

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**  
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΘΕΜΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:**  
**ΔΙΑΧΥΣΗ ΜΕΣΩ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

**ΦΟΙΤΗΤΗΣ:** ΒΕΡΝΑΡΔΑΚΗΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ ΠΕΤΡΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:** ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ



*Βόλος, Νοέμβριος 2013*



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.:	12900/1
Ημερ. Εισ.:	05-09-2014
Δωρεά:	Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός:	ΠΤ – ΜΜ
	2013
	ΒΕΡ

*Τομέας Ενέργειας, Βιομηχανικών Διεργασιών & Αντιρρυπαντικής  
Τεχνολογίας*

**Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής    Παπαθανασίου Αθανάσιος  
(Επιβλέπων)        Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής    Πελεκάσης Νικόλαος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής        Τσιακάρας Παναγιώτης  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Πανεπιστήμιο  
Θεσσαλίας

*Ακαδημαϊκό έτος 2013-2014*

*Χειμερινό Εξάμηνο*

## **ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ**

<b><u>A.ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u></b> .....	5
A1. Διάχυση.....	5
A2. Αντικείμενο και Στόχος της Πτυχιακής Εργασίας.....	6
A3. Διάρθρωση της Πτυχιακής Εργασίας.....	8
<b><u>B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ</u></b> .....	10
B1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	10
B1.1. Γενικά.....	10
B1.2. Νανοςύνθετα Υλικά.....	13
B1.2.1. Είδη και Εφαρμογές Νανοςύνθετων υλικών.....	13
B2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ MEMBRANΩΝ.....	22
B3. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΜΕΣΩ MEMBRANΩΝ.....	24
B3.1. Είδη Διάχυσης.....	24
B3.2. Μηχανισμοί Διάχυσης.....	27
B3.3. Διάχυση κατά Fick.....	28
B3.4. Παράγοντες βελτίωσης ιδιοτήτων μόνωσης της μεμβράνης.....	32
B3.5. Σύντομη περιγραφή μοντέλων διάχυσης.....	34

B3.5.1.	Μοντέλο Διάλυσης-Διάχυσης (Solution-Diffusion Model).....	34
B3.5.2.	Μέθοδος χρόνου διαπερατότητας (Time Lag Method).....	35
B4.	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ.....	36
B4.1.	Επίδραση του μήκους των φυλλιδίων.....	36
B4.2.	Επίδραση του προσανατολισμού και της συγκέντρωσης των φυλλιδίων.....	37
B4.3.	Επίδραση αντιδρώντων συμπλεγμάτων.....	38
<b><u>Γ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</u></b> .....		39
Γ1.	ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ.....	39
<b><u>Δ. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ</u></b> .....		49
Δ1.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	49
Δ2.	ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ AUTODESK SIMULATION MULTIPHYSICS .....	53
Δ2.1.	Εισαγωγικά για το Πρόγραμμα.....	53
Δ2.2.	Σχεδιασμός της γεωμετρίας με χρήση του Autodesk Inventor Fusion.....	55

Δ2.3.	Χρήση του Autodesk Multiphysics 2013 για την εξαγωγή αποτελεσμάτων.....	60
Δ3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	73
Δ3.1.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ AUTODESK SIMULATION MULTIPHYSICS 2013.....	73
Δ3.2.	ΝΟΥΜΕΡΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	96
3.2.1.	Αποτελέσματα μεμβράνης TYPE A.....	96
3.2.2.	Αποτελέσματα μεμβράνης TYPE B.....	99
3.2.3.	Αποτελέσματα μεμβράνης TYPE C.....	100
Δ4.	ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ.....	103
	<b><u>Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u></b> .....	108
	<b><u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u></b> .....	111
	<b><u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u></b> .....	113
	<b><u>LINKS</u></b> .....	114

## **A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

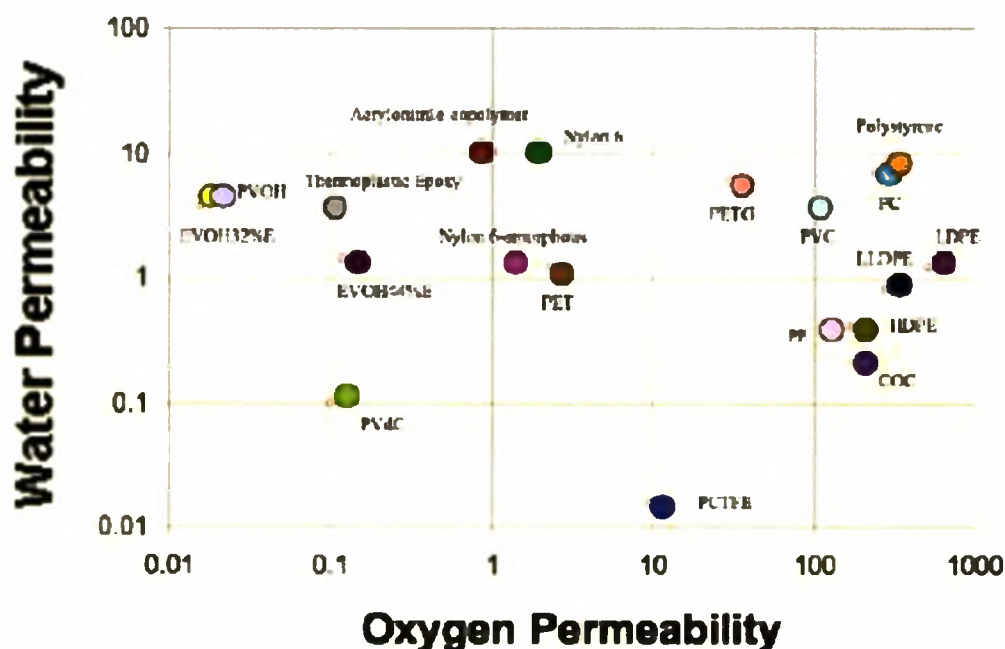
### **A1. Διάχυση**

Γενικά στη Χημεία διάχυση, ή παθητική μεταφορά, χαρακτηρίζεται η τάση των μορίων μιας ουσίας να διασπείρονται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης. Η τάση αυτή εκδηλώνεται με αντίστοιχη μετακίνηση των μορίων. Τούτο σημαίνει πως η μετακίνηση των μορίων γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, με μεγαλύτερο ρυθμό από τη περιοχή της υψηλότερης συγκέντρωσης. Κάποια στιγμή οι συγκεντρώσεις εξισώνονται, που όμως δεν εμποδίζει την μετακίνηση των μορίων που συνεχίζεται, αυτή τη φορά, με σταθερό ρυθμό[9].

Η διάχυση παρουσιάζει ενδιαφέρον γιατί είναι αργή. Σαν αποτέλεσμα πολλές μελέτες διάχυσης αναζητούν τρόπους να κάνουν τη διαδικασία γρήγορη και επιλεκτική. Συχνή είναι η χρήση λεπτών πολυμερικών φιλμ για την ανάκτηση συγκεκριμένων χημικών, όπως ο διαχωρισμός του αζώτου από τον αέρα ή η υπερδιήθηση του νερού ( purified water).

Για άλλες περιπτώσεις πάλι χρειάζεται να επιβραδυνθεί η διάχυση για παράδειγμα σε μπογιές και συσκευασίες προϊόντων για να προστατευτούν από οξέα ή οξυγόνο. Ένας τρόπος να επιτευχθεί αυτό είναι να δημιουργηθούν πολυμερή με

μεγαλύτερο πάχος και λιγότερη διαπερατότητα. Παρόλα αυτά όμως το τελευταίο είναι δύσκολο γιατί όπως φαίνεται στην εικόνα 1, ένα πολυμερές που είναι λίγο διαπερατό από νερό, είναι αρκετά διαπερατό από οξυγόνο ή να χρειάζεται ένα αρκετά λεπτό περίβλημα για κάποιες περιπτώσεις[4].



Εικόνα 1 Διαπερατότητα νερού σε σχέση με οξυγόνου για διάφορα πολυμερή[4]

## A2. Αντικείμενο και Στόχος της Πτυχιακής Εργασίας

Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη φαινομένων διάχυσης διαμέσω νανοσύνθετων υλικών και συγκεκριμένα μεμβρανών με φυλλίδια. Οι μεμβράνες με φυλλίδια ανήκουν σε μια ανερχόμενη κατηγορία σύνθετων υλικών που λειτουργούν καλά ως φραγμοί σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως συσκευασίες τροφίμων, περιβλήματα και διαχωρισμοί χημικών. Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μεγάλο



ενδιαφέρον στις σύνθετες μεμβράνες φραγμού, που παράγονται από τη διασπορά ανόργανων φυλλιδίων σε σχήμα νιφάδας ή πλάκας σε μεγάλη αναλογία μέσα σε πολυμερή ρητίνη. Τα φυλλίδια μπορεί να αποτελούνται από ανόργανα υλικά όπως μίκα και πιο πρόσφατα, νανοπλακίδια από αργιλικά ορυκτά όπως εκτορίτης, σαπωνίτης και μοντμοριλλονίτης[3]. Έχει αποδειχτεί ότι αυτό το πληρωτικό υλικό μπορεί να αυξήσει το συντελεστή στρεβλότητας της διαδρομής των διαχεόμενων ειδών. Εδώ θα μελετηθεί, όχι το υλικό της μεμβράνης και των φυλλιδίων αλλά το πώς επηρεάζει τη διάχυση η διάταξη και το μέγεθος των φυλλιδίων μέσα στην μεμβράνη καθώς με το πέρασμα των χρόνων έχει γίνει αρκετά εύκολη η προετοιμασία και επεξεργασία των σύνθετων μεμβρανών με φυλλίδια αλλά δεν είναι αρκετά ξεκάθαρο πως επηρεάζουν παράγοντες όπως η αναλογία όγκου φυλλιδίων μεμβράνης, η τοποθέτηση τους σε καθορισμένη ή τυχαία διάταξη και η διατομή και ο προσανατολισμός των φυλλιδίων.

Σκοπός της εργασίας είναι η περιγραφή των σύνθετων υλικών, των μεμβρανών και στη συνέχεια η εξήγηση του φαινομένου της διάχυσης μέσω των μεμβρανών και πως επηρεάζεται αυτό από τη γεωμετρία της μεμβράνης. Στη συνέχεια θα μελετηθεί το αν μπορεί να αναπαρασταθεί η μεμβράνη από μία επαναλαμβανόμενη κυψελίδα της δομής της και οι επιδράσεις της αλλαγής του παράγοντα πλήρωσης καθώς και της διάταξης των φυλλιδίων. Για αυτό το σκοπό γίνεται εκμάθηση και χρήση του προγράμματος προσομοίωσης Autodesk Simulation Multiphysics 2013 και σύγκριση των αποτελεσμάτων του με τα αποτελέσματα των εξισώσεων της βιβλιογραφίας. Για το προαναφερθέν πρόγραμμα καθώς και για το σχεδιαστικό πρόγραμμα που δημιουργήθηκαν οι γεωμετρίες οι οποίες μελετήθηκαν παρατίθεται σχετικό tutorial στο τέταρτο κεφάλαιο της εργασίας.

### **A3. Διάρθρωση της Πτυχιακής Εργασίας**

**Κεφάλαιο Β :** Σε αυτό το κεφάλαιο αρχικά, δίνονται οι ορισμοί και πληροφορίες για σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά και δίνονται παραδείγματα εφαρμογών. Ύστερα αναλύονται οι κατηγορίες και η τεχνολογία μεμβρανών. Μετά παρατίθενται τα είδη και οι μηχανισμοί διάχυσης και πως επηρεάζεται αυτή από την κατανομή των φυλλιδίων μες στις μεμβράνες. Εδώ εισέρχεται και η έννοια του δείκτη BIF ( Barrier Improvement Factor ) που δείχνει κατά πόσο δυσχεραίνεται η διάχυση μετά την τοποθέτηση και κατανομή των φυλλιδίων στη μεμβράνη.

**Κεφάλαιο Γ :** Εδώ διατυπώνονται οι θεωρητικές μελέτες και οι τύποι που έχουν προκύψει από προηγούμενες μελέτες πάνω στη διάχυση μέσω μεμβρανών έτσι ώστε να υπολογιστεί ο παράγοντας BIF. Να σημειωθεί ότι κάθε μελέτη δίνει βαρύτητα σε διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά των φυλλιδίων και επομένως είναι μια διαφορετική προσέγγιση από τις υπόλοιπες. Είναι ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της εργασίας γιατί με βάση τα αποτελέσματα που θα παραχθούν από αυτούς τους τύπους θα συγκριθούν τα αποτελέσματα από την υπολογιστική μελέτη για να διαπιστωθεί αν είναι ορθά ή όχι.

**Κεφάλαιο Δ :** Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται και λύνεται το πρόβλημα μεταφοράς μάζας για τρεις κυψελίδες μεμβρανών με ίδιες συνοριακές συνθήκες και για το ίδιο υλικό μέσω του προγράμματος Autodesk Simulation Multiphysics 2013 και με χρήση των εξισώσεων του κεφαλαίου Δ. Επίσης παρατίθεται σχετικό tutorial του προγράμματος καθώς και του σχεδιαστικού προγράμματος που δίνει μαζί η Autodesk, το Autodesk Inventor Fusion. Επίσης, παρατίθενται διαγράμματα και εικόνες με τα αποτελέσματα του προγράμματος.

**Κεφάλαιο Ε :** Στο τελευταίο κεφάλαιο εξάγονται συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση των τιμών από το πρόγραμμα με αυτές τις βιβλιογραφίας σχετικά με το αν γίνεται να αναπαρασταθεί η δομή ολόκληρης της μεμβράνης από μια κυψελίδα.

## **B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ**

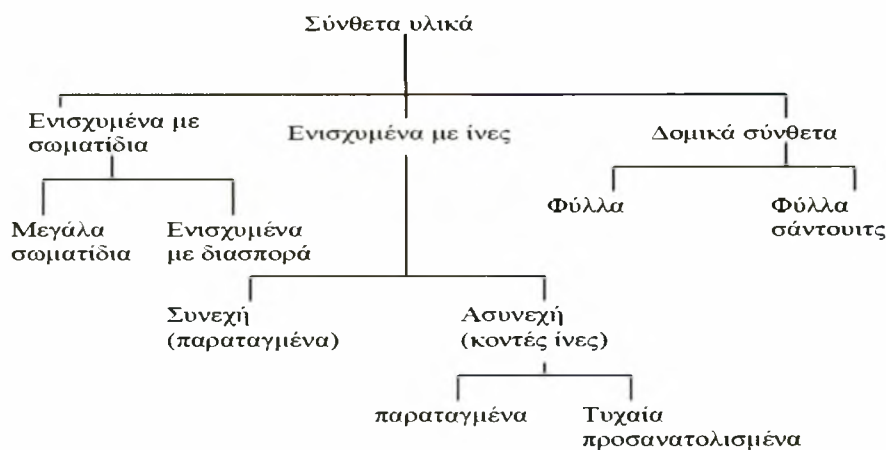
### **B1. Σύνθετα υλικά**

#### **B1.1 Γενικά**

Σήμερα ως σύνθετο υλικό ορίζουμε ένα υλικό που προκύπτει από συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών με διαφορετικές ιδιότητες. Ως αποτέλεσμα το σύνθετο υλικό θα παρουσιάζει και μοναδικές καινούργιες ιδιότητες ανάλογα με τα υλικά που συνδυάστηκαν. Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται αρχή της συνδυασμένης δράσης. Οι δύο φάσεις του σύνθετου υλικού πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και χωρισμένες με μια διακριτή διεπιφάνεια. Τα σύνθετα υλικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- ενισχυμένα με σωματίδια,
- ενισχυμένα με ίνες
- δομικά σύνθετα.

Κάθε κατηγορία έχει τουλάχιστον δύο υποδιαιρέσεις. Στην πρώτη κατηγορία η διεσπαρμένη φάση έχει ίδιες περίπου διαστάσεις σε όλες τις κατευθύνσεις στη δεύτερη η διεσπαρμένη φάση έχει τη γεωμετρία φυλλιδίου (μεγάλη αναλογία λόγου μήκους/πάχους), ενώ στην Τρίτη υπάρχει συνδυασμός σύνθετων και ομοιογενών υλικών. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται αυτή η κατηγοριοποίηση.



Εικόνα 2 Ταξινόμηση των διαφόρων τύπων σύνθετων υλικών [13]

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις : τη μήτρα (περίβλημα ) και τη διεσπαρμένη φάση. Ο ρόλος της μήτρας συνίσταται σε συγκράτηση των φυλλιδίων μεταξύ τους αλλά και άλλες σημαντικές ιδιότητες του συνθέτου και η επιλογή κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του υλικού .

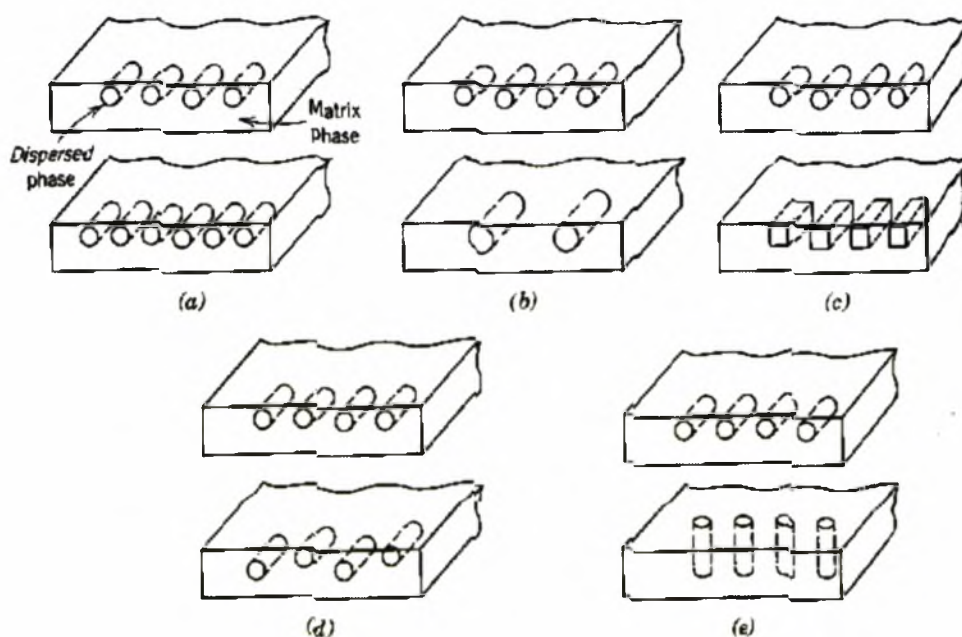
Μία γενική οδηγία αναφορικά με τα θερμοκρασιακά όρια για κάθε ομάδα υλικών παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα :



Εικόνα 3 Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών [14]

Από τη μια πλευρά, η καλή λειτουργία του σύνθετου έγκειται στην επιλογή συμβατής μήτρας με τη διεσπαρμένη φάση. Ως διεπιφάνεια ορίζεται η κοινή επιφάνεια μεταξύ των δύο συστατικών υλικών καθώς και η περιοχή στα σύνορα αυτής της επιφάνειας.

Από την άλλη πλευρά, η ενισχυτική φάση είναι η φάση που προσδίδει στο σύνθετο υλικό τις βελτιωμένες ιδιότητές του συγκριτικά με τις ιδιότητες της μήτρας. Όμως πέρα από την δομή και την επιφανειακή μορφολογία των σύνθετων υλικών με ενισχυτικά μέσα, υπάρχουν και οι μικροσκοπικοί παράγοντες που αφορούν τα ενισχυτικά αυτά μέσα και που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες των συνθέτων όπως είναι η συγκέντρωση, το μέγεθος, το σχήμα, η κατανομή/ευθυγράμμιση, ο προσανατολισμός καθώς και το μήκος τους.



Εικόνα 4 Διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες σύνθετων υλικών: (α) συγκέντρωση, (β) μέγεθος, (γ) σχήμα, (δ) κατανομή, (ε) προσανατολισμός [13]

Οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των δύο φάσεων, των σχετικών τους ποσοστών αναλογίας και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης. Η τελευταία σημαίνει το σχήμα και το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων, την κατανομή τους, και τον προσανατολισμό τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά φαίνονται στο παραπάνω σχήμα.

Στην παρούσα εργασία όπως έχει ήδη προαναφερθεί θα επικεντρωθούμε στην επιρροή που ασκεί το μέγεθος των φυλλιδίων και η κατανομή τους σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας μέσω των πολυμερικών μεμβρανών και συγκεκριμένα στον συντελεστή διάχυσης[3].

## B1.2 Νανοςύνθετα Υλικά

### B.1.2.1 Γενικά

Ως νανοσύνθετα ορίζονται τα υλικά, τα δομικά στοιχεία, συμπλέγματα, κρυσταλλίτες ή μόρια των οποίων έχουν τουλάχιστον μια διάσταση σε νανόμετρα, π.χ. από 1 έως 100 nm, συνήθως λιγότερο από 50 nm. Στα νανοσύνθετα υλικά περιλαμβάνονται ατομικά συγκροτήματα, πολυεπίπεδα ή στοιβαδικά φιλμ, νηματοειδής δομές και χύδην νανοδομημένα υλικά.

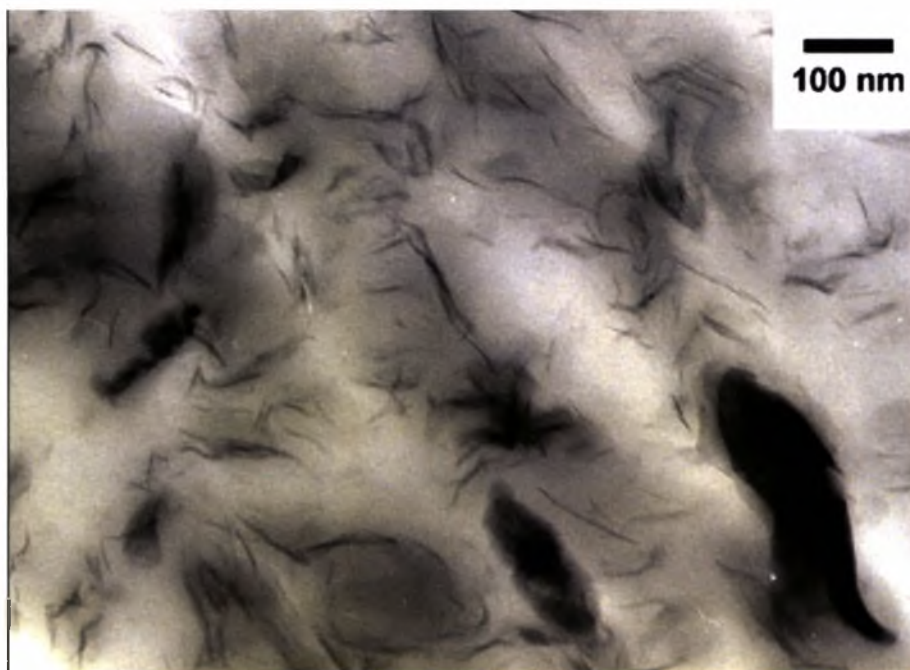
Η επιστήμη και τεχνολογία των νανοδομών είναι πλέον ένα αναγνωρισμένο, πολύ ευρύ και διεπιστημονικό πεδίο έρευνας και ανερχόμενη εφαρμογή. Είναι μια από τις πιο ορατές και αναπτυσσόμενες περιοχές έρευνας πάνω στην επιστήμη των υλικών. Η έκρηξη του ερευνητικού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος σε αυτά τα υλικά ξεκινάει από τις αξιοσημείωτες βελτιώσεις σε θεμελιώδη οπτικές, ηλεκτρικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού που προκύπτουν πηγαίνοντας από ένα απείρως επεκταμένο στερεό σε ένα σωματίδιο ενός υλικού που αποτελείται από πεπερασμένο αριθμό ατόμων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η φυσική των νανοδομών μπορεί να διαφέρει πολύ από τη μακροσκοπική συμπεριφορά του ίδιου υλικού, προσφέροντας συχνά ανώτερες ιδιότητες που εγγυώνται μεγάλο ενδιαφέρον σε αυτά τα υλικά[2].

