed May 2013. Available at https://en.wikipedia.org/wiki/Chronology_of_the_universe.