#### **B.1.2.2 Είδη και Εφαρμογές Νανοσύνθετων υλικών**

##### **Νανοσύνθετα Πυριτικά Πολυμερή**

Τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί ένα ενδιαφέρον στη μελέτη των νανοσύνθετων πυριτικών υλικών με στοιβάδες πολυμερών, διότι συχνά επιφέρουν αξιοσημείωτες βελτιώσεις στις ιδιότητες των υλικών, με πολύ μικρό ποσοστό ανόργανης φάσης, σε σύγκριση με συνήθη σύνθετα, όπου χρειάζεται μια σημαντική ποσότητα πληρωτικού για μια ενδιαφέρουσα ενίσχυση ιδιοτήτων του υλικού. Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να περιλαμβάνουν αυξημένη ελαστικότητα, αντοχή και θερμική αντίσταση, μειωμένη διαπερατότητα αερίων και ευφλεκτότητα, και αυξημένη βιοδιασπασιμότητα των βιοδιασπώμενων πολυμερών. Τέτοιες βελτιώσεις κάνουν τα υλικά κατάλληλα για εφαρμογές σε πολλά διαφορετικά πεδία, από αυτοκίνηση, μέχρι μοτοκύκλους και συσκευασίες.





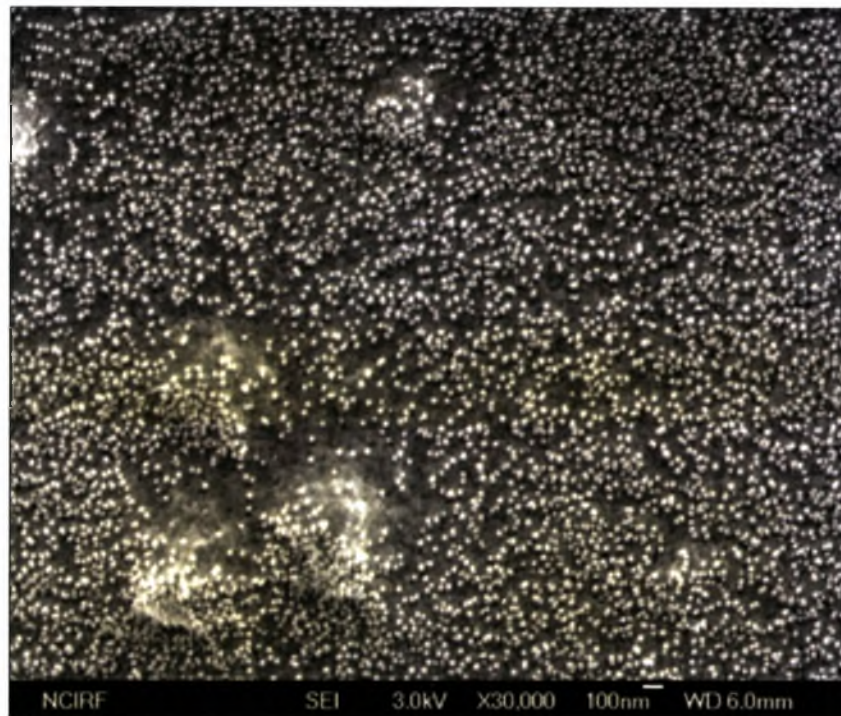
Εικόνα 5 Φωτομικρογραφία TEM από σύνθετο MMT-nylon 6[2]

### **Οργανικές-ανόργανες Υβριδικές Επενδύσεις ( μέσω της τεχνικής sol-gel )**

Μια δεύτερη κατηγορία σύνθετων υλικών, με οργανικά και ανόργανα μέρη βαθειά συνδεδεμένα σε νανοκλίμακα, έχει αναπτυχθεί, με τη χρήση της χημείας sol-gel. Η διαδικασία sol-gel βασίζεται κυρίως σε ανόργανες πολυμερείς αντιδράσεις και είναι μια μέθοδος χημικής σύνθεσης που συχνά χρησιμοποιείται για την προετοιμασία ανόργανων υλικών όπως γυαλί και κεραμικά. Η πιο σχετική ιδιότητα αυτής της τεχνικής είναι η χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας που παρέχει ευκαιρίες δημιουργίας αγνής και καλά ελεγχόμενης σύνθεσης οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών με μικρό μοριακό βάρος και οργανικά μόρια με κατάλληλες ανόργανες ομάδες, που διατηρούν τη σταθερότητα και τα χαρακτηριστικά τέτοιων οργανικών φάσεων.



Αυτά τα υβριδικά υλικά έχουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές στον τομέα της συσκευασίας, ειδικά αν περιέχουν ένα υψηλό ποσοστό ανόργανης φάσης, όπως εύκολος έλεγχος των ιδιοτήτων βάσει μιας κατάλληλης επιλογής αντιδρώντων και καταλύτη και η εύκολη χρήση τέτοιων υλικών παραδείγματος χάριν ως λεπτές επικαλύψεις σε πλαστικά υποστρώματα[2].



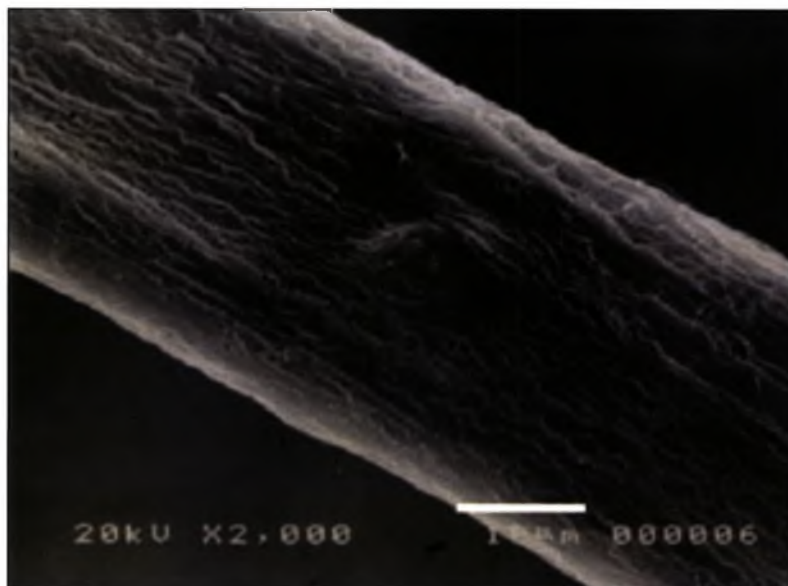
Εικόνα 6 Μικρογραφία FE-SEM ενός PVA/SiO<sub>2</sub> υβριδικού ζελέ με περιεχόμενα TEOS 0.04 mol.[2]

### Μικροϊνώδης Κυτταρίνη

Η μικροϊνώδης κυτταρίνη (MFC) είναι ένα βιοαποικοδομήσιμο σύστημα που παράγεται από την αποκόλληση κυτταρινικών ινών σε ομογενοποιητές υψηλής πίεσης και αν και είναι γνωστή από τη δεκαετία του 80 μόνο τα τελευταία χρόνια έχει αναγνωριστεί για τις εκπληκτικές της ιδιότητες, υποσχόμενη μία ποικιλία εφαρμογών.

Μια πλήρως αποκολλημένη MFC αποτελείται από μακριές λεπτές ίνες, μεταξύ 700nm και 1μm με διάμετρο 10-20nm. Η MFC αποτελείται από νανοδομές με μεγάλη δυσκαμψία και αντοχή, κρυστάλλους με αυτοοργάνωτες ιδιότητες και ομάδες

υδροξυλίου στην επιφάνεια, δίνοντας έτσι πιθανούς χώρους αντίδρασης για περαιτέρω αλλαγές. Είναι διαλυτή στο νερό όπου τείνει να σχηματίζει ένα υψηλά ιξώδες ζελέ ψευδοπλαστικού.



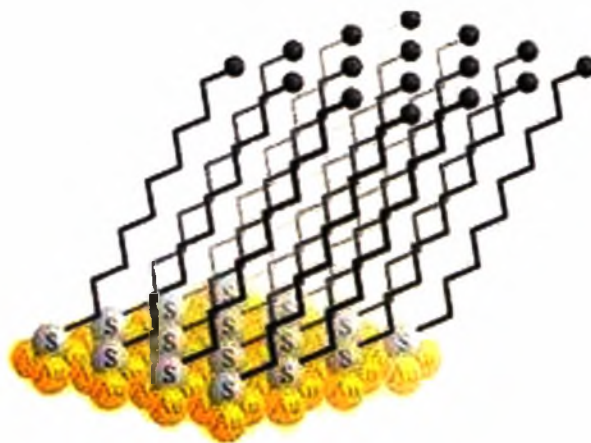
Εικόνα 7 Μικρογραφία SEM μιας στοιχειώδους ίνας (Scale bar: 10μm)[2]

Υπάρχουν πολλές πιθανές εφαρμογές για μια νέα κατηγορία σελουλόζης όσον αφορά τον τομέα του χαρτιού και του χαρτονιού : Μπορεί λόγω των ιδιοτήτων της να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως η αντοχή της επιφάνειας για την αποφυγή απελευθέρωσης ινών, ή το σχηματισμό νανοεπενδύσεων. Η MFC είναι μια ελκυστική οργανική και βιοδιασπώμενη ενίσχυση για νανοσύνθετα πολυμερή εξαιτίας της υψηλής αναλογίας, των καλών μηχανικών ιδιοτήτων και της ικανότητας να φτιάχνει δίκτυα. Φιλμ από αγνή MFC μπορούν επίσης να αντέξουν μεγάλες τάσεις και κοπώσεις πριν την αστοχία και ως συνέπεια, η MFC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιοδιασπώμενα σύνθετα. Στα τελευταία χρόνια, αρκετά σύνθετα συστήματα έχουν μελετηθεί και ετοιμασθεί, είτε από την οπτική της μηχανικής ή των μεμβρανών, δείχνοντας αξιοσημείωτες βελτιώσεις από την προσθήκη του MFC[2].

### **Αυτοδιατασσόμενες Μονομοριακές Στρώσεις ( SAM )**

Τα οργανικά μόρια μπορούν να μαζευτούν αυθόρμητα σε διάφορες επιφάνειες για να σχηματίσουν μια υψηλής τάξης, κρυσταλλική μονομοριακή στρώση, στην

οποία οι αλυσίδες υδρογονάνθρακα είναι σχεδόν προσανατολισμένες κάθετα στην επιφάνεια, όπως στην παρακάτω εικόνα :

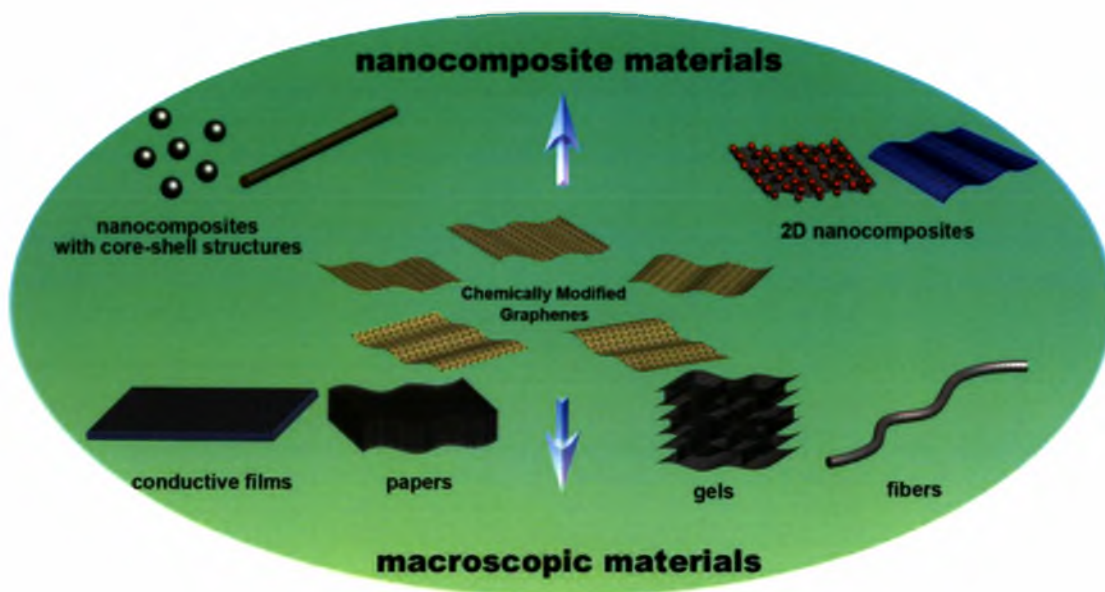


Εικόνα 8 Αυτοσυναρμολογούμενη μονομοριακή στρώση στο χρυσό[2]

Ο σχηματισμός μονομοριακών από την οργάνωση των επιφανειακών μορίων στις επιφάνειες είναι ένα παράδειγμα του γενικού φαινομένου της αυτοδιάταξης. Η ικανότητα της ένωσης των ομάδων ουράς και κεφαλής τις κάνει ιδανικά συστήματα για μια πιο θεμελιώδη κατανόηση του μηχανισμού που επηρεάζεται από ανταγωνιστικά διαμοριακές, μοριακές υποστρωμάτων και μοριακές διαλύτη αλληλεπιδράσεις.

Αυτά τα υλικά συχνά παρουσιάζουν οπτικές, οπτικοηλεκτρικές, μηχανικές, χημικές ή άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες για πιθανές εφαρμογές, οι οποίες δεν είναι προσβάσιμες με ανόργανα υλικά. Εκτός από τους οι κλασσικούς τομείς της τεχνολογίας, τα λεπτά οργανικά φιλμ μπορούν να παίξουν ένα σημαντικό ρόλο στη διασύνδεση βιοτεχνολογικών συσκευών. Μια σημαντική εφαρμογή αυτών των υλικών ανήκει στο πεδίο των ιδιοτήτων φραγμού : έχει αποδειχτεί ότι το λεπτό ( 1-3nm ) φιλμ υδρογονάνθρακα των SAM μπορεί να προσφέρει σημαντική προστασία από οξείδωση μιας μεταλλικής επιφάνειας. Αυτό βασίζεται στο ότι ο ρυθμός οξείδωσης μικραίνει όσο τα στοιχεία του SAM μακραίνουν, δίνοντας έτσι ένα παχύτερο στρώμα φραγμού[2].

## Πορώδη Νανοσύνθετα Γραφενίου



Εικόνα 9 Κατασκευές γραφενίου[11]

Πρόσφατη πρόοδος έρευνας για το γραφένιο δημιούργησε ευρύ ενδιαφέρον στα 2Δ νανοϋλικά και στα σχετικά πορώδη νανοσύνθετα εκτός από τους άνθρακες. Σαν πρώτη προσέγγιση, πάνω στην κατασκευή των πορώδων υλικών βασισμένη στη χημικά εξαγώμενη γραφίνη, διαφορετικά πορώδη νανοφύλλα όπως άνθρακας, μέταλλο , οξείδια μετάλλου και νανοϋβρίδια θα παραχθούν έτσι ώστε να έχουν τα ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά της υψηλής αναλογίας και μονοδιαχυτότητας. Σε δεύτερη φάση, θα φτιαχτούν 3Δ πορώδης αρχιτεκτονικές βασισμένες στην διάταξη των στρωμάτων γραφενίου. Αυτά τα υλικά δείχνουν μεσοπορώδη δομή και μεγάλες επιφάνειες που μπορούν να διευκολύνουν τη διάχυση φιλοξενούμενων ιόντων ή μορίων σε πολλά ηλεκτροχημικά συστήματα. Σα συνέπεια, αυτά τα πορώδη υλικά έχουν μεγάλες δυνατότητες στην περιοχή της κατάλυσης, των αισθητήρων, των υπερπυκνωτών και των μπαταριών[11].

## Θερμοσκληρυνόμενες Ρητίνες

Η ευφλεκτότητα των οργανικών πολυμερικών πλεγμάτων ( σύνθετα ενισχυμένα με ίνες ), περιορίζει τη χρήση τους σε εμπορικά αεροσκάφη όπου ο κίνδυνος φωτιάς είναι ένας σημαντικός παράγοντας σχεδίασης. Στην παρούσα



χρονική στιγμή, δεν υπάρχουν προσιτές, επεξεργάσιμες ρητίνες για εσωτερικά αεροσκαφών, ανθεκτικά στη φωτιά εφόσον τα περισσότερα οργανικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό αναφλέγονται και καίγονται άμεσα από έκθεση σε φωτιά από καύσιμα[10].



Εικόνα 10 Κατασκευή εσωτερικού πάνελ[10].

Η Γεωπολυμερική ρητίνη στο δοχείο ενός εσωτερικού πάνελ αξιολογείται ως ένα πλέγμα για πυρίμαχα σύνθετα ενισχυμένα με ίνες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εσωτερικά πάνελ και χιτώνια φορτίου μιας καμπίνας αεροσκάφους. Η Γεωπολυμερική είναι μια ρητίνη με δύο υγρά ανόργανα σκέλη με βάση το νερό που σκληραίνει στους 80 βαθμούς Κελσίου σε ένα κεραμικό με διπλή πυκνότητα νερού. Παρακάτω φαίνεται μια δοκιμή σε φωτιά της Γεωπολυμερικής ρητίνης[10].



Εικόνα 11 Δοκιμή με καυστήρα λαδιού σε πυρίμαχο σύνθετο[10].

## Ζεολιθικές Μεμβράνες

Νέους ορίζοντες στη χημική βιομηχανία ανοίγει η επιστημονική έρευνα για τις ζεολιθικές μεμβράνες. Μεταξύ των επιστημόνων που δραστηριοποιούνται ενεργά σε αυτό τον τομέα είναι η ερευνητική ομάδα του καθηγητή Μιχαήλ Τσαπατσή στο Πανεπιστήμιο της Μινεσότα.

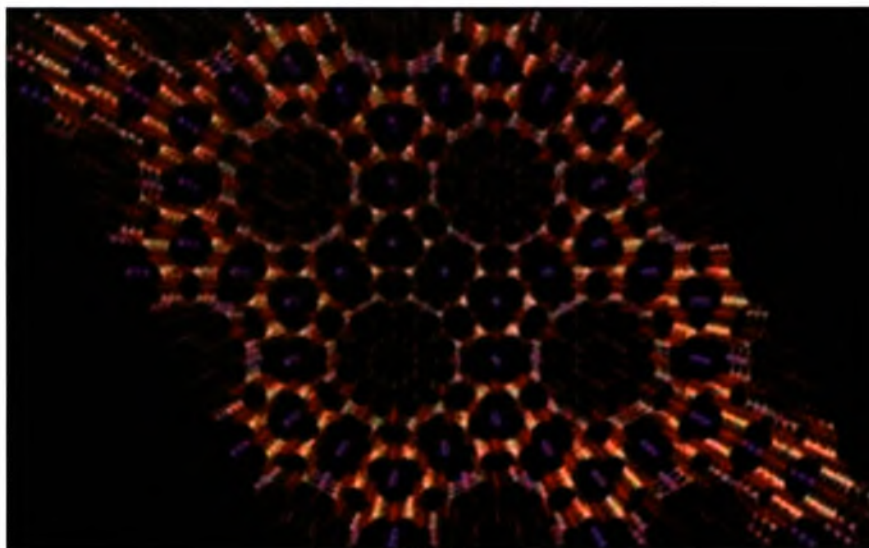
Με την ομάδα του καθ. Μ. Τσαπατσή (Τμήμα Χημικών Μηχανικών και Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου της Μινεσότας) συνεργάζεται τα τελευταία 5 χρόνια το Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» όσον αφορά την κατασκευή, τη βελτιστοποίηση, αλλά και εφαρμογές των ζεολιθικών μεμβρανών.

Οι ζεόλιθοι (στερεά σώματα με πόρους πολύ συγκεκριμένων διαστάσεων που συχνά

αποκαλούνται «μοριακά κόσκινα»), γνωστοί για πάνω από 250 χρόνια, ανήκουν στην οικογένεια των ανόργανων πορωδών υλικών με ευρύ πεδίο εφαρμογών στην κατάλυση, για παράδειγμα στη μετατροπή βαρέων υδρογονανθράκων σε ελαφρύτερους και πιο πτητικούς, στο μοριακό διαχωρισμό αερίων και υγρών, όπως στον εμπλουτισμό νερού,αέρα,κ.λπ.

Η ομάδα του καθηγητή Μ. Τσαπατσή ανακάλυψε νέους τρόπους για τον έλεγχο και την τροποποίηση των πόρων των ζεολίθων, καθώς και την κατασκευή λεπτότερων και πιο αποτελεσματικών ζεολιθικών μεμβρανών, ανοίγοντας νέους ορίζοντες στη χημική βιομηχανία για αποτελεσματικότερες και ταχύτερες διεργασίες, με χαμηλότερο κόστος, εξοικονόμηση ενέργειας και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Η τεχνική βασίζεται στην κατασκευή νανο-φυλλιδίων ζεολίθων πάχους μερικών νανομέτρων, μέσω της τεχνικής της απολέπισης, την εναπόθεση σε πορώδη υποστρώματα και τη δευτεροταγή ανάπτυξη προς δημιουργία ενός ομοιόμορφου, εξαιρετικά λεπτού, λειτουργικού στρώματος πάχους της τάξης των 200 νανομέτρων.[6][7]



Εικόνα 12 Ζεολιθικές μεμβράνες για εφαρμογές στη χημική βιομηχανία[6]

## B.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Η μεμβράνη είναι μια διαπερατή ή ημιπερατή φάση, η οποία συχνά αποτελείται από ένα λεπτό πολυμερές ή άλλης φύσης υλικό, που περιορίζει την κίνηση ορισμένων συστατικών. Σύμφωνα με τον κατά IUPAC ορισμό πρόκειται για μια δομή, με πολύ μεγάλες πλευρικές διαστάσεις σε σχέση με το πάχος της και μέσω της οποίας, υπό την επίδραση διαφόρων κινητήριων δυνάμεων, μπορεί να λάβει χώρα το φαινόμενο μεταφοράς μάζας .

Πιο πρακτικά, είναι ένα υλικό διαμορφωμένο σαν λεπτό στρώμα ή στοιβάδα, που παρεμβάλλεται ανάμεσα σε δύο ρευστές φάσεις (μίγματα ή διαλύματα) και το οποίο είναι διαπερατό από τα συστατικά αυτών των δύο φάσεων. Όμως, επειδή κάθε συστατικό έχει διαφορετική δυνατότητα διέλευσης μέσω της μεμβράνης, μπορούμε να επιβάλλουμε, με τη βοήθεια κατάλληλης κινητήριας δύναμης (π.χ. πίεση, συγκέντρωση) τη μετακίνηση υλικού από τη μία φάση προς την άλλη και σαν αποτέλεσμα να έχουμε διαφορετικές συστάσεις στην πλευρά προς την οποία γίνεται η κίνηση σε σχέση με την άλλη πλευρά. Δηλαδή, αυτή η επιπρόσθετη φάση συνιστά έναν φραγμό-μόνωση μεταξύ ενός ρεύματος τροφοδότησης προς διαχωρισμό και ενός ρεύματος προϊόντων.

Η μεμβράνη ελέγχει τους σχετικούς ρυθμούς μεταφοράς των συστατικών μέσω αυτής και χωρίζει την τροφοδοσία σε ένα ρεύμα εμπλουτισμένο σε συγκεκριμένα συστατικά και σε ένα ρεύμα χαμηλής συγκέντρωσης σε αυτά. Γι' αυτό, οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μια εκλεκτικότητα ως προς τη διέλευση των μορίων και μπορούν να χρησιμεύσουν σε διεργασίες διαχωρισμού μιγμάτων ή διαλυμάτων στα συστατικά τους. Η κινητήρια δύναμη για διαχωρισμό αερίων και ατμών είναι η διαφορά μερικής πίεσης διαμέσου της μεμβράνης, ενώ για υγρά είναι η διαφορά συγκέντρωσης.

Οι μεμβράνες, ανάλογα με το υλικό από το οποίο είναι φτιαγμένες, διακρίνονται σε ανόργανες και πολυμερικές. Οι πρώτες συνήθως αποτελούνται από κεραμικά υλικά, ζεόλιθους και ορισμένες περιπτώσεις κατάλληλα παρασκευασμένων μεταλλικών μεμβρανών. Οι ανόργανες μεμβράνες είναι μικροπορώδεις, δηλαδή η



εκλεκτικότητά τους οφείλεται στην ύπαρξη πόρων με πολύ μικρές διαστάσεις που επιτρέπουν τη διέλευση μόνο σε σωματίδια με μέγεθος κάτω από ορισμένες διαστάσεις (μικρομόρια, μακρομόρια, κολλοειδή σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος πόρων της κάθε μεμβράνης).

Επίσης, οι διαστάσεις, το σχήμα, η ευκαμψία ή δυσκαμψία και η μάζα των μορίων που μπορούν να διέλθουν μέσα από τους πόρους επηρεάζουν και την ταχύτητα διέλευσης αντίστοιχου συστατικού μέσω της μεμβράνης. Οι ανόργανες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυρίως στο διαχωρισμό αερίων μιγμάτων, και μάλιστα για συστατικά μικρού μοριακού βάρους, γιατί εκεί έχουμε μεγαλύτερους ρυθμούς διάχυσης αλλά και μεγαλύτερες διαφορές ως προς τη διαχυτότητα, πράγμα που καθιστά τη διεργασία πιο αποδοτική. Οι μεμβράνες αυτές πλεονεκτούν ως προς τη θερμική αντοχή και τη χημική σταθερότητα αλλά μειονεκτούν στο κόστος και στη μηχανική αντοχή.

Οι πολυμερικές μεμβράνες πλεονεκτούν εκεί όπου μειονεκτούν οι ανόργανες – και το αντίστροφο. Είναι κατάλληλες για διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε πιο ήπιες συνθήκες, ιδίως όσον αφορά τη θερμοκρασία που δε μπορεί να ανεβεί σε πολύ υψηλά επίπεδα χωρίς να αποσυντεθεί το πολυμερικό υλικό. Μολονότι είναι δυνατό να σχηματιστούν μεμβράνες με πόρους διαφόρων διαστάσεων, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λεγόμενες ασύμμετρες μη πορώδεις, πυκνές μεμβράνες. Ο χαρακτηρισμός τους ως ασύμμετρες οφείλεται στην ιδιόμορφη δομή τους από δύο στρώματα με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Γενικότερα, οι πυκνές μη πορώδεις μεμβράνες, έχουν πολύ μικρότερο συντελεστή διαπερατότητας από τις μικροπορώδεις αλλά, λόγω του πολύ μικρού πάχους τους, ο ρυθμός διερχόμενης ποσότητας ανά μονάδα εγκάρσιας επιφάνειας μπορεί να είναι πολύ μεγάλος.

Εκτός από τις ασύμμετρες και τις ελαστομερείς μεμβράνες, υπάρχουν επίσης και μεμβράνες αποτελούμενες από άμορφα πολυμερή των οποίων η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) είναι πάνω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτά, η διαχυτότητα παίζει πρωτεύοντα ρόλο, ενώ στα ελαστομερή υλικά, η διαλυτότητα είναι εξ ίσου, αν όχι περισσότερο σημαντική. Η σχετική ακαμψία που χαρακτηρίζει τη δομή αυτών των άμορφων πολυμερών τα καθιστά παρόμοια από αυτή την άποψη με τις ανόργανες μεμβράνες, αν και από την άποψη των στατικών χαρακτηριστικών μοιάζουν με τις ελαστομερείς μεμβράνες, γιατί πρόκειται για άμορφα υλικά. Έτσι οι

άμορφες πολυμερικές μεμβράνες βρίσκουν εφαρμογή περισσότερο σε διαχωρισμούς αερίων μιγμάτων, κυρίως χαμηλού μοριακού βάρους όπως π.χ. για το διαχωρισμό του ατμοσφαιρικού αέρα σε οξυγόνο και άζωτο. Τα ελαστομερή υλικά θα χρησιμεύσουν σε περιπτώσεις βαρύτερων συστατικών ή υγρών. Ωστόσο, η διάκριση δεν είναι απόλυτη και σημαντικό ρόλο παίζει η χημική ομοιότητα μεταξύ πολυμερούς και διερχόμενων συστατικών .[2]

### **B.3. ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΕΣΩ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ**

#### **B.3.1. Είδη Διάχυσης**

Γενικά διάχυση, ή παθητική μεταφορά, χαρακτηρίζεται η τάση των μορίων μιας ουσίας να διασπείρονται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης. Η τάση αυτή εκδηλώνεται με αντίστοιχη μετακίνηση των μορίων. Τούτο σημαίνει πως η μετακίνηση των μορίων γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, με μεγαλύτερο ρυθμό από τη περιοχή της υψηλότερης συγκέντρωσης. Κάποια στιγμή οι συγκεντρώσεις εξισώνονται, που όμως δεν εμποδίζει την μετακίνηση των μορίων που συνεχίζεται, αυτή τη φορά, με σταθερό ρυθμό.

Επίσης με τον ίδιο όρο διάχυση, ονομάζεται το φαινόμενο της αυθόρμητης ανάμιξης δύο ή περισσοτέρων χημικών ουσιών, που βρίσκονται σε επαφή και που σχηματίζουν (με τη πάροδο του χρόνου) μίγμα ή διάλυμα.

Ιδιαίτερη σημασία αποκτά το φαινόμενο αυτό στα κύτταρα που πολλές διεργασίες τους οφείλονται στη διάχυση, (δείτε κυτταρική μεμβράνη).

Όταν έρχονται σ' επαφή δύο αέρια διασπείρονται μεταξύ τους, γιατί τα κινούμενα μόρια κάθε αερίου αναμιγνύονται με τα μόρια του άλλου. Αυτό συμβαίνει και με υγρά ή στερεά που διαλύονται με διάχυση. Τα ιόντα ή τα μόρια της διαλυμένης ουσίας διαχέονται σιγά σιγά στα αντίστοιχα του διαλύτη, δημιουργώντας τελικά ένα

διάλυμα με μια ομοιόμορφη συγκέντρωση. Στη συνέχεια ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των ειδών διάχυσης.

- **Αυτοδιάχυση (self-diffusion):** Σύμφωνα με τον κατά IUPAC ορισμό, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης είναι ο συντελεστής διάχυσης ( $D_i^*$ ) του ισοτού (i) αριθμού ειδών όταν το χημικό δυναμικό ισούται με μηδέν. Συνδέεται με τον συντελεστή διάχυσης ( $D_i$ ) βάσει της σχέσης:

$$D_i^* = D_i \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln a_i}$$

, όπου  $a_i$  η ενεργότητα των ειδών στο διάλυμα και  $c_i$  η συγκέντρωση των ειδών (i).[3]

Species pair (solute-solvent) ♦	Temperature (°C) ♦	D (cm <sup>2</sup> /s) ♦	Reference ♦
Air (g) - Water (g)	25	0.282	[3]
Air (g) - Oxygen (g)	25	0.176	[3]

Εικόνα 13 Τιμές συντελεστή διάχυσης αερίων.[8]

Species pair (solute-solvent) ♦	Temperature (°C) ♦	D (cm <sup>2</sup> /s) ♦	Reference ♦
Hydrogen - Iron (s)	10	1.66x10 <sup>-9</sup>	[3]
Hydrogen - Iron (s)	100	124x10 <sup>-9</sup>	[3]
Aluminium - Copper (s)	20	1.3x10 <sup>-30</sup>	[3]

Εικόνα 14 Τιμές συντελεστή διάχυσης στερεών.[8]

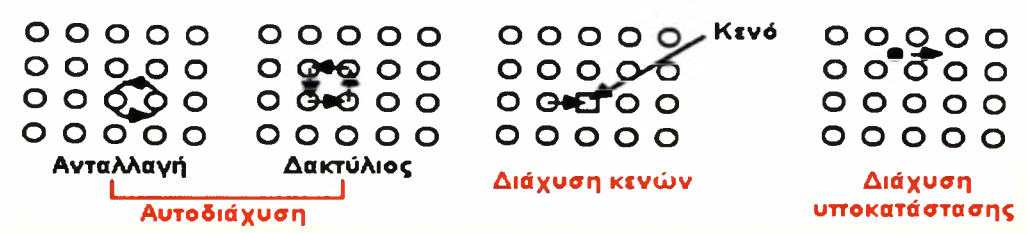
Species pair (solute-solvent) ♦	Temperature (°C) ♦	D (cm <sup>2</sup> /s) ♦	Reference ♦
Acetone (dis) - Water (l)	25	1.16x10 <sup>-5</sup>	[3]
Air (dis) - Water (l)	25	2.00x10 <sup>-5</sup>	[3]
Ammonia (dis) - Water (l)	25	1.64x10 <sup>-5</sup>	[3]
Argon (dis) - Water (l)	25	2.00x10 <sup>-5</sup>	[3]
Benzene (dis) - Water (l)	25	1.02x10 <sup>-5</sup>	[3]
Bromine (dis) - Water (l)	25	1.18x10 <sup>-5</sup>	[3]
Carbon Monoxide (dis) - Water (l)	25	2.03x10 <sup>-5</sup>	[3]
Carbon Dioxide (dis) - Water (l)	25	1.92x10 <sup>-5</sup>	[3]
Chlorine (dis) - Water (l)	25	1.25x10 <sup>-5</sup>	[3]
Ethane (dis) - Water (l)	25	1.20x10 <sup>-5</sup>	[3]
Ethanol (dis) - Water (l)	25	0.84x10 <sup>-5</sup>	[3]
Ethylene (dis) - Water (l)	25	1.87x10 <sup>-5</sup>	[3]
Helium (dis) - Water (l)	25	6.28x10 <sup>-5</sup>	[3]
Hydrogen (dis) - Water (l)	25	4.50x10 <sup>-5</sup>	[3]
Hydrogen sulfide (dis) - Water (l)	25	1.41x10 <sup>-5</sup>	[3]
Methane (dis) - Water (l)	25	1.49x10 <sup>-5</sup>	[3]
Methanol (dis) - Water (l)	25	0.84x10 <sup>-5</sup>	[3]
Nitrogen (dis) - Water (l)	25	1.88x10 <sup>-5</sup>	[3]
Nitric oxide (dis) - Water (l)	25	2.60x10 <sup>-5</sup>	[3]
Oxygen (dis) - Water (l)	25	2.10x10 <sup>-5</sup>	[3]
Propane (dis) - Water (l)	25	0.97x10 <sup>-5</sup>	[3]
Water (l) - Acetone (l)	25	4.56x10 <sup>-5</sup>	[3]
Water (l) - Ethyl alcohol (l)	25	1.24x10 <sup>-5</sup>	[3]
Water (l) - Ethyl acetate (l)	25	3.20x10 <sup>-5</sup>	[3]

Εικόνα 15 Τιμές συντελεστή διάχυσης υγρών.[8]

• **Διάχυση αντικατάστασης ή διάχυση κενών (substitutional diffusion):** Αφορά τα κρυσταλλικά στερεά και είναι η μεταφορά ξένων ατόμων ή κενών (οπών) σε πλεγματικές θέσεις του μητρικού κρυσταλλικού πλέγματος. Στην περίπτωση αυτή, το μέγεθος ξένων και μητρικών ατόμων είναι περίπου ίδιο και ο μηχανισμός διευκολύνεται πολύ από την ύπαρξη κενών στο αρχικό πλέγμα. Γενικά, κατά την εξέλιξη της διάχυσης παρατηρείται ροή ατόμων και κενών. [3]

• **Διάχυση υποκατάστασης (interstitial diffusion):** Είναι η μεταφορά ξένων ατόμων σε παραπλεγματικές θέσεις του μητρικού κρυσταλλικού πλέγματος.

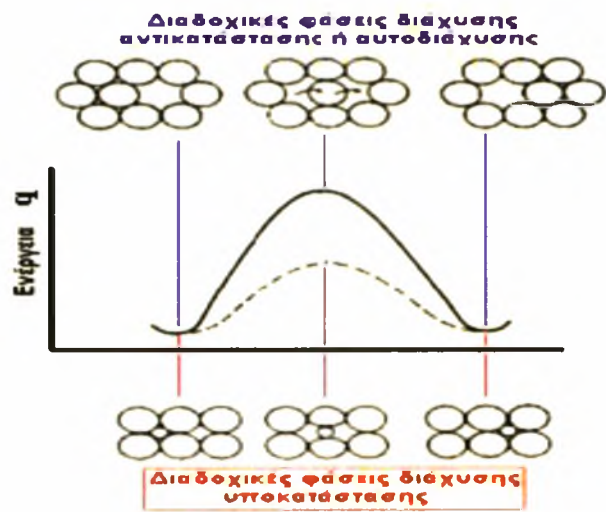
Χαρακτηριστικά παραδείγματα των διαφόρων ειδών διάχυσης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα. [3]



Εικόνα 16 Είδη διάχυσης σε κρυσταλλικά στερεά[3]

**B.3.2 Μηχανισμοί Διάχυσης**

Στη διάχυση αντικατάστασης (και συμπλήρωσης κενών) και στην αυτοδιάχυση, τα άτομα μπορούν να μετακινηθούν από τη μία θέση στην άλλη, αν η ενέργεια που προέρχεται από τη θερμική διέγερσή τους υπερβεί την ενέργεια ενεργοποίησής τους  $q$ . Η ύπαρξη κενών ή ατελειών πλέγματος με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας διευκολύνουν τη μετακίνηση αυτή. [3]

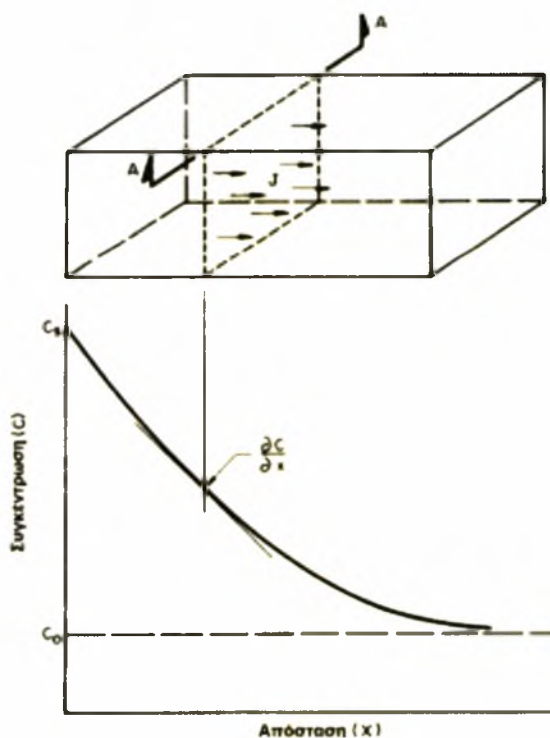


Εικόνα 17 Μεταβολή της ενέργειας ταλάντωσης ατόμου[3]

Η ενέργεια ενεργοποίησης στην αυτοδιάχυση και στη διάχυση αντικατάστασης είναι το άθροισμα της απαιτούμενης ενέργειας για τη δημιουργία κενού συν την ενέργεια για τη μετακίνησή του. Αντίθετα, στη διάχυση υποκατάστασης, λαμβάνει χώρα μετακίνηση ξένων ατόμων μικρότερου μεγέθους από τα μητρικά άτομα από μία παραπλεγματική θέση σε άλλη χωρίς να σημειώνεται μόνιμη μετακίνηση ατόμων του μητρικού πλέγματος. Συνεπώς, η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης στη διάχυση υποκατάστασης είναι μικρότερη από εκείνη της διάχυσης αντικατάστασης ή συμπλήρωσης πλεγματικών κενών.

### B3.3. Διάχυση κατά Fick

Το φαινόμενο αυτού του είδους διάχυσης περιγράφεται μαθηματικά από τους νόμους του Fick και για να συμβεί πρέπει να υφίσταται βάρθρωση της συγκέντρωσης του διαχεομένου στοιχείου κατά τη διεύθυνση μεταφοράς μάζας, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 18 Διάχυση και βάρθρωση συγκέντρωσης διαχεόμενου στοιχείου.[3]

Ένας γενικός ορισμός για τους νόμους του Fick είναι ότι ο 1<sup>ος</sup> νόμος αναφέρεται σε διάχυση υπό συνθήκες συγκέντρωσης χρονικά σταθερές, ενώ ο 2<sup>ος</sup> νόμος περιγράφει τη διάχυση υπό συνθήκες συγκέντρωσης χρονικά μεταβαλλόμενες.

**Πρώτος νόμος του Fick (Εικόνα 19) :** Η ταχύτητα διάχυσης μιας ουσίας (ή η ροή μάζας της ουσίας) μέσα από μια επιφάνεια είναι ανάλογη του εμβαδού της επιφάνειας, και της αρνητικής βαθμίδας της συγκέντρωσης σύμφωνα με την παρακάτω μαθηματική σχέση:

**Μαθηματική έκφραση:**  $J = -D \cdot \frac{dC}{dx}$  (B3.1)

όπου:

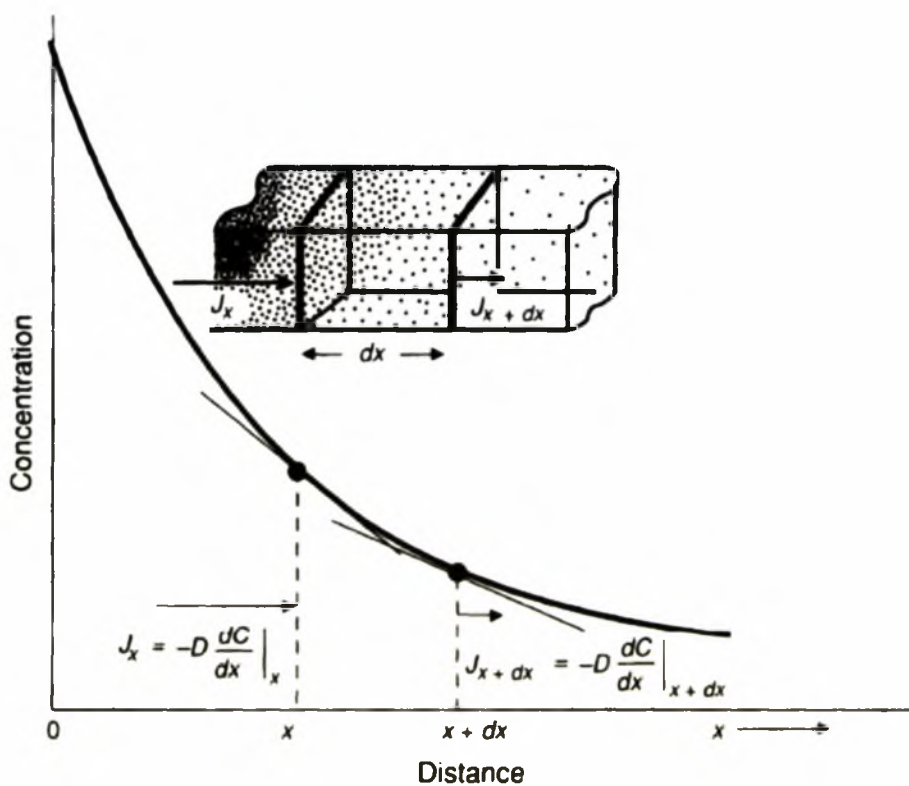
**J:** ροή μάζας ανά μονάδα επιφάνειας (σε kg/ sm<sup>2</sup>)

**dC/dx:** η βαθμίδα συγκέντρωσης της διαχεομένης ουσίας (σε (kg/m<sup>3</sup>)/m)

**D:** ο συντελεστής διάχυσης ο οποίος εκφράζει την ικανότητα των ατόμων προς διάχυση (σε m<sup>2</sup>/s)

Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η διάχυση γίνεται αντίθετα στη βαθμίδα συγκέντρωσης, δηλ. από περιοχές μεγάλης προς περιοχές μικρής συγκέντρωσης της διαχεόμενης ουσίας, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.[1]





Εικόνα 19 Πρώτος νόμος του Fick - βαθμίδα συγκέντρωσης και κατεύθυνση της διάχυσης.

**Δεύτερος Νόμος του Fick (Εικόνα 20):** Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης, σε κάθε σημείο του διαλύματος, είναι ανάλογη της χωρικής μεταβολής της ροής μάζας ( $J$ ) και δίδεται, υπό συνθήκες σταθερού συντελεστή διάχυσης, από την παρακάτω σχέση:

**Μαθηματική έκφραση:** 
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

όπου:

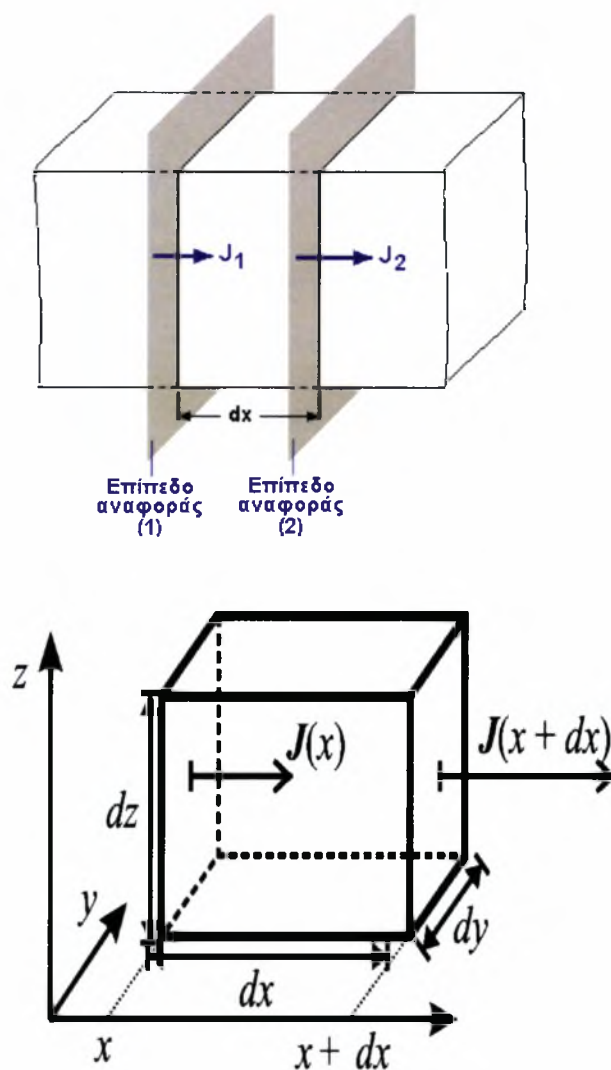
**C:** η συγκέντρωση διαχεομένων ατόμων (σε  $\text{kg/m}^3$ )

**x:** η απόσταση (σε m)

**t:** ο χρόνος (σε sec)

**D:** ο συντελεστής διάχυσης (σε  $\text{m}^2/\text{s}$ )





Εικόνα 20 2ος Νόμος του Fick.[3]

Η μεταφορά μάζας κατά μήκος της μεμβράνης που ποσοτικοποιείται μέσω του μεγέθους της ροής  $J$ , περιγράφεται από τον συντελεστή διάχυσης (διαχυτότητα)  $D$ , και σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick όπως προαναφέρθηκε και διατυπώθηκε, ισχύει:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (\text{B3.2})$$

ενώ σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο κατά Fick ισχύει:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{B3.3})$$

Σε σταθερές συνθήκες (συνθήκες μόνιμης κατάστασης) η σχέση (B3.3) μπορεί να γραφεί ως:

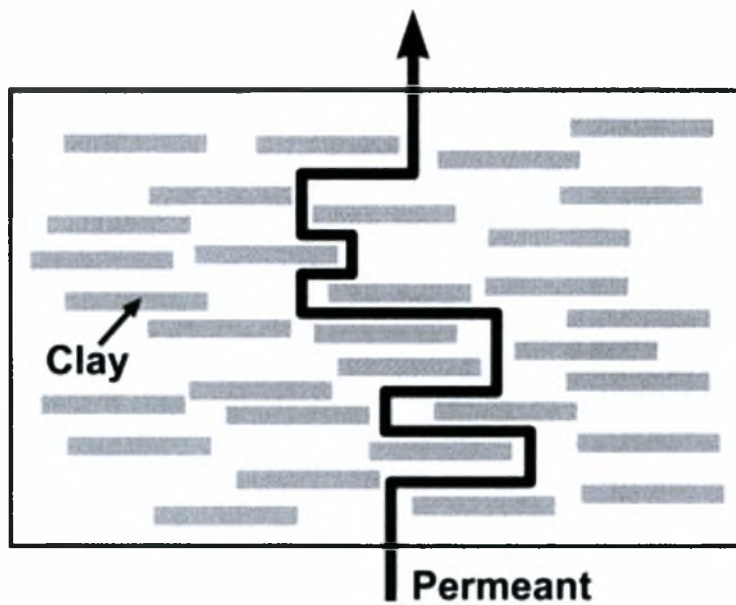
$$\frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dC}{dx} = \text{const.} \quad (\text{B3.4})$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (B4.2) και (B4.4) προκύπτει:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \frac{C_{out} - C_{in}}{\ell} \quad (\text{B3.5})[1]$$

#### **B.3.4. Παράγοντας βελτίωσης των ιδιοτήτων μόνωσης της μεμβράνης**

Καθώς αλλάζουν τα χαρακτηριστικά των φυλλιδίων στις σύνθετες μεμβράνες ( μέγεθος, ποσότητα, γεωμετρία, προσανατολισμός) αλλάζει και ο συντελεστής διάχυσης. Αυτό συμβαίνει διότι ανάλογα με την κατανομή των φυλλιδίων στη μήτρα, αλλάζει η απόσταση που θα διανύσουν τα διαχεόμενα είδη διαμέσου της μεμβράνης. Το ποσοστό που επηρεάζουν τα φυλλίδια την ταχύτητα διάχυσης, περιγράφεται από το συντελεστή βελτίωση μονωτικών ιδιοτήτων (*Barrier Improvement Factor – BIF*). Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται σχηματικά η αύξηση της απόστασης που διανύουν τα διαχεόμενα μόρια μέσω του σύνθετου πολυμερούς και στην μείωση της περιοχής που διατίθεται για διάχυση. Η διέλευση των ειδών διαμέσου των φυλλιδίων δεν είναι δυνατή καθώς τα φυλλίδια είναι μη διαπερατά. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται σχηματικά η αύξηση της απόστασης που διανύουν τα διαχεόμενα μόρια μέσω του σύνθετου πολυμερούς.[1]



Εικόνα 21 Αύξηση της διανυόμενης απόστασης για τα διαχεόμενα είδη μέσω σύνθετης πολυμερικής μεμβράνης, ενισχυμένη με φυλλίδια - Μηχανισμός του συντελεστή BIF.[4]

Η τελική μέτρηση η οποία μας δείχνει την αποτελεσματικότητα της μείωσης της διαπερατότητας μιας πολυμερικής μεμβράνης ισούται με την διαπερατότητα του αρχικού πολυμερούς προς την διαπερατότητα του σύνθετου πολυμερούς. Έτσι ο συντελεστής βελτίωσης των ιδιοτήτων μόνωσης, BIF ορίζεται ως  $\frac{P_0}{P_f}$  και

αποδεικνύεται ότι εκφράζεται επίσης από τους λόγους  $\frac{D_0}{D_f}$ ,  $\frac{J_0}{J_f}$  δεδομένου ότι η διαλυτότητα  $S$  δεν αλλάζει και οι συνθήκες παραμένουν οι ίδιες κατά την διάρκεια της διάχυσης τόσο στο καθαρό πολυμερές, όσο στην σύνθετη μεμβράνη.

Για να διαφοροποιήσουμε την αρχική κατάσταση (καθαρό πολυμερές) από την σύνθετη μεμβράνη (πολυμερές παρουσία φυλλιδίων) χρησιμοποιούμε τον δείκτη (0) και (f) ,αντίστοιχα για κάθε μεμβράνη.

Ο ορισμός του BIF που χρησιμοποιούμε στη παρούσα εργασία είναι ο:

$$BIF = \frac{D_0}{D_f}, D_0 > D_f$$

όπου **Barrier Improvement Factor**  $> 1$ . [1]

### **B.3.5. Σύντομη περιγραφή μοντέλων Διάχυσης**

#### **B.3.5.1. Μοντέλο Διάλυσης-Διάχυσης (Solution-Diffusion Model)**

Το solution diffusion model είναι ευρέως αποδεκτό ως το πρωταρχικό μοντέλο για την περιγραφή φαινομένων μεταφοράς σε σχέση με την διαφοροποίηση του χημικού δυναμικού και αφορά διεργασίες όπως είναι η διάλυση, η αντίστροφη ώσμωση και η διαπερατότητα των αερίων. Αυτοί οι διαφορετικοί τρόποι διάχυσης μπορούν να μετασχηματιστούν σε άλλους πιο πρακτικούς αλλάζοντας τα χημικά δυναμικά με μετρήσιμες δυνάμεις, χρησιμοποιώντας βασικές θερμοδυναμικές αρχές οι οποίες συσχετίζουν την διαφοροποίηση των χημικών δυναμικών με την πίεση, την θερμοκρασία, την συγκέντρωση και τις ηλεκτροκινητικές δυνάμεις. Επομένως στην περίπτωση της διαπερατότητας των αερίων, η διαφοροποίηση του χημικού δυναμικού μπορεί να συσχετιστεί με την διαφοροποίηση της συγκέντρωσης του αερίου μέσα στην μεμβράνη. Το μοντέλο αυτό προϋποθέτει ότι η πίεση μέσα στην μεμβράνη είναι ομοιόμορφη και η διαφοροποίηση του χημικού δυναμικού κατά μήκος της μεμβράνης μπορεί να εκφραστεί μόνο ως συνάρτηση της συγκέντρωσης. Όταν ικανοποιούνται αυτές οι συνθήκες τότε το Solution-Diffusion Model μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί η ροή ενός αερίου μέσω μιας πυκνής μεμβράνης.

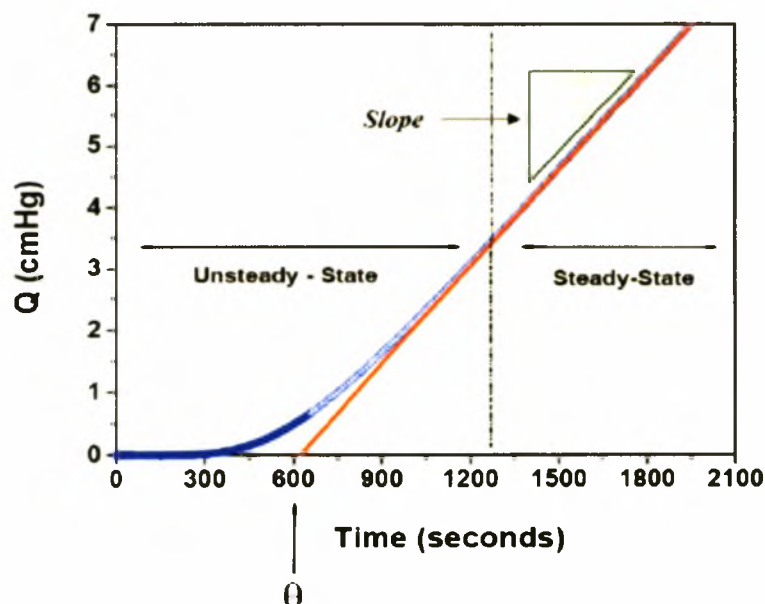
Η ροή μπορεί να οριστεί ως η ποσότητα του υλικού που περνάει από μια τομή της μεμβράνης σε ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα. Όταν χρησιμοποιούνται τα χημικά δυναμικά και ο πρώτος νόμος του Fick για να περιγράψουν την διαπερατότητα των αερίων, εύκολα γίνεται κατανοητό ότι το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Η διαπερατότητα των αερίων μπορεί να απλοποιηθεί θεωρώντας μονοδιάστατη ροή. Η υπόθεση της μονοδιάστατης ροής ισχύει, διότι οι διαφοροποιήσεις στην διάχυση και στην συγκέντρωση προς τις άλλες κατευθύνσεις είναι αμελητέες.[3]

Λόγω της ομοιομορφίας της επιφανειακής συγκέντρωσης, δεν υπάρχει διαφοροποίηση της στις άλλες κατευθύνσεις. Όταν χρησιμοποιηθούν όλες αυτές οι παραδοχές, τότε η περιγραφή του φαινομένου μεταφοράς ενός αερίου μπορεί να περιγραφεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$J_i = -L\nabla\mu_i \cong -L_i \frac{\partial\mu_i}{\partial x} \quad (\text{B3.6})[1]$$

### B.3.5.2. Μέθοδος χρόνου διαπερατότητας (Time Lag Method)

Time lag είναι ο χρόνος που απαιτείται για ένα αέριο προκειμένου να διαπεράσει μια μεμβράνη. Μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας διαφορικές ή ολοκληρωματικές τεχνικές που βασίζονται σε δεδομένα ρυθμών διαπερατότητας ή απορρόφησης. Σύμφωνα με την ολοκληρωματική τεχνική μετράται η συσσώρευση του αερίου σε ένα χώρο που προηγουμένως έχει εκκενωθεί σε συνάρτηση με τον χρόνο. Ο χώρος αυτός διαχωρίζεται από την πηγή του αερίου με μια μεμβράνη, η οποία προηγουμένως έχει υποστεί degassing (απομάκρυνση των αερίων που βρισκόταν στο εσωτερικό της). Το Time Lag ορίζεται στο σημείο όπου η πίεση είναι ίση με μηδέν, στο σημείο δηλαδή όπου η προέκταση της ευθείας του γραμμικού κομματιού της γραφικής παράστασης συναντά τον άξονα χ του χρόνου (σημείο θ στο διάγραμμα). Η καμπύλη αναφοράς χωρίζεται σε δύο περιοχές, όπου η πρώτη αναφέρεται στην διάχυση σταθερής κατάστασης (steady-state diffusion) και το γραμμικό τμήμα είναι η καμπύλη αναφοράς της. Η δεύτερη περιοχή είναι η περιοχή μη σταθερής διάχυσης (unsteady-state diffusion) και αναφέρεται στην αρχική αύξηση της πίεσης όπως φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.[3]

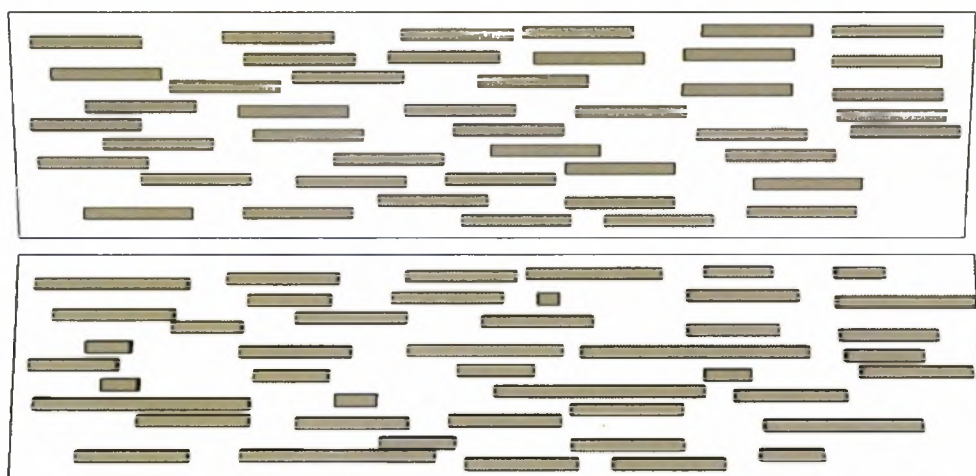


Εικόνα 22 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας διεύθυνσης ενός αερίου με χρήση της ολοκληρωματικής τεχνικής.[3]

## B.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΔΙΑΧΥΣΗΣ

### B.4.1. Επίδραση του μήκους των φυλλιδίων

Ο βαθμός δυσκολίας της διευθέτησης των φυλλιδίων στο εσωτερικό του πολυμερούς, αυξάνεται με την αύξηση του μήκους αυτών, καθώς ο διαθέσιμος χώρος είναι περιορισμένος και περιορίζεται ακόμη περισσότερο όταν μεγάλο μήκος φυλλιδίων συνδυαστεί με τον τυχαίο προσανατολισμό τους. Οι σύνθετες μεμβράνες διακρίνονται σε εκείνες που το μέγεθος (μήκος) των φυλλιδίων δεν διαφέρει, και σε εκείνες στις οποίες το μέγεθός τους ποικίλει. Στο παρακάτω σχήμα παρατηρούμε εικόνες που περιγράφουν τις δύο προαναφερθείσες κατηγορίες σύνθετων μεμβρανών.



Εικόνα 23 Γεωμετρικές κατανομής φυλλιδίων στο εσωτερικό πολυμερούς μεμβράνης.

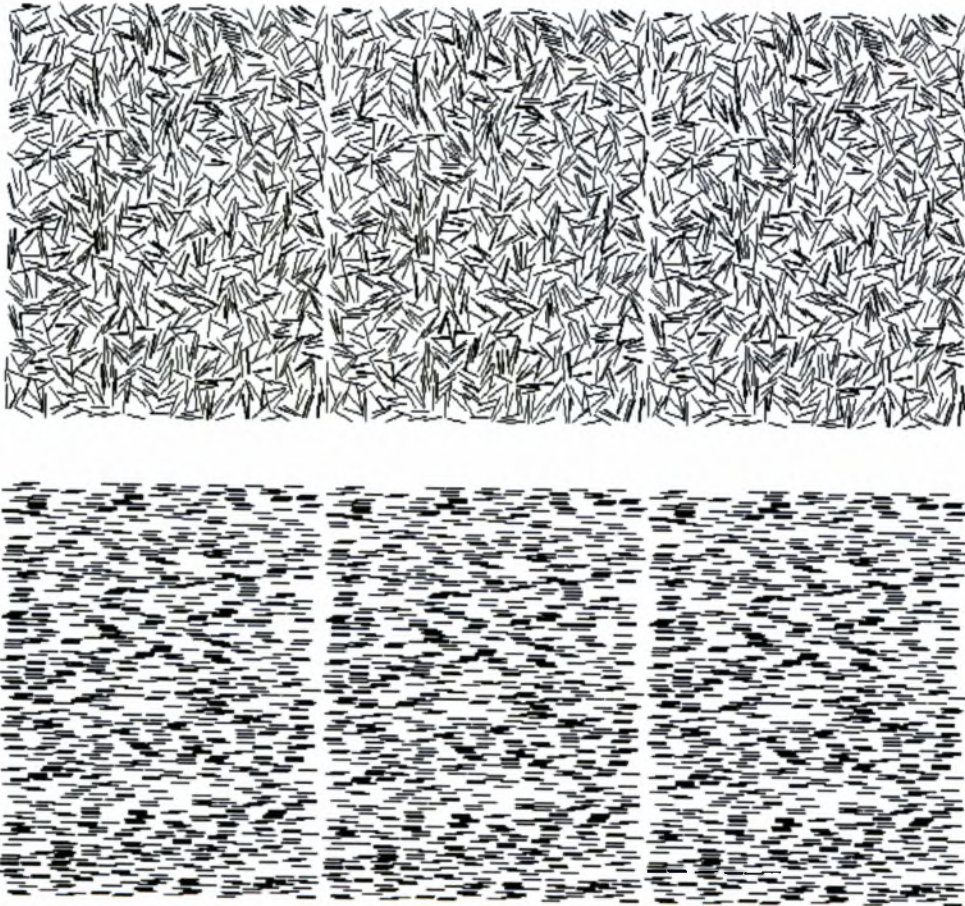
Κάτω : Διαφορετικού μεγέθους, Πάνω : Ομοίου μεγέθους[3]

Τέλος αναφέρουμε ότι στις περιοχές κοντά στα άκρα της μεμβράνης δεν υπάρχουν φυλλίδια. Σε αυτές τις περιοχές η διάχυση είναι αυξημένη λόγω της μη ύπαρξης εμποδίων και επομένως είναι λογικό να θεωρηθεί ότι ο συντελεστής BIF, υποβαθμίζεται συστηματικά όταν οι ροές σε αυτές τις περιοχές λαμβάνονται υπόψη για τον υπολογισμό του συνολικού ρυθμού διάχυσης.



#### **B.4.2. Επίδραση του προσανατολισμού και της συγκέντρωσης των φυλλιδίων**

Ο προσανατολισμός των φυλλιδίων σε μια πολυμερική μήτρα, η συγκέντρωσή τους, και η κατανομή τους παίζουν βασικό ρόλο στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Σχετικά με τον προσανατολισμό υπάρχουν δύο ακραίες διατάξεις: (1) παράλληλη ευθυγράμμιση των φυλλιδίων με τον άξονα τους σε μία κατεύθυνση, και (2) τελείως τυχαία διευθέτηση.

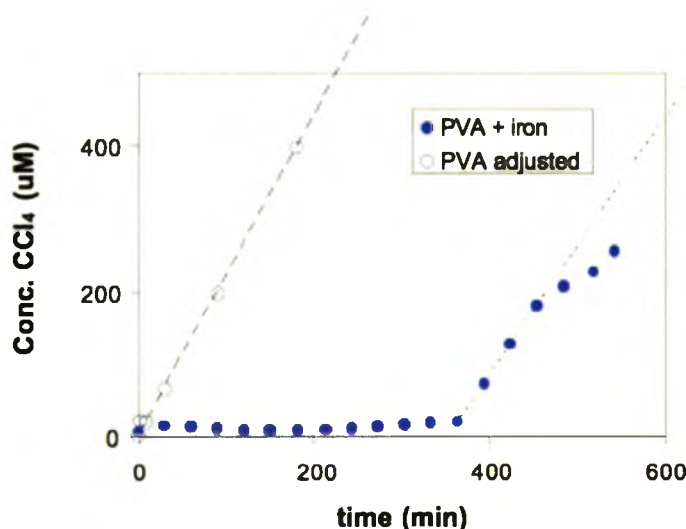


Εικόνα 24 Γεωμετρίες τυχαίας και προσανατολισμένης κατανομής φυλλιδίων.  
Πάνω : Τυχαία , Κάτω προσανατολισμένες.[3]

Για υψηλά ποσοστά φόρτισης ( $\phi > 20\%$ ) τίθενται ορισμένα προβλήματα στην κατασκευή του σύνθετου, αφού τα φυλλίδια δεν μπορούν για γεωμετρικούς λόγους να καλυφθούν πλήρως από το υλικό της μήτρας. Πολλές φορές, για την καλύτερη ενίσχυση της μήτρας δεν χρησιμοποιείται ένας, μόνον, τύπος φυλλιδίων αλλά μίγμα δύο ή περισσότερων τύπων. Τα παραγόμενα ονομάζονται υβριδικά σύνθετα (hybrid composites).[3]

### B.4.3. Επίδραση Αντιδρώντων Συμπλεγμάτων

Ένας προφανής τρόπος για να καθυστερήσει η διάχυση είναι η χρήση παχύτερων στρωμάτων λιγότερο διαπερατών πολυμερών όμως αυτό όπως προαναφέρθηκε δεν είναι πάντα βολικό καθώς ανάλογα με το υλικό αλλάζει και η διαπερατότητα στο διαλυτό. Για αυτές τις περιπτώσεις η λύση είναι η ενσωμάτωση φυλλιδίων στη μεμβράνη, ενώ μια άλλη λύση είναι η ενσωμάτωση ακινήτων αντιδρώντων συμπλεγμάτων μέσα στη μεμβράνη. Αυτά αντιδρούν με συγκεκριμένα διαλυτά και επιβραδύνουν κατά πολύ τη διαδικασία της διάχυσής τους. Για παράδειγμα όπως δείχνει το παρακάτω σχήμα ο τετραχλωράνθρακας διαπερνάει γρήγορα μια μεμβράνη PVA, ενώ αν προστεθούν σωματίδια σιδήρου η καθυστέρηση αυξάνεται κατά 200 φορές.[4][5]



Εικόνα 25 Τετραχλωράνθρακας διαμέσω μεμβράνης PVA με σίδηρο και χωρίς.

Έρευνες έχουν δείξει ότι με τις αντιδρούσες μεμβράνες γίνεται να αυξηθεί ο χρόνος διάχυσης επί 1000 ενώ με αυτές με τα φυλλίδια επί 50. Με το συνδυασμό μπορεί να επιτευχθεί και παράγοντας της τάξεως του 10000.[4]



## **Γ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

### **Γ1. ΥΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ**

Πολλές προσπάθειες έγιναν στο παρελθόν με σκοπό την αριθμητική πρόβλεψη των ιδιοτήτων μόνωσης ενισχυμένων υλικών τα οποία παράγονται από την διασπορά μη διαπερατών ενισχυτικών μέσων σε πολυμερική μήτρα. Τα θεωρητικά μοντέλα που θα χρησιμοποιηθούν για τη σύγκριση με τα υπολογιστικά αποτελέσματα στην παρούσα εργασία έχουν τις παρακάτω προϋποθέσεις :

- Η μήτρα είναι ομογενής, ισοτροπική και οι ιδιότητές της δεν επηρεάζονται από την παρουσία των ενισχυτικών φυλλιδίων.
- Η διάχυση λαμβάνει χώρα σε δύο διαστάσεις (2D) και σε αυτό το επίπεδο κάθε φυλλίδιο θεωρείται ως ένα ορθογώνιο παραλληλόγραμμο ενώ όλα τα φυλλίδια είναι κάθετα προσανατολισμένα στην κατεύθυνση της διάχυσης.
- Τα φυλλίδια είναι μη διαπερατά από τα διαχεόμενα είδη.

Η βελτίωση των ιδιοτήτων μόνωσης των μεμβρανών στην κατεύθυνση της διάχυσης, όπως προαναφέρθηκε στα προηγούμενα αποδίδεται σε δύο φαινόμενα:

- στην αύξηση της διανυόμενης απόστασης, την οποία ακολουθούν τα διαχεόμενα μόρια και
- στην μείωση της περιοχής που διατίθεται για διάχυση.

Γι αυτόν τον λόγο ο συντελεστής BIF μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{D_0}{D_f} = \left( \frac{A_0}{A_f} \right) \left( \frac{L'}{L} \right) \quad (\Gamma 1.1)$$

Όπου:

$A_0$  = περιοχή διαθέσιμη για διάχυση στην αρχική μεμβράνη

$A_f$  = περιοχή διαθέσιμη για διάχυση στην ενισχυμένη μεμβράνη

$L$  = πάχος μεμβράνης

$L'$  = η απόσταση που πρέπει να διανύσουν τα φυλλίδια για να διαπεράσουν την μεμβράνη

Ο παράγοντας αύξησης της απόστασης που διανύουν τα διαχεόμενα μόρια εκφράζεται από τον λόγο:  $L'/L$ .

Για μια μεμβράνη με ομοιόμορφη κατανομή φυλλιδίων ορθογώνιας διατομής όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, το μοντέλο Nielsen για τον συντελεστή BIF γράφεται ως εξής:

$$\frac{D_0}{D_f} = \frac{1 + \left( \frac{a}{2} \right) \varphi}{1 - \varphi} \quad (\Gamma 1.2)$$

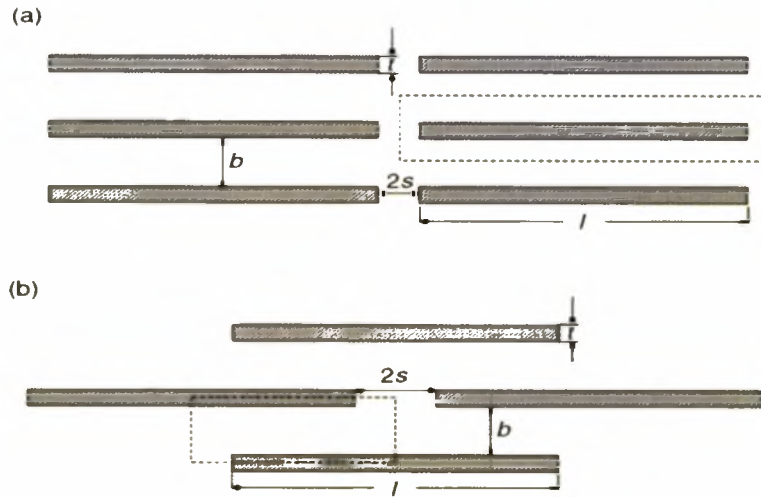
Όπου:

$a$  = λόγος μήκους/πάχους του φυλλιδίου

$l$  = το μέγεθος του φυλλιδίου (μήκος)

$t$  = το πάχος του φυλλιδίου

και όπου ( $\phi$ ) το ποσοστό (%) φόρτισης των φυλλιδίων.[1]



Εικόνα 26 Ευθυγραμμισμένα φυλλίδια σε περιοδική διάταξη: α) ομοιόμορφη κανονική διάταξη και β) ενδιάμεση δυσδιάστατη διάταξη. Τα όρια των στοιχείων ορίζονται από τις διακεκομμένες γραμμές.[1]

Η εξίσωση (Γ1.2) προκύπτει από την εξίσωση

$$\bar{J} = \frac{1}{V} \int_V J(x) dV \quad (\Gamma 1.3)$$

,με και  $L'/L = 1 + (1/2)(\phi/t)$  ενώ ο συντελεστής αύξησης της απόστασης που διανύουν τα διαχεόμενα μόρια καθορίζεται από έναν απλό υπολογισμό με τη βοήθεια της εικόνας 26. Το μέγεθος  $\phi$  που διακρίνεται στην εξίσωση του συντελεστή αύξησης της απόστασης που διανύουν τα διαχεόμενα μόρια μπορεί να ερμηνευτεί ως η πιθανότητα για ένα διάλυμα να συναντήσει κάποιο φυλλίδιο ανά πάχος φυλλιδίου  $t$ , στην κατεύθυνση της διάχυσης που ακολουθεί. Η εξίσωση (Γ1.2) προβλέπει ότι ο συντελεστής BIF θα αυξάνεται γραμμικά με το γινόμενο  $\alpha\phi$ . Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται πιο συχνά αλλά είναι εφαρμόσιμο μόνο για αραιά διαλύματα (i.e  $\alpha\phi \ll 1$ ).

Χρησιμοποιώντας μια μέθοδο σύμμορφης απεικόνισης ο Aris ανέπτυξε μια αναλυτική έκφραση του BIF σε μια δυσδιάστατη διάταξη εμποδίων, όπως φαίνονται στην εικόνα 26(b). Η αναλυτική έκφραση του BIF δίδεται από την σχέση:

$$\frac{D_0}{D_f} = 1 + \frac{a^2 \varphi^2}{4(1-\varphi)} + \frac{\alpha \varphi}{2\lambda} + \frac{2}{\pi} \frac{\alpha \varphi}{(1-\varphi)} \ln \left[ \frac{\pi a^2 \varphi}{4\lambda(1-\varphi)} \right] \quad (\Gamma 1.4)$$

Όπου:

$\lambda$  = λόγος μήκους/διαμέτρου του διάκενου μεταξύ των φυλλιδίων (εικόνα 26)  $\lambda = 2s/t$

$s$  = το διάκενο μεταξύ δύο φυλλιδίων

και  $t$  = το πάχος φυλλιδίου

Στο δεξί μέρος της εξίσωσης (Γ1.4) ο πρώτος όρος είναι ένα ασυμπτωτικό όριο όταν το  $\varphi \rightarrow 0$ , ο δεύτερος όρος δηλώνει την αντίσταση στη διάχυση που οφείλεται στη αύξηση της απόστασης που διανύουν τα διαχεόμενα μόρια γύρω από τον όγκο των φυλλιδίων, ο τρίτος όρος δηλώνει την αντίσταση στη διάχυση μέσω του διάκενου που υπάρχει μεταξύ δύο γειτονικών φυλλιδίων μέσα στο ίδιο οριζόντιο επίπεδο και ο τέταρτος όρος οφείλεται στη συσσωμάτωση φυλλιδίων.

Για την ίδια γεωμετρία ένα ελαφρώς διαφορετικό μοντέλο των Wakeham και Mason είναι το εξής:

$$\frac{D_0}{D_f} = 1 + \frac{a^2 \varphi^2}{4(1-\varphi)} + \frac{\alpha \varphi}{2\lambda} + 2(1-\varphi) \ln \left( \frac{1-\varphi}{2\lambda \varphi} \right) \quad (\Gamma 1.5)$$

Η διαφορά των δύο αυτών μοντέλων βρίσκεται στον τέταρτο όρο της δεξιάς πλευράς της εξίσωσης. Πιο συγκεκριμένα στην εξίσωση (Γ1.4) ο τέταρτος όρος

εξαρτάται από το (α) ενώ αντίθετα ο τέταρτος όρος της εξίσωσης (Γ1.5) είναι ανεξάρτητος αυτού του μεγέθους (α).

Ο Cussler μελέτησε και κατάφερε να επεκτείνει τα αποτελέσματα του Aris λαμβάνοντας υπόψη ότι το όριο μιας μεμβράνης που περιλαμβάνει πολλά στρώματα ενισχυτικών φυλλιδίων, οδηγεί στην εξίσωση:

$$\frac{D_0}{D_f} = 1 + \frac{a^2 \varphi^2}{4(1 - \varphi)} + \frac{\alpha \varphi}{2\lambda} \quad (\Gamma 1.6)$$

Σε αυτή την έκφραση ο τέταρτος όρος της δεξιάς πλευράς των δύο προηγούμενων εξισώσεων (Γ1.4) και (Γ1.5), παραλείπεται. Ο Cussler υποστήριξε ότι ο όρος αυτός που παραλήφθηκε είναι σημαντικός και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη μόνο στην είσοδο του άνω στρώματος, καθώς και στην έξοδο του κάτω στρώματος των φυλλιδίων, όπως αυτά ορίζονται στο ανωτέρω σχήμα 36.

Παρόλα αυτά η μελέτη του Falla απέδειξε ότι η υπόθεση αυτή του Cussler δεν είναι πάντα ορθή, κι αυτό διότι ο δεύτερος όρος της εξίσωσης της δεξιάς πλευράς γίνεται καθοριστικός όταν  $1/\lambda \ll \alpha\varphi$ . Η εξίσωση (Γ1.6) επεκτάθηκε από τον Falla για την περίπτωση που τα φυλλίδια ομοιόμορφου μεγέθους τοποθετούνται τυχαία στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας.

Η σχετική έκφραση αυτού του μοντέλου είναι:

$$\frac{D_0}{D_f} = 1 + \frac{a^2 \varphi^2}{\beta(1 - \varphi)} \quad (\Gamma 1.7)$$

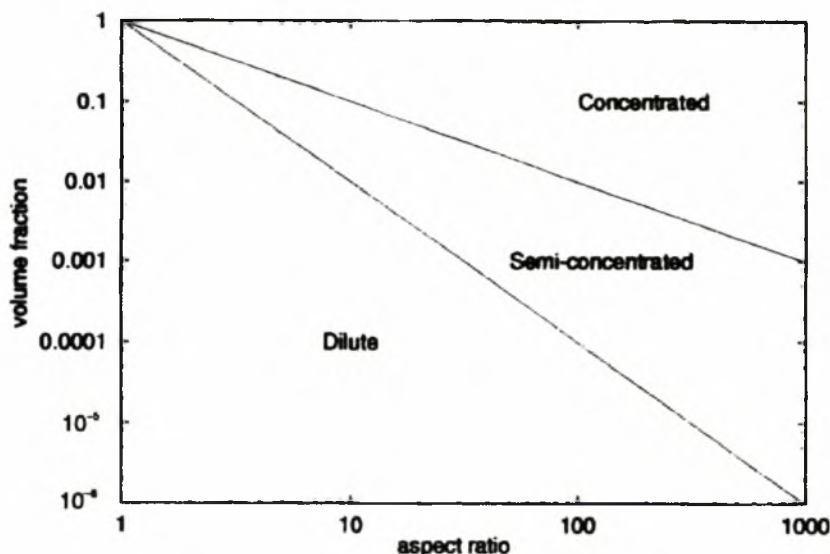
όπου το β είναι ένας γεωμετρικός συντελεστής.

Κάνοντας μια μικρή διευκρινιστική παρένθεση, οι τιμές του αφ οριοθετούν τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Ένα αραιό διάλυμα αντιστοιχεί σε  $\alpha\varphi < 0.1$

- Ένα ημι-αραιό διάλυμα αντιστοιχεί σε  $0.1 \leq \alpha\phi < 1$
- Ένα πυκνό διάλυμα αντιστοιχεί σε τιμές  $\alpha\phi \geq 1$  [1]

,όπως περιγράφονται αναλυτικά στο παρακάτω διάγραμμα:



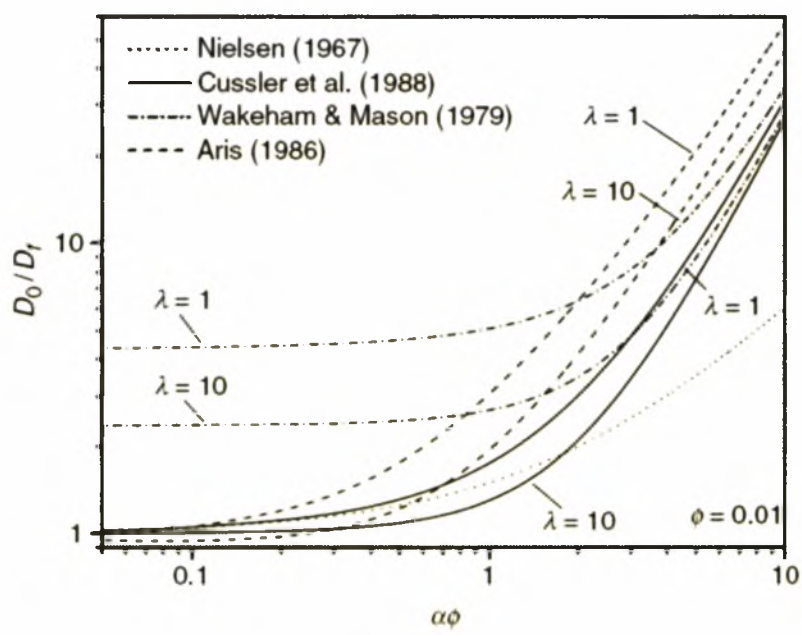
Εικόνα 27 Διάγραμμα χαρακτηρισμού διαλυμάτων

Από το διάγραμμα αυτό γίνεται εμφανές ότι υπάρχει μία σημαντική δυσκολία πειραματικής προσέγγισης των αραιών συστημάτων, αφού όπως γίνεται αντιληπτό για μια τιμή του λόγου ( $\alpha=100$ ) η τιμή του ποσοστού φόρτισης των φυλλιδίων που αντιστοιχεί σε ένα αραιό διάλυμα είναι πολύ μικρή και συγκεκριμένα ίση με  $\phi=0.0001$ . Το γεγονός αυτό αποτελεί έναν ακόμη λόγο για τον οποίο προτιμάται κυρίως η υπολογιστική μελέτη τέτοιων συστημάτων και φαινομένων.

Συνεχίζοντας την μελέτη των θεωρητικών μοντέλων της βιβλιογραφίας παρατηρούμε κάποιες πολύ σημαντικές διαφορές. Για την περίπτωση αραιού διαλύματος το μοντέλο των Wakeham και Mason υπερεκτιμά την βελτίωση των ιδιοτήτων. Για την περιοχή του ημι-αραιού διαλύματος και πάνω το μοντέλο του Nielsen προβλέπει μια γραμμική αύξηση, τη στιγμή που τα υπόλοιπα μοντέλα προβλέπουν μια εκθετική αύξηση για το  $\alpha\phi$ . Η ασυμπτωτική αύξηση του BIF με τον όρο  $(\alpha\phi)^2$  όταν το γινόμενο  $\alpha\phi$  είναι  $\alpha\phi \gg 1$ , έχει επιβεβαιωθεί από ένα σύνολο πειραματικών και θεωρητικών μελετών.



Η εικόνα 28 συγκρίνει τις προβλέψεις του μοντέλου του Nielsen's (εξίσωση Γ1.2) και των άλλων μοντέλων (εξισώσεις Γ1.4-Γ1.7), τα οποία εκτιμούνται για  $\phi=0.01$  χρησιμοποιώντας δύο όρους αναλογιών ( $\lambda=1$  και  $\lambda=10$ ) καθώς και διάφορες τιμές aspect ratio ( $\alpha$ ). Το μέγεθος  $\lambda$  ( $\lambda=2s/t$ , όπου  $s$  η απόσταση μεταξύ δύο φυλλιδίων και  $t$  το πάχος του φυλλιδίου) παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις προβλέψεις, αφού όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, μεγάλη τιμή του  $\lambda$  μας οδηγεί σε μικρό συντελεστή BIF.



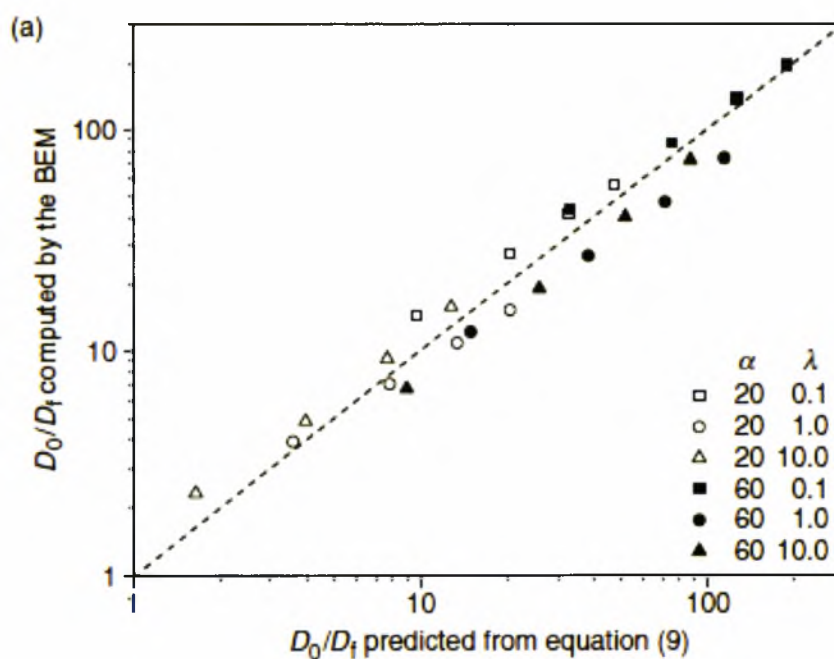
Εικόνα 28 Σύγκριση προβλέψεων των θεωρητικών μοντέλων.[1]

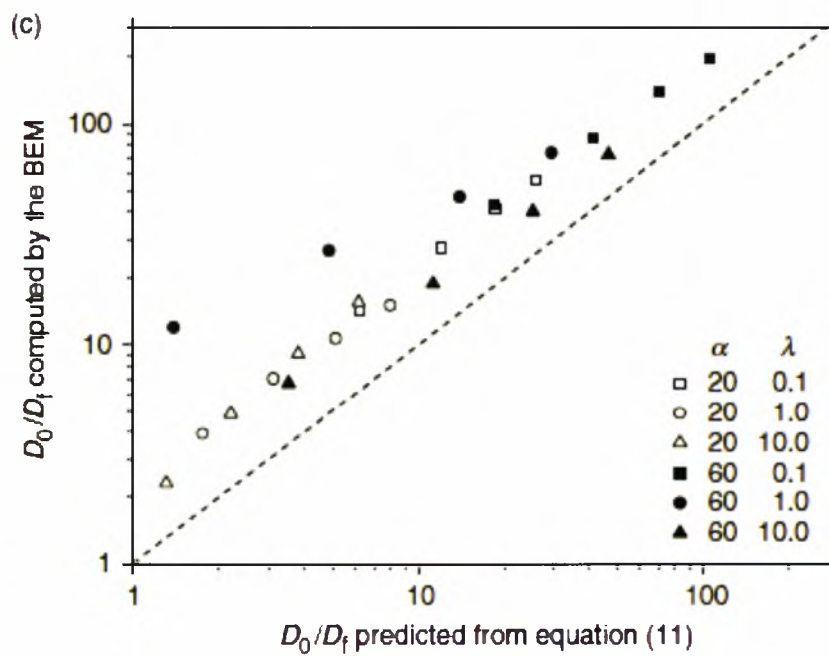
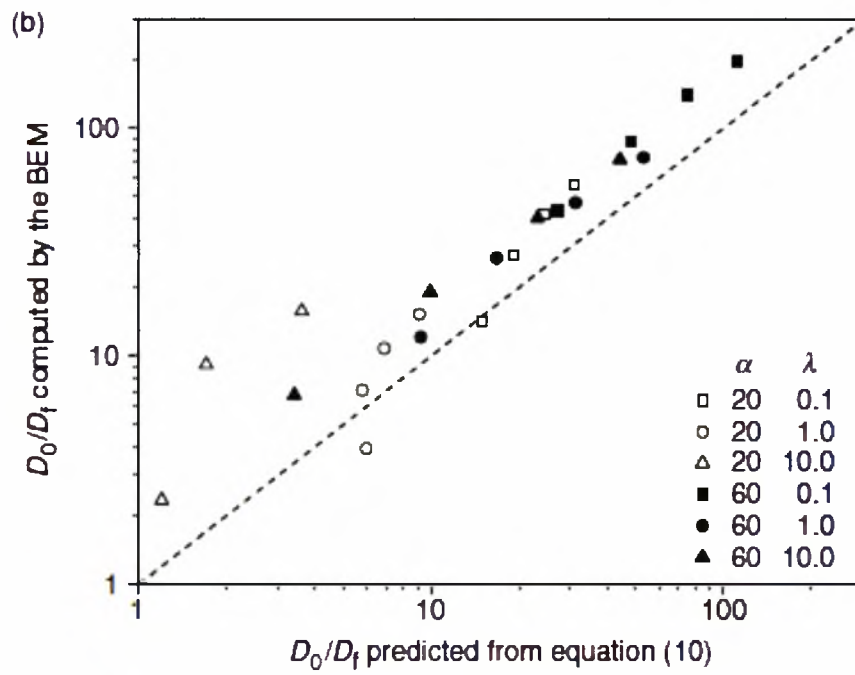
Για τη μεμβράνη τύπου (b) της εικόνας 26 προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα για το BIF από τις εξισώσεις των Aris, Wakeham&Mason, Cussler και Falla, και υπολογιστικά με τη μέθοδο των συνοριακών στοιχείων.

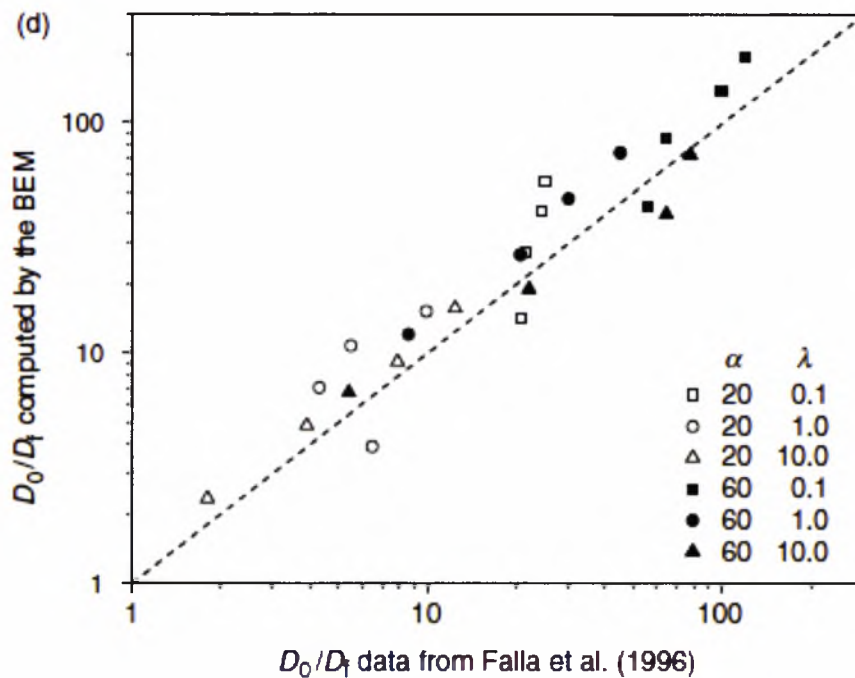
$\alpha$	$\lambda$	$\phi$	Equation (9)	Equation (10)	Equation (11)	Ref. [12]	BEM
20	0.1	0.05	9.69	14.9	6.26	20.7	14.2
		0.10	20.4	19.0	12.1	21.5	27.6
		0.15	32.8	24.3	18.6	24.3	41.4
		0.20	47.2	30.8	26.0	24.9	55.7
	1.0	0.05	3.6	6.0	1.76	6.5	3.92
		0.10	7.8	5.8	3.11	4.3	7.06
		0.15	13.4	6.9	5.14	5.5	10.7
		0.20	20.5	9.1	8.00	9.9	15.1
	10.0	0.05	1.65	1.2	1.31	1.8	2.33
		0.10	3.98	0.77	2.21	3.9	4.84
		0.15	7.65	1.7	3.80	7.9	9.15
		0.20	12.8	3.6	6.20	12.4	15.7
60	0.1	0.05	33.1	27.0	18.4	55.7	43.1
		0.10	75.2	47.9	41.0	64.0	86.3
		0.15	127.2	75.5	69.8	98.8	139.1
		0.20	190.7	110.8	106.0	118.4	196.2
	1.0	0.05	14.9	9.2	1.39	8.6	12.03
		0.10	38.4	16.7	4.87	20.6	26.7
		0.15	71.2	31.1	14.0	29.9	46.8
		0.20	114.7	53.1	29.3	44.8	73.8
	10.0	0.05	8.95	3.4	3.52	5.4	6.73
		0.10	25.9	9.9	11.3	22.0	18.9
		0.15	51.6	23.1	25.3	64.3	40.1
		0.20	87.3	44.0	46.6	77.4	72.5

Εικόνα 29 Τιμές BIF για τη μεμβράνη της εικόνας 20(b).[11]

Ακολουθούν διαγράμματα για να φανεί καλύτερα ποια εξίσωση προσεγγίζει την υπολογιστική λύση.







Εικόνα 30 Υπολογιστικά αποτελέσματα VS αποτελέσματα των α)Aris, β) Wakeham&Mason, γ)Cussler και δ)Falla.[1]

Από το διάγραμμα 30α φαίνεται ότι υπάρχει καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων της BEM(boundary element method) και του μοντέλου του Aris, ειδικά για τις συνθήκες  $\alpha=60$  και  $\lambda=0.1$ . Υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις στα β και γ καθώς τα αποτελέσματα της BEM είναι μονίμως μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μοντέλα, ενώ στην περίπτωση δ διαπιστώνονται μικρότερες αποκλίσεις. Οπότε σαν συμπέρασμα μπορεί να ειπωθεί ότι το μοντέλο του Aris είναι το πιο κατάλληλο για να περιγράψει αυτού του είδους τη γεωμετρία.[1]

## Δ. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

### Δ1. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Το ζητούμενο σε αυτή την εργασία είναι να υπολογισθούν οι BIF για διαφορετικές κυψελίδες μεμβρανών έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν τελικά μπορούμε να αναπαραστήσουμε τη συμπεριφορά της μεμβράνης σε μια κυψελίδα. Αυτό γίνεται συγκρίνοντας τις τιμές που δίνει το λογισμικό με τις τιμές αναλυτικών λύσεων της βιβλιογραφίας. Μελετούνται τρεις διαφορετικοί τύποι γεωμετριών (Type A, Type B και Type C) με ένα εύρος πέντε παράγοντες πλήρωσης  $\varphi$  (15%,20%,25%,30%,35% ) για τον κάθε τύπο. Σύνολο δεκαπέντε περιπτώσεις.

Ο παράγοντας πλήρωσης  $\varphi$  ορίζεται από τον τύπο :

$$\varphi = \frac{A_f}{A} \quad (\Delta 1.1)$$

με

$A_f$  : Η επιφάνεια της μεμβράνης που καλύπτεται από ίνες

$A$  : Η συνολική επιφάνεια της μεμβράνης

Οι τομές της κάθε μεμβράνης απεικονίζονται παρακάτω, όπου με διαγράμμιση απεικονίζονται τα φυλλίδια :



**Type A**



**Type B**

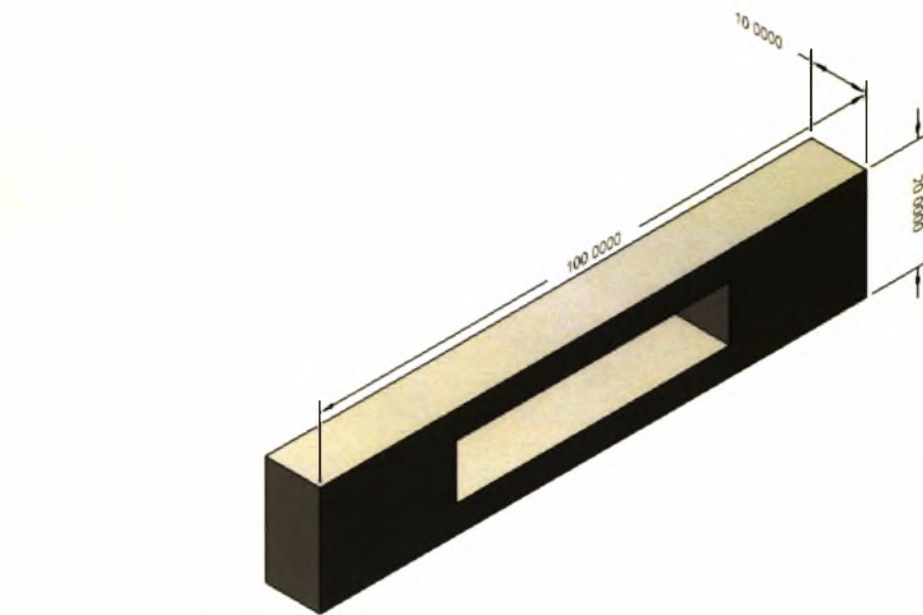


**Type C**

Εικόνα 31 Τομές των μεμβρανών Type A,B,C

Στην 1<sup>η</sup> περίπτωση υπάρχει ένα φυλλίδιο στο κέντρο της μεμβράνης, στη 2<sup>η</sup> ένα τέταρτο του φυλλιδίου στην πάνω αριστερή άκρη και ένα τέταρτο στην κάτω δεξιά έτσι όπως φαίνεται στο σχήμα και στην 3<sup>η</sup> ένα φυλλίδιο στο κέντρο και ένα τέταρτο του φυλλιδίου στην κάτω δεξιά και πάνω αριστερή γωνία αντίστοιχα.

Οι συνολικές διαστάσεις για τη διατομή κάθε μεμβράνης είναι 100mmx20mm και έχει πάχος 10mm καθώς το πρόγραμμα λειτουργεί μόνο με 3D γεωμετρίες.



Εικόνα 32 Διαστάσεις μεμβράνης σε χιλιοστά

Οι διαστάσεις των φυλλιδίων καθορίζονται από το  $\phi$  και είναι πάντα ανάλογες με τις διαστάσεις της μεμβράνης. Οπότε υπολογίζονται από τους παρακάτω τύπους :

$$\frac{W}{L} = \frac{t}{l} \tag{\Delta 1.2}$$

και



$$\varphi = \frac{t * l}{W * L} \text{ για το TYPE A} \tag{\Delta 1.3}$$

$$\varphi = \frac{t * l}{2 * W * L} \text{ για το TYPE B} \tag{\Delta 1.4}$$

$$\varphi = \frac{1,5 * t * l}{W * L} \text{ για το TYPE C} \tag{\Delta 1.5}$$

όπου :

L : Μήκος μεμβράνης (100mm για όλους τους τύπους)

W : Ύψος μεμβράνης (20mm για όλους τους τύπους)

l : Μήκος φυλλιδίου

t : Ύψος φυλλιδίου

Τα συστήματα (Δ1)-(Δ3), (Δ1)-(Δ4), (Δ1)-(Δ5) επιλύθηκαν με τη χρήση του προγράμματος Wolfram Mathematica ( ο κώδικας υπάρχει στο παράρτημα ) και δίνουν τα εξής αποτελέσματα :

<b>Type A</b>		
Φ(%)	t(mm)	l(mm)
15%	8	39
20%	9	45
25%	10	50
30%	11	55
35%	12	59
<b>Type B</b>		
Φ(%)	t(mm)	l(mm)
15%	11	55
20%	13	63
25%	14	71
30%	16	78
35%	17	84

Type C		
Φ(%)	t(mm)	l(mm)
15%	6	32
20%	7	37
25%	8	41
30%	9	45
35%	10	48

Το ζητούμενο BIF δίνεται από τον τύπο

$$BIF=D_o/D \quad (\Delta 1.6)$$

Για το πρόβλημα δίνεται συντελεστής διάχυσης  $D_o=10 \text{ mm}^2/\text{s}$  υπό θερμοκρασία  $T=25^\circ\text{C}$ . Το D υπολογίζεται από τον τύπο :

$$D = \frac{Q^* L}{C_2 - C_1} \quad (\Delta 1.7)$$

όπου :

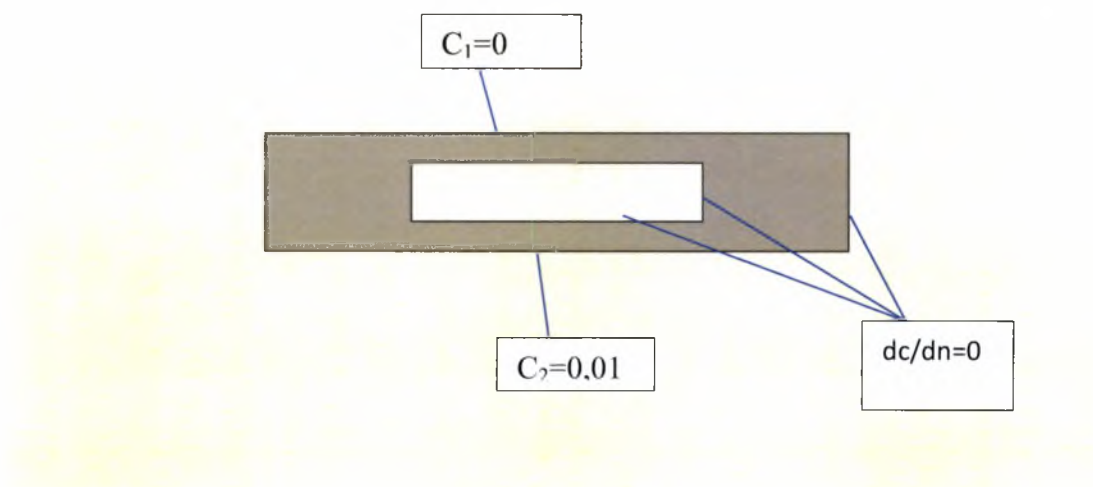
L : το ύψος της διατομής της μεμβράνης (20mm σε κάθε περίπτωση )

Q : η ροή μάζας της πάνω επιφάνειας της μεμβράνης

$C_2$  : η συγκέντρωση στην πάνω επιφάνεια της μεμβράνης (  $0 \text{ kg}/\text{mm}^3$  )

$C_1$  : η συγκέντρωση στην κάτω επιφάνεια της μεμβράνης ( $0,01 \text{ kg}/\text{mm}^3$ )

Τα τοιχώματα της μεμβράνης και των φυλλιδίων εκτός από τα δύο που εφαρμόζονται οι συνοριακές θεωρούνται αδιαπέραστα.



Εικόνα 33 Συνοριακές συνθήκες μεμβρανών

Το μόνο που μένει είναι ο υπολογισμός του  $Q$  που γίνεται από το πρόγραμμα Autodesk Simulation Multiphysics (ASM).

## Δ2. ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ AUTODESK SIMULATION MULTIPHYSICS

### Δ2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

Εδώ και κάποια χρόνια η Autodesk έχει δώσει την ευχέρεια σε φοιτητές να χρησιμοποιούν δωρεάν κάποια από τα προγράμματα της σε φοιτητικές εκδόσεις (student edition) με μία απλή εγγραφή στο site <http://students.autodesk.com/> . Να σημειωθεί ότι η φοιτητική έκδοση δε στερείται σε τίποτα δυνατότητες από την κανονική και η διαφορά τους είναι ότι κατά την εκτύπωση στο περίγραμμα του χαρτιού αναγράφεται ότι το σχέδιο έχει προέλθει από φοιτητική έκδοση καθώς διευκρινίζεται ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εμπορικούς σκοπούς.

Το εν λόγω πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία αναλύει τα εξής προβλήματα :

- 1) Γραμμικά προβλήματα (στατική τάση, ιδιοσυχνότητα, μεταβατική τάση, τυχαίες, φάσμα απόκρισης, τυχαίες δονήσεις, απόκριση συχνότητας, κρίσιμο φορτίο λυρισμού, δυναμική ανάλυση)
- 2) Μη γραμμικά προβλήματα ( προσομοίωση μηχανικών ζητημάτων, τροπική ιδιοσυχνότητα με μη γραμμικά μοντέλα υλικών)
- 3) Μεταφορά θερμότητας ( μεταβατική και σταθερή )
- 4) Ροή ρευστού ( Σταθερή ροή ρευστού, μη σταθερή ροή ρευστού, ροή ρευστού μέσα από πορώδες υλικό, ροή σε ανοιχτό κανάλι)
- 5) Ηλεκτροστατικά προβλήματα ( Ηλεκτροστατικό ρεύμα και τάση, ηλεκτροστατική δύναμη πεδίου και τάση )
- 6) Ανάλυση κόπωσης
- 7) Μεταφορά μάζας ( μεταβατική μεταφορά μάζας)
- 8) Συνδυασμός αναλύσεων
- 9) Μελέτη δοχείων πίεσης.

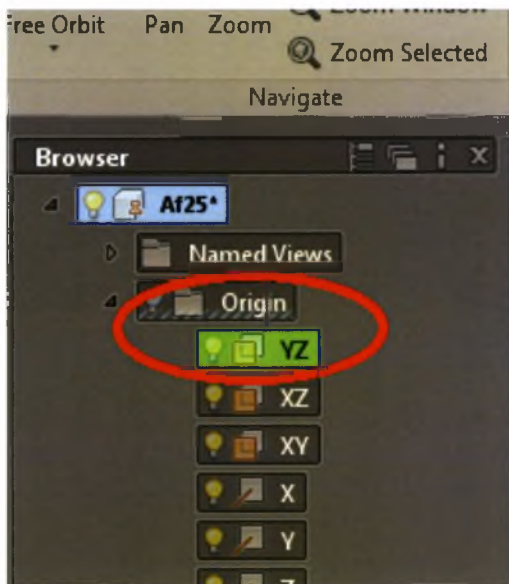
Για την επίλυση του οποιουδήποτε προβλήματος χρειάζεται η δημιουργία της γεωμετρίας που μελετάται. Ειδικά σε τρισδιάστατα μοντέλα αυτό είναι δύσκολο μέσω των εργαλείων σχεδιασμού του προγράμματος για αυτό και μαζί με το Autodesk Simulation Multiphysics δίνεται μια έκδοση του Autodesk Inventor (πρόγραμμα σχεδιασμού και προσομοίωσης), το Autodesk Inventor Fusion το οποίο έχει μόνο τις σχεδιαστικές δυνατότητες του κανονικού προγράμματος.

Η υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα είναι πεπερασμένα στοιχεία.[12]

### Δ.2.2. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΤΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ AUTODESK INVENTOR FUSION

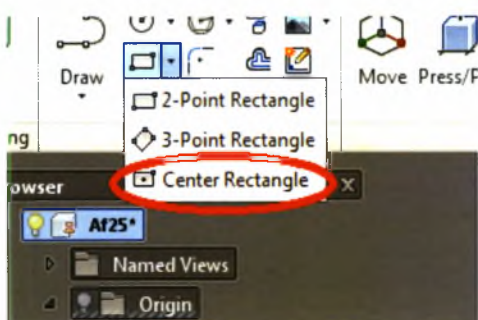
Για να πραγματοποιηθεί ανάλυση μεταφοράς μάζας στο Multiphysics πρέπει να σχεδιαστεί μια τρισδιάστατη κλειστή γεωμετρία με κενό εσωτερικό. Χρειάζεται μόνο ο χώρος που μεταφέρεται το ρευστό, όχι ολόκληρη η μεμβράνη. Εδώ παρουσιάζεται βήμα-βήμα ενδεικτικά η κατασκευή της μεμβράνης Type A για  $\phi=25\%$ . Τα βήματα είναι τα εξής :

- 1) Άνοιγμα του Inventor Fusion και επιλογή καινούργιου project.
- 2) Επιλογή μονάδων σε χιλιοστά κάτω δεξιά στο περιβάλλον.
- 3) Επιλογή αρχικού επιπέδου σχεδιασμού. Origin=>YZ



Εικόνα 34 Επιλογή αρχικού επιπέδου σχεδίασης

- 4) Επιλογή Sketch=>center rectangle με διαστάσεις 20mm και 100mm στο κέντρο του YZ επιπέδου για τη δημιουργία της μεμβράνης.



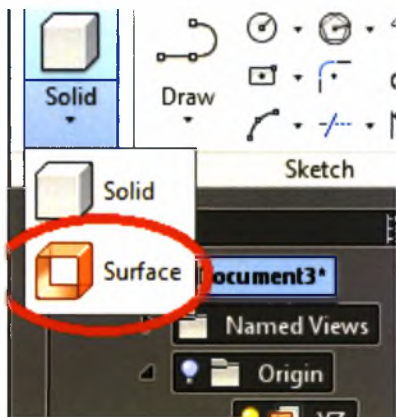
Εικόνα 35 Σχεδίαση ορθογωνίου

- 5) Δεξί κλικ Repeat για επανάληψη της προηγούμενης εντολής στο κέντρο αλλά αυτή τη φορά με διαστάσεις 10mm και 50mm για τη δημιουργία του κενού.



Εικόνα 36 Έτσι πρέπει να φαίνεται το σχήμα μετά το βήμα 5

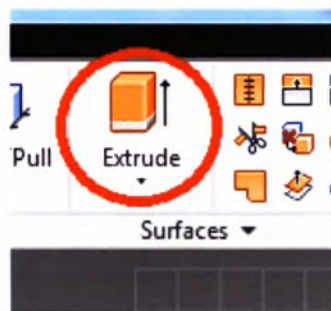
- 6) Modeling=>Surface για αλλαγή του μοντέλου από στερεό σε επιφάνεια μιας και δεν επηρεάζει το πάχος των τοιχωμάτων της μεμβράνης.



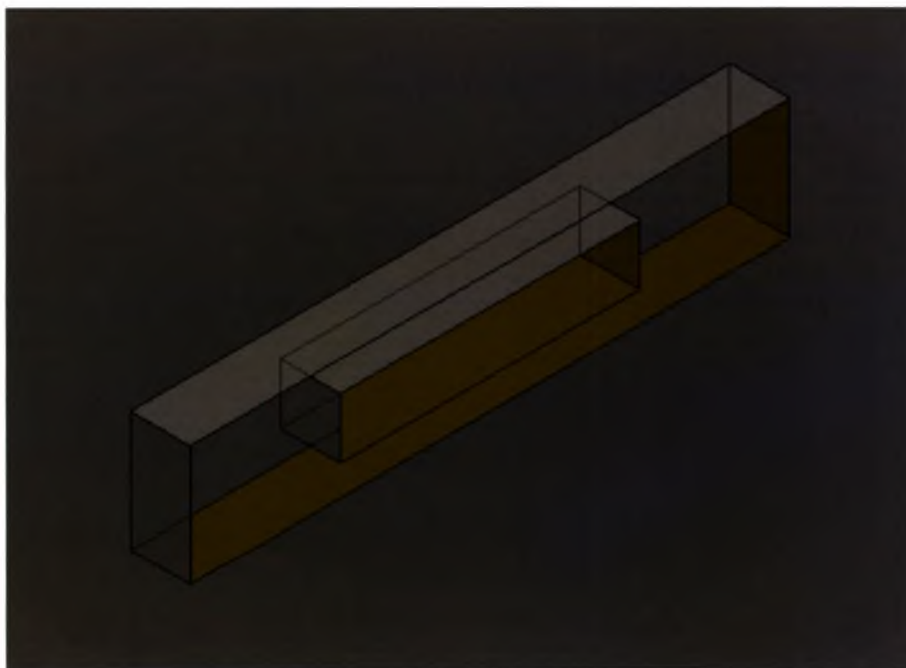
Εικόνα 37 Επιλογή περιβάλλοντος Surface

- 7) Επιλογή των δύο ορθογωνίων και στη συνέχεια Surfaces=>Extrude, 10mm, enter για προοπτική στα τοιχώματα.



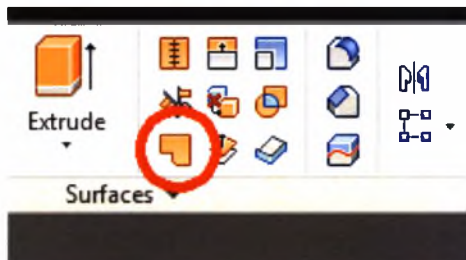


Εικόνα 38 Η εντολή extrude δίνει προοπτική προς μία κατεύθυνση

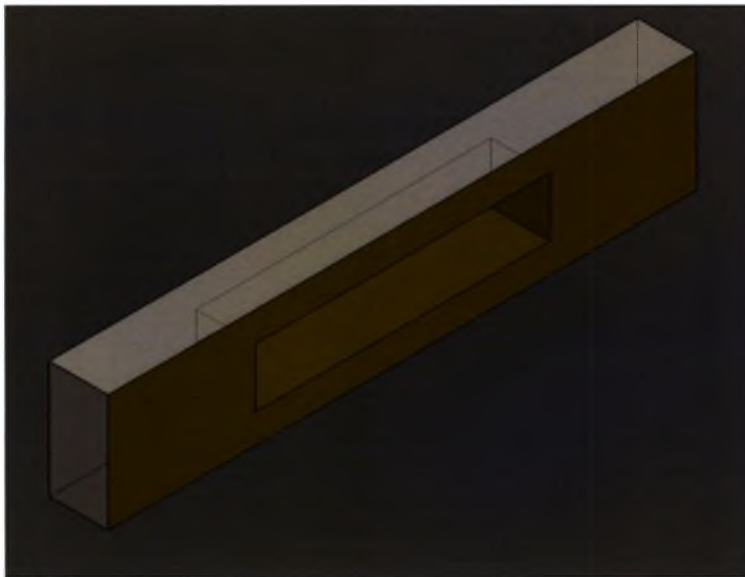


Εικόνα 39 Σχέδιο μετά το βήμα 7

- 8) Επιλογή της μπροστινής γραμμής του περιβλήματος και του μικρού και του μεγάλου ορθογωνίου, Surfaces=>Patch/Merge, Ok. Το ίδιο και για την πίσω μεριά. Έτσι δημιουργούνται καλύμματα ανάμεσα στα δύο ορθογώνια για τις δύο επιφάνειες και έχουμε πλέον κλειστή μεμβράνη.

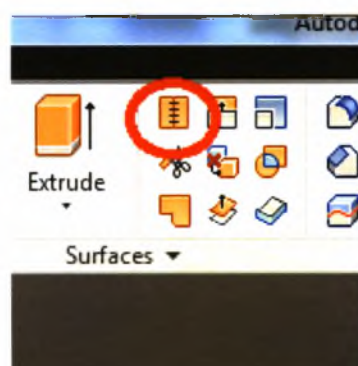


Εικόνα 40 Η εντολή Patch/Merge δημιουργεί μια επιφάνεια ανάμεσα σε κλειστές γραμμές.



Εικόνα 41 Σχέδιο μετά το βήμα 8

- 9) Επιλογή όλων των επιφανειών και Surfaces=>Surface Stitch, Ok για την ένωση όλων των επιφανειών σε μία solid μορφή.

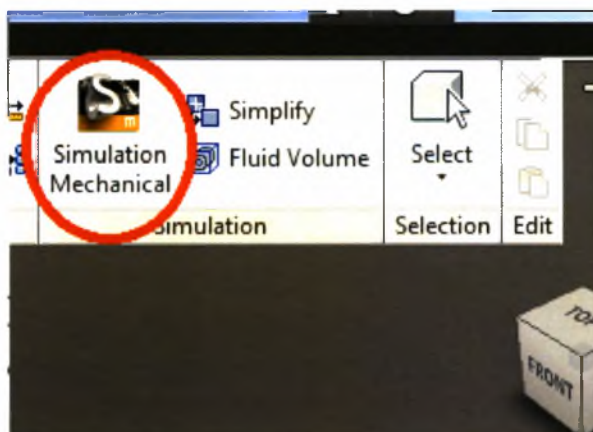


Εικόνα 42 Η εντολή Stich ενώνει επιφάνειες μεταξύ τους



Εικόνα 43 Τελικό σχέδιο

- 10) Τέλος επιλογή του σχήματος και Simulation=>Simulation Mechanical για να περαστεί η γεωμετρία στο Multiphysics και να ξεκινήσει η προσομοίωση.



Εικόνα 44 Αυτόματο Import της γεωμετρίας στο Multiphysics

### Α.2.3. ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ AUTODESK SIMULATION MULTIPHYSICS 2013 ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στην εργασία χρειάζεται επίλυση του προβλήματος μεταφοράς μάζας σε μόνιμες συνθήκες που περιγράφεται από την εξίσωση :

$$\nabla^2 C = 0 \quad (\Delta 1.8)$$

Επειδή όμως το πρόγραμμα λύνει μόνο προβλήματα μεταβατικής μεταφοράς μάζας που περιγράφονται από την εξίσωση :

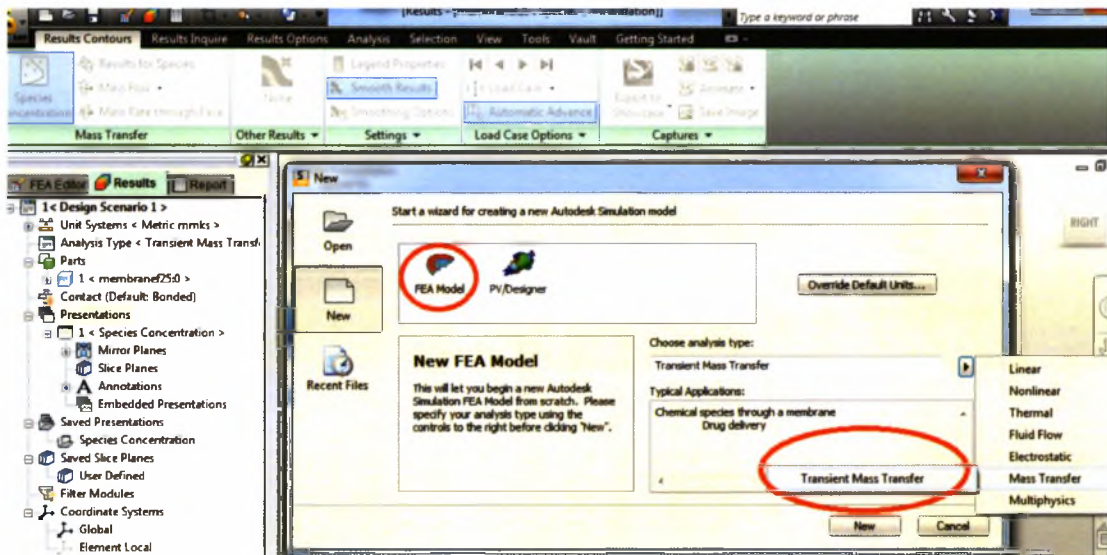
$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (\Delta 1.9)$$

Οπότε θα χρειαστεί να δοκιμαστούν χρονικές τιμές για το πότε συγκλίνει στο 0 η 2<sup>η</sup> χρονική παράγωγος του C, δηλαδή από πότε και μετά υπάρχουν σταθερές συνθήκες.

Το πρόγραμμα λύνει το μοντέλο μεταφοράς μάζας μέσω του μοντέλου Poisson που προβλέπει μόνο μεταφοράς μάζας μέσω διάχυσης χωρίς όρους συναγωγής και τα ρευστά ( ή στερεά ) που εμπλέκονται δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Συνεπώς ένα μοντέλο με δέκα είδη θα έδινε τα ίδια αποτελέσματα με δέκα μοντέλα με ένα είδος το καθένα. Επίσης, τα τοιχώματα που δεν παίρνουν φορτίο θεωρούνται αδιαπέραστα. Σε ένα συμμετρικό μοντέλο τα είδη δεν περνάνε το επίπεδο συμμετρίας έτσι δεν χρειάζονται συνοριακές συνθήκες στις απέναντι όψεις για την προσομοίωση συμμετρικών μοντέλων. Τέλος το πρόγραμμα χρειάζεται το συντελεστή διάχυσης των ειδών που θα συμμετέχουν στη διάχυση ( Τη διαχυτότητα του B στο A, με A να είναι το είδος που προϋπάρχει σε όλη την περιοχή και B το είδος που εισέρχεται ).

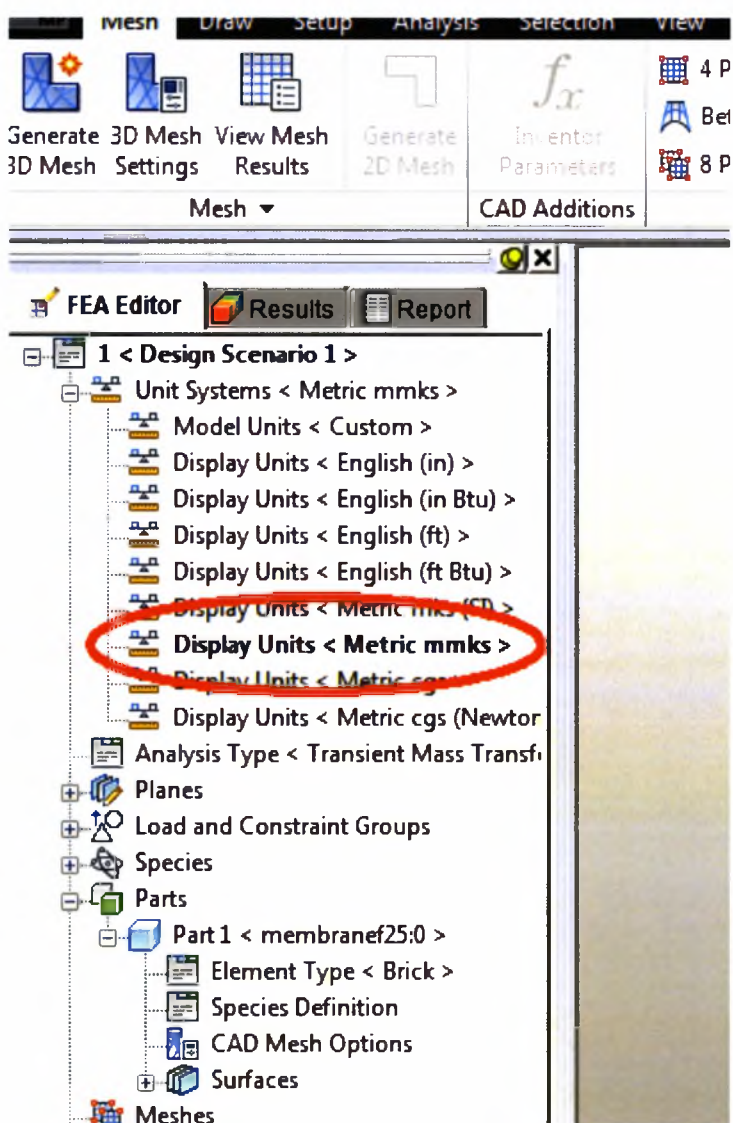
Όπως και για το σχεδιασμό μέσω Inventor Fusion ακολουθούν βήμα προς βήμα οδηγίες για την ανάλυση του μοντέλου που κατασκευάστηκε στην προηγούμενη υποενότητα.

1. Επιλογή Mass Transfer Analysis από την αρχική οθόνη που ακολουθεί μετά το βήμα 9 του σχεδιαστικού μέρους. Το περιβάλλον που ανοίγει λέγεται FEA Editor.



Εικόνα 45 Επιλογή περιβάλλοντος ανάλυσης

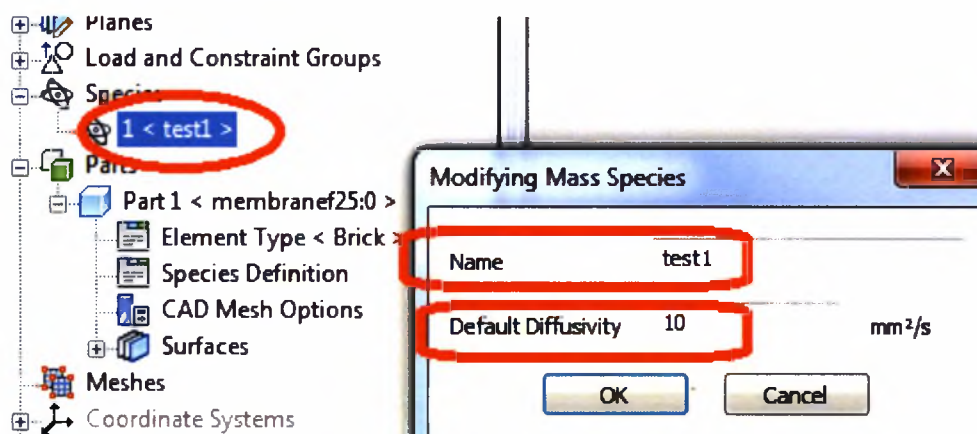
2. Επιλογή του tab FEA Editor κάτω αριστερά από τις παλέτες και εκεί Unit systems=>metric mmks για να επιλέξουμε μετρικό σύστημα το SI ( System International) με χιλιοστά αντί για μέτρα.



Εικόνα 46 Επιλογή συστήματος μονάδων

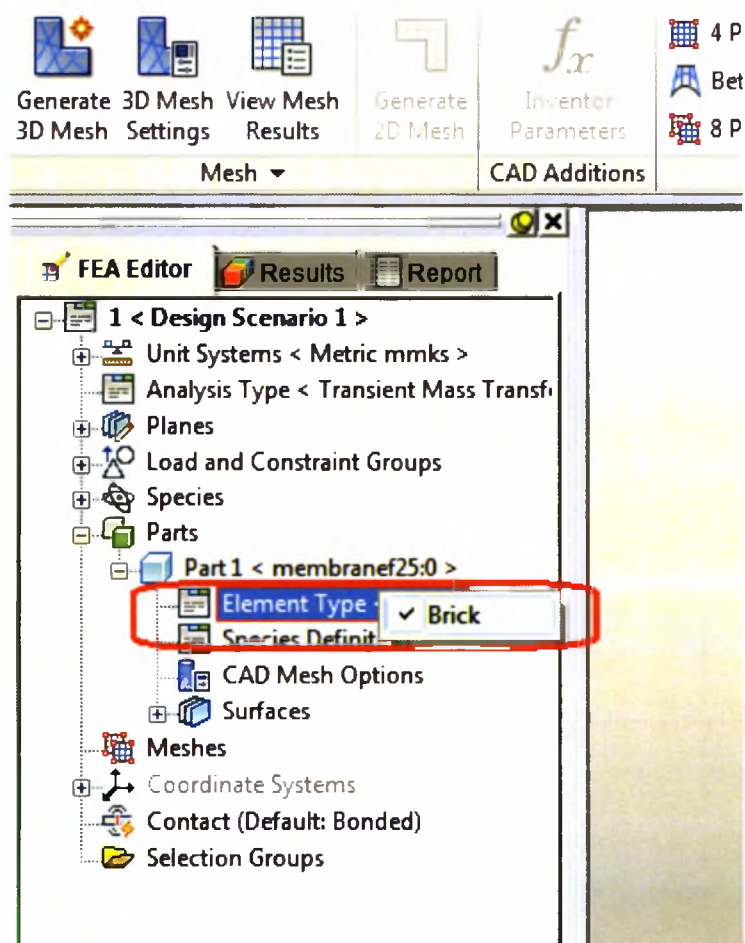
3. Στο ίδιο tab, δεξί κλικ Species=>Edit Species=>Species name : test, Default diffusivity :  $10\text{mm}^2/\text{s}$ . Έτσι ορίστηκαν τα ονόματα των ειδών που συμμετέχουν και ο συντελεστής διάχυσης υπό κανονικές συνθήκες.





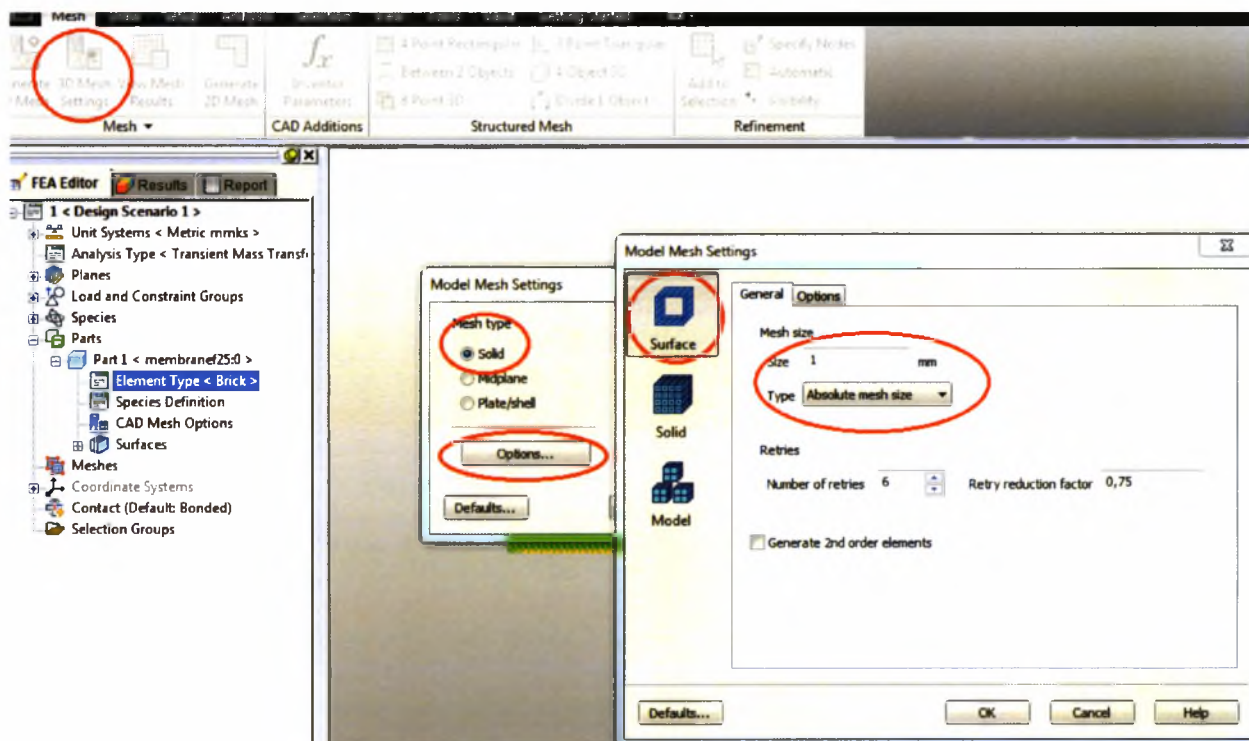
Εικόνα 47 Ορισμός συντελεστή διάχυσης

4. Πάλι στο ίδιο tab, δεξί κλικ στο Part1=>Element type=>Brick. Μιας και το μοντέλο είναι τρισδιάστατο Brick model.



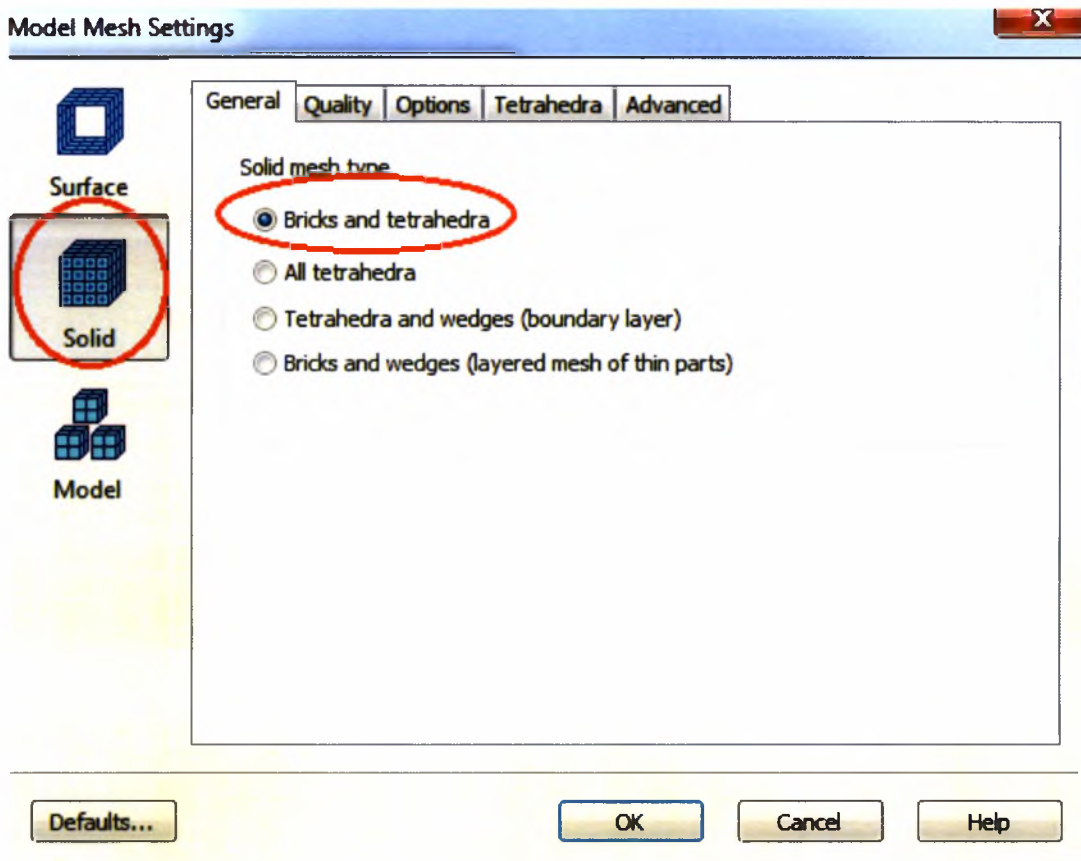
Εικόνα 48 Υποχρεωτική επιλογή Brick Element

5. Για τις ρυθμίσεις πλέγματος επιλογή της παλέτας Mesh=>Mesh Options=>Solid για να δημιουργηθούν 3D στοιχεία σε όλο το κομμάτι.
6. Μετά Mesh=>Mesh Options=>Options=>Surface=>General=>Mesh Size=>Absolute Mesh size=>1mm για να κάνουμε τα στοιχεία να έχουν ακμή 1 χιλιοστό.



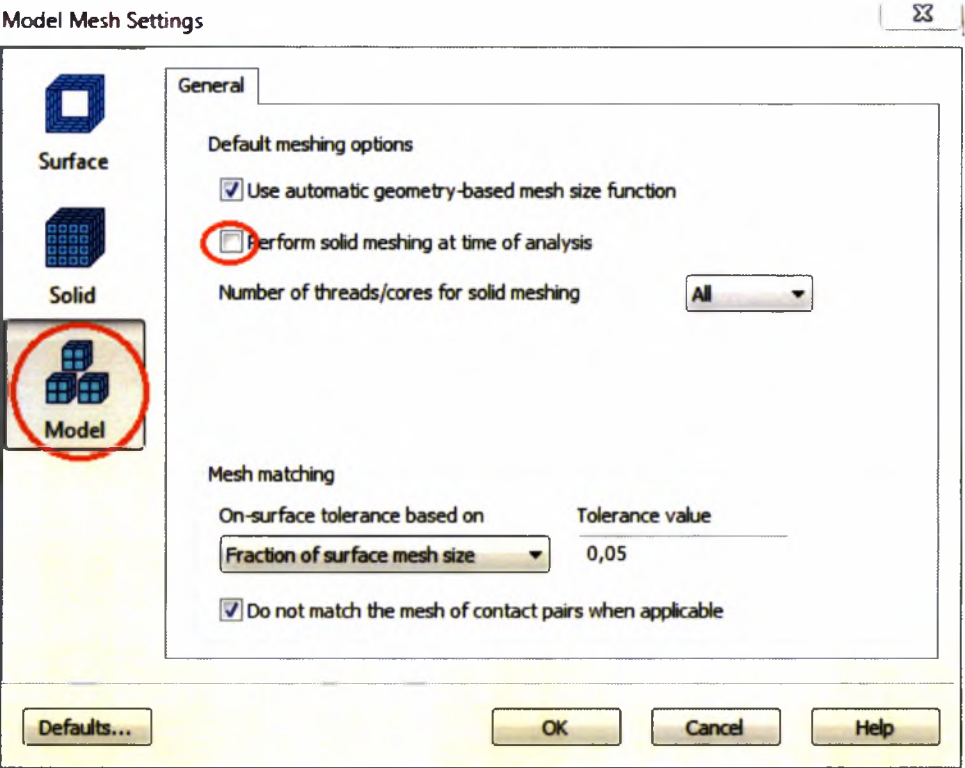
Εικόνα 49 Επιλογή πυκνότητας πλέγματος

7. Ύστερα Mesh=>Mesh Options=>Options=>Solid=>General=>Bricks and tetrahedral για να οριστεί η γεωμετρία των στοιχείων που απαρτίζουν το πλέγμα. Αυτή η επιλογή ορίζει πλέγμα υψηλής ποιότητας με όσο το δυνατόν λιγότερα στοιχεία.



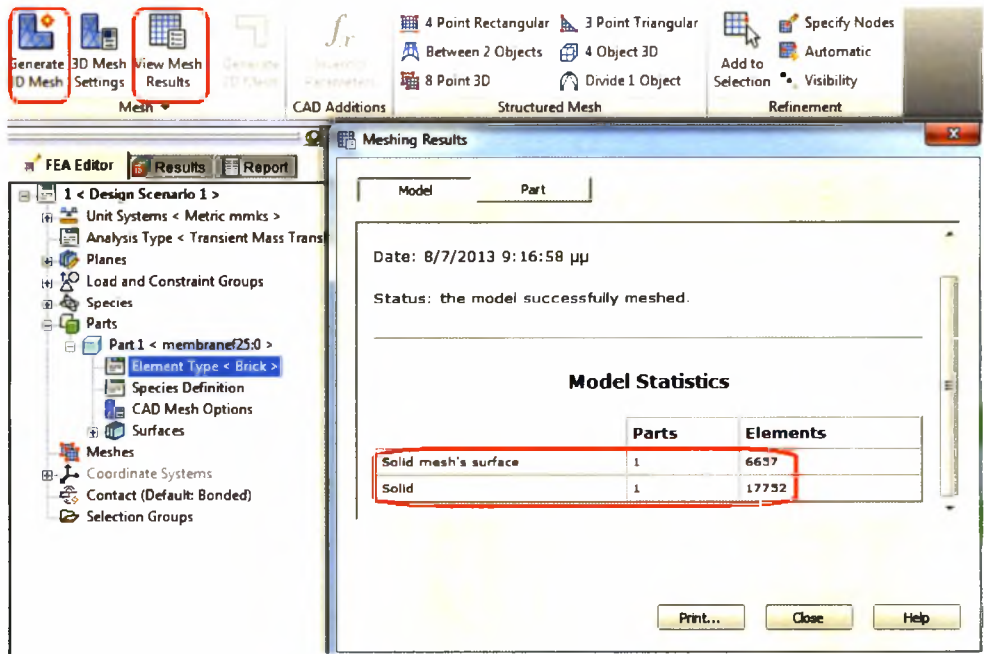
Εικόνα 50 Επιλογή γεωμετρίας στοιχείων πλέγματος

8. Τελειώνοντας με το πλέγμα Mesh=>Mesh Options=> Options=> Model=> Perform solid meshing at time of analysis : αποεπιλογή. Αν είναι ενεργοποιημένη αυτή η επιλογή όταν φτιαχτεί το πλέγμα θα παραχθούν στοιχεία μόνο στην επιφάνεια του κομματιού.



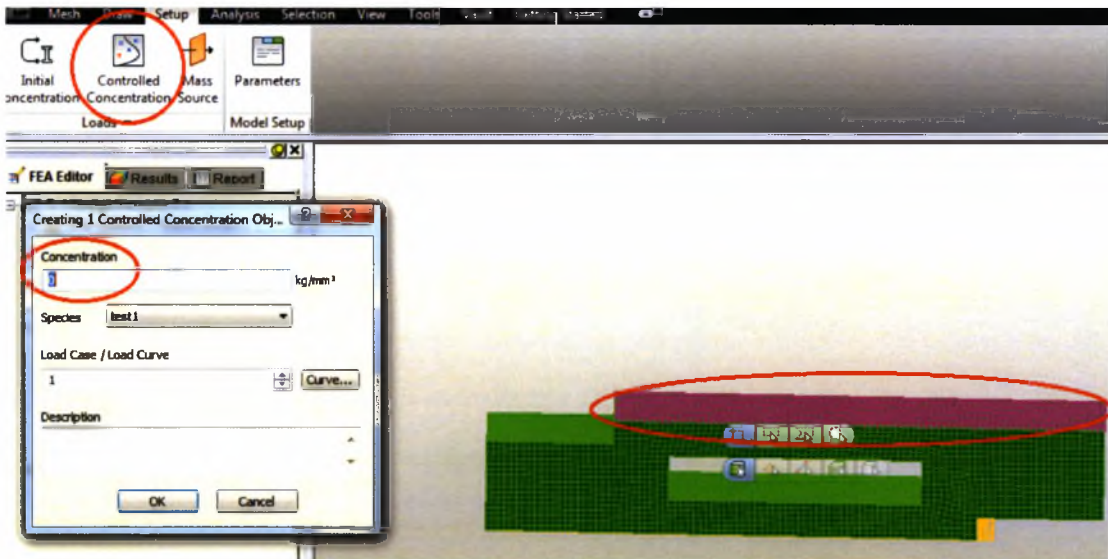
Εικόνα 51 Αποεπιλογή της δημιουργίας στερεού πλέγματος κατά την ανάλυση

9. Generate 3D Mesh. Δημιουργία του πλέγματος. Το πρόγραμμα βγάζει report με τον αριθμό των κελιών που δημιουργήθηκαν.



Εικόνα 52 Αναφορά δημιουργίας πλέγματος

10. Έπειτα Setup=>Applied concentration :  $0 \text{ kg/mm}^3$  και επιλογή της πάνω επιφάνειας του σχήματος για την επιβολή συνοριακής συνθήκης. Αντίστοιχα για την κάτω επιφάνεια με  $0.01 \text{ Kg/mm}^3$ .

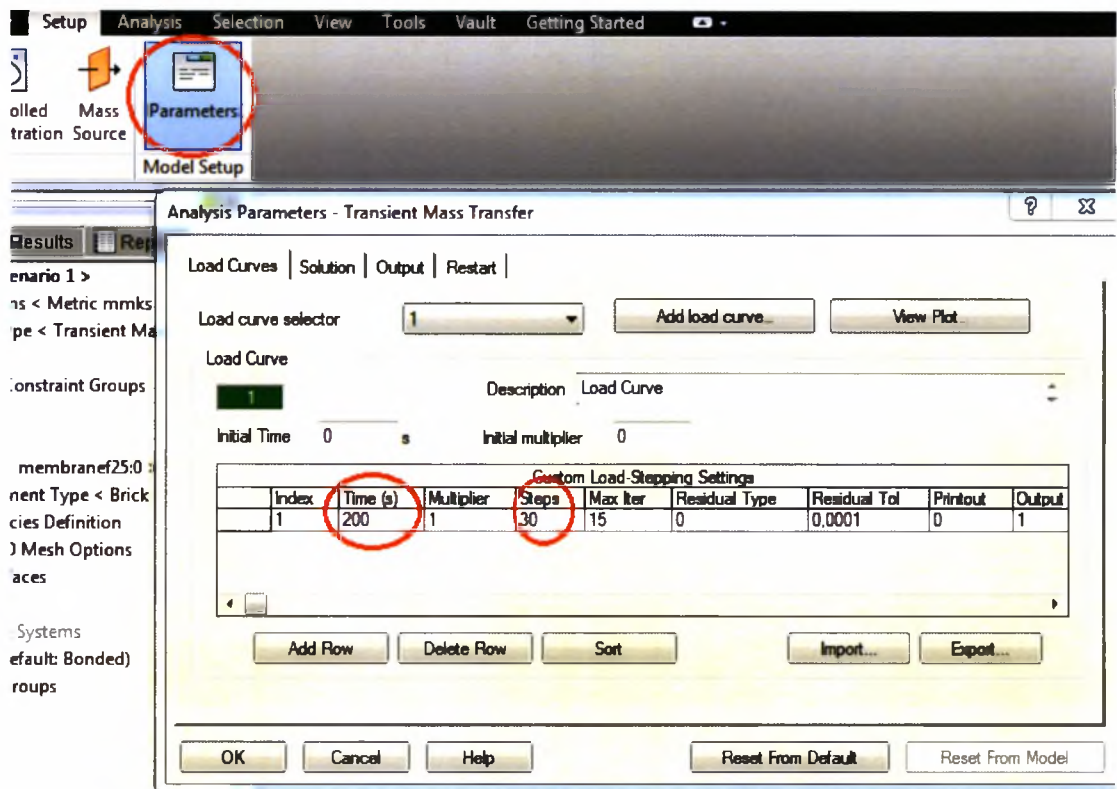


Εικόνα 53 Εισαγωγή συνοριακής συνθήκης

11. Για τον ορισμό παραμέτρων ανάλυσης Setup=>Analysis Parameters=>time : 200s ( μετά από δοκιμές διαπιστώθηκε ότι για εκείνη την τιμή όλα τα μοντέλα έχουν επέλθει σε σταθερές συνθήκες ).

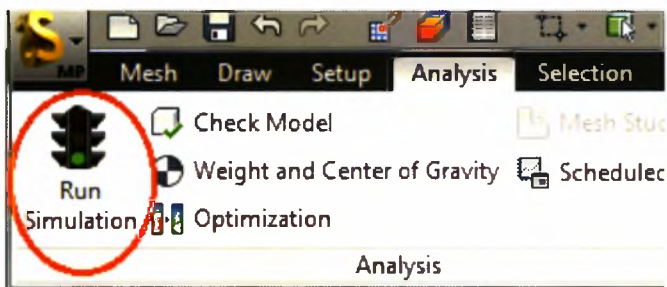


12. Setup=>Analysis Parameters=>time step : 30 . Έτσι εξετάζονται οι τιμές σε 30 κόμβους.



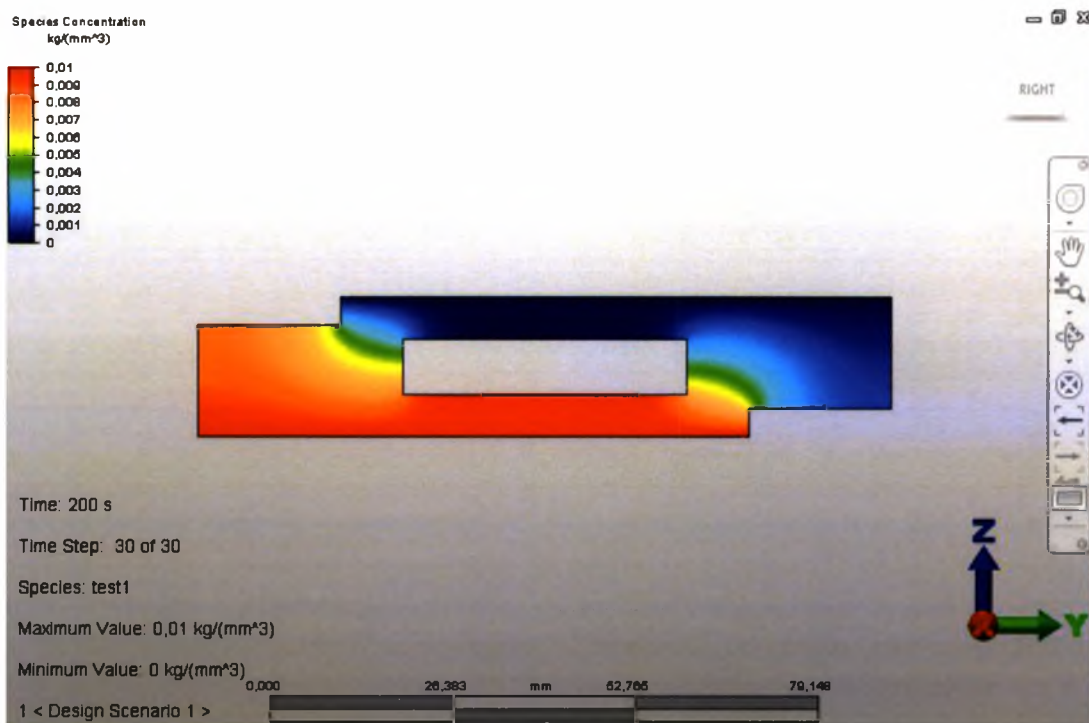
Εικόνα 54 Επιλογή παραμέτρων ανάλυσης

13. Για να ξεκινήσει η προσομοίωση : Analysis=>Run simulation.



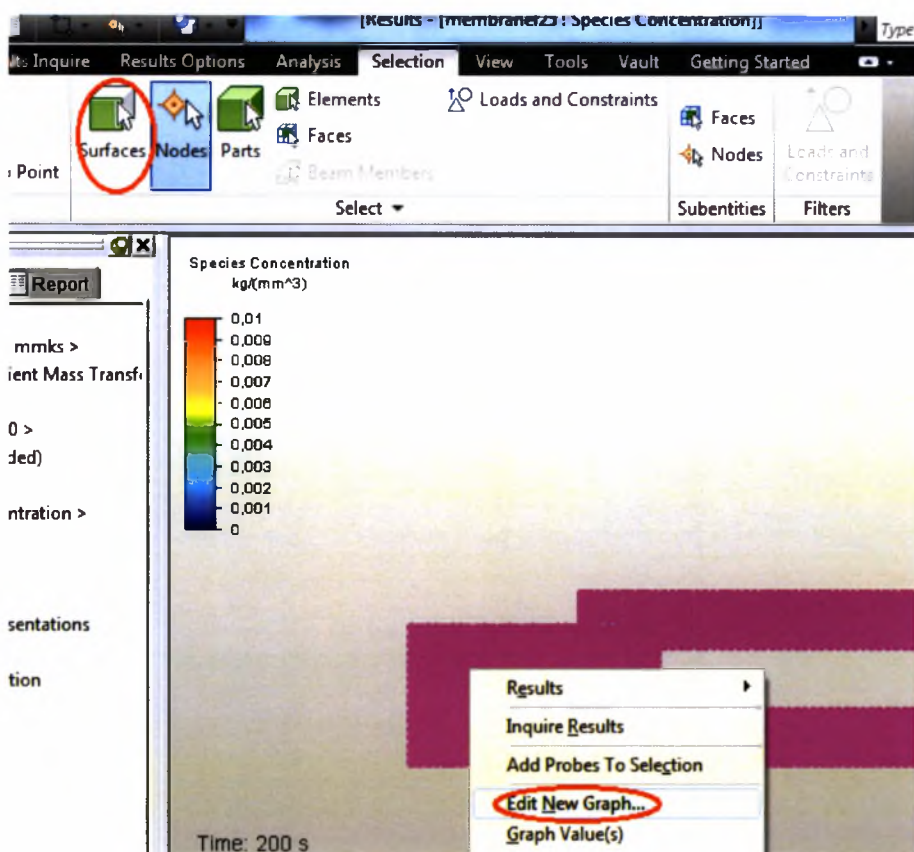
Εικόνα 55 Εκκίνηση διαδικασίας προσομοίωσης



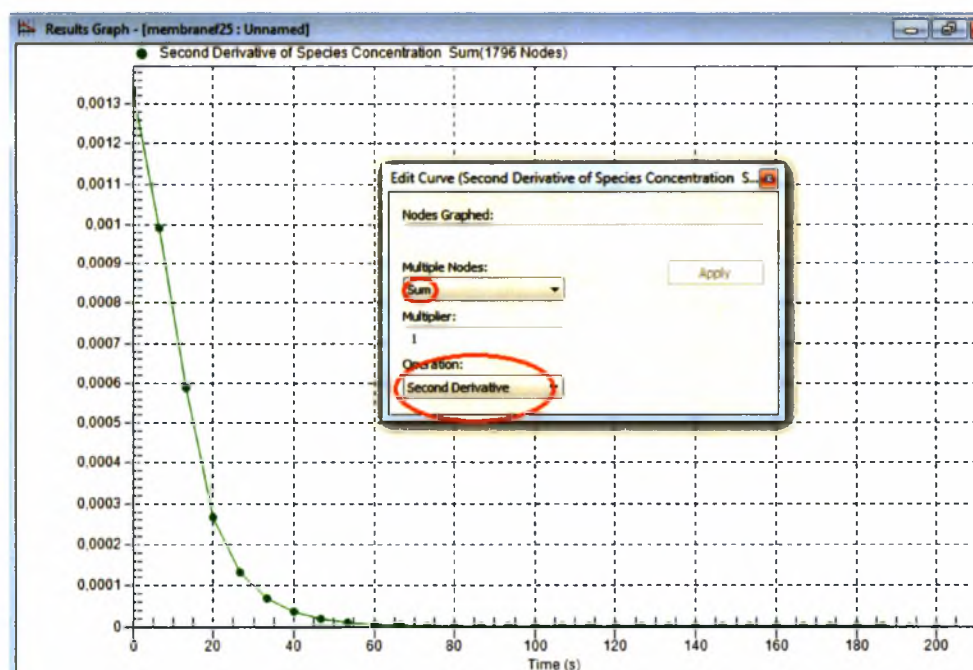


Εικόνα 56 Πρόσωση μετά την προσομοίωση

14. Όταν εμφανιστεί το μοντέλο με τα αποτελέσματα Selection=>Surface και επιλογή της επιφάνειας που ορίζεται από το επίπεδο YZ, Select subentities=>Nodes. Δεξί κλικ, edit new graph, 2<sup>ND</sup> derivative. Εδώ φαίνεται ότι η δεύτερη παράγωγος της συγκέντρωσης ως προς το χρόνο συγκλίνει στο μηδέν πριν από τα 200s άρα το μοντέλο έχει φτάσει σε σταθερές συνθήκες.

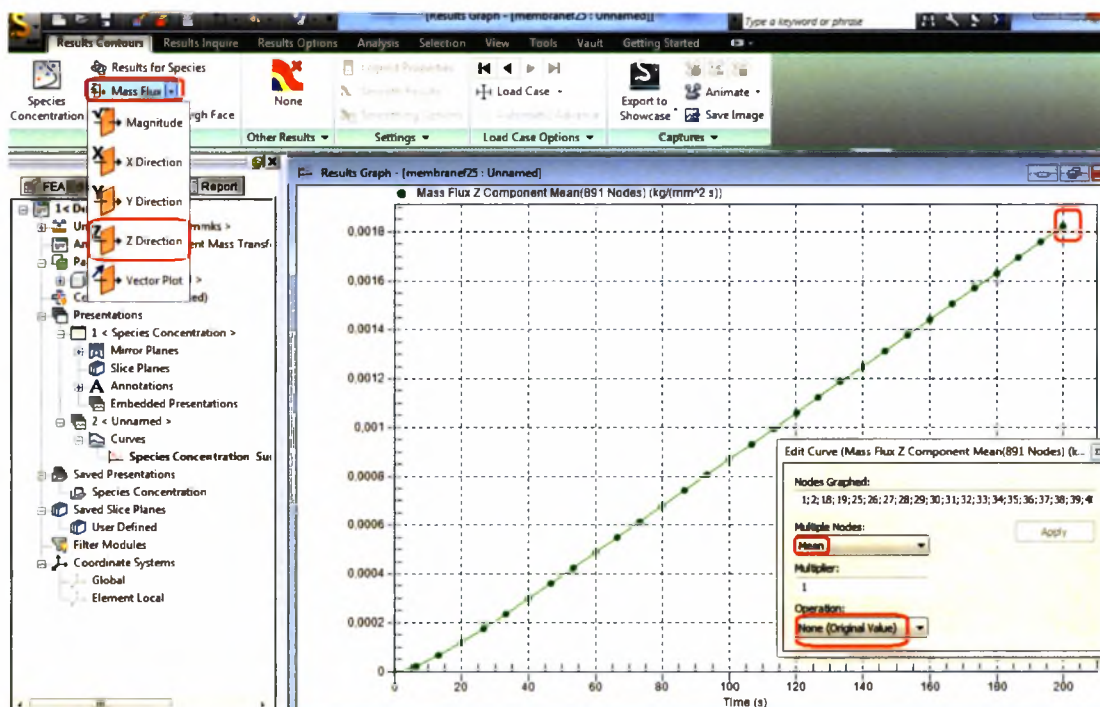


Εικόνα 57 Δημιουργία ειδικού διαγράμματος.



Εικόνα 58 Ρύθμιση παραμέτρων διαγράμματος  $2^{\text{ης}}$  χρονικής παραγώγου συγκέντρωσης.

15. Με την ίδια διαδικασία γίνεται επιλογή της πάνω επιφάνειας (αυτής με τη συντομία συνθήκη 0) και edit new graph, mean, none (original value) και μετά Result Contours=>Mass flux Z direction. Το ανώτατο σημείο στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει το ζητούμενο Q. Είναι παράδοξο πως το διάγραμμα δεν συγκλίνει σε μια τιμή λόγω της ύπαρξης σταθερών συνθηκών, αλλά η τιμή είναι σωστή διότι η ανώτατη τιμή δε μεταβάλλεται με το χρόνο σύμφωνα με αρκετές προσομοιώσεις που έγιναν.



Εικόνα 59 Ρυθμίσεις διαγράμματος ροής μάζας

16. Υπάρχει δυνατότητα εναλλαγής οθόνης editor και οθόνης αποτελεσμάτων από τα δύο κουμπιά πάνω από την παλέτα του Analysis για τυχόν αλλαγές. Φυσικά, πρέπει να ξαναπατηθεί το Run Simulation για να εισαχθούν τα νέα δεδομένα.



Εικόνα 60 Αριστερά : κουμπί επιλογής FEA Editor. Δεξιά : κουμπί επιλογής περιβάλλοντος αποτελεσμάτων.

Αντίστοιχα σχεδιάζονται και αναλύονται και οι υπόλοιπες μεμβράνες, με ίδιες συνολικές διαστάσεις μεμβράνης, συντελεστή διάχυσης, συνοριακές συνθήκες, χρόνο και χρονικό βήμα.

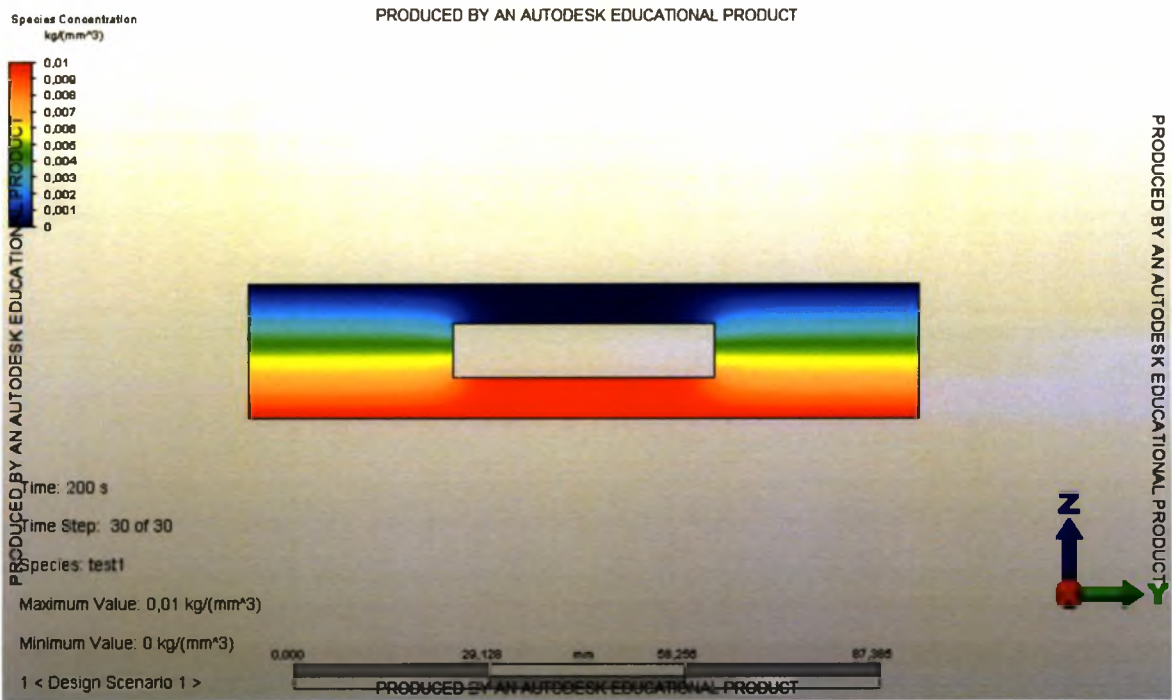
### Δ3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### Δ3.1. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ AUTODESK SIMULATION MULTIPHYSICS 2013

Εδώ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων στο 10<sup>ο</sup> χρονικό βήμα έπειτα από 200s ανά είδος μεμβράνης. Αρχικά δίνεται το προφίλ συγκέντρωσης, το διάγραμμα της 2<sup>ης</sup> χρονικής παραγώγου της συγκέντρωσης για να διαπιστωθεί ότι όντως έχουμε φτάσει σε σταθερές συνθήκες και το διάγραμμα ροής μάζας για κάθε μια από τις 15 περιπτώσεις.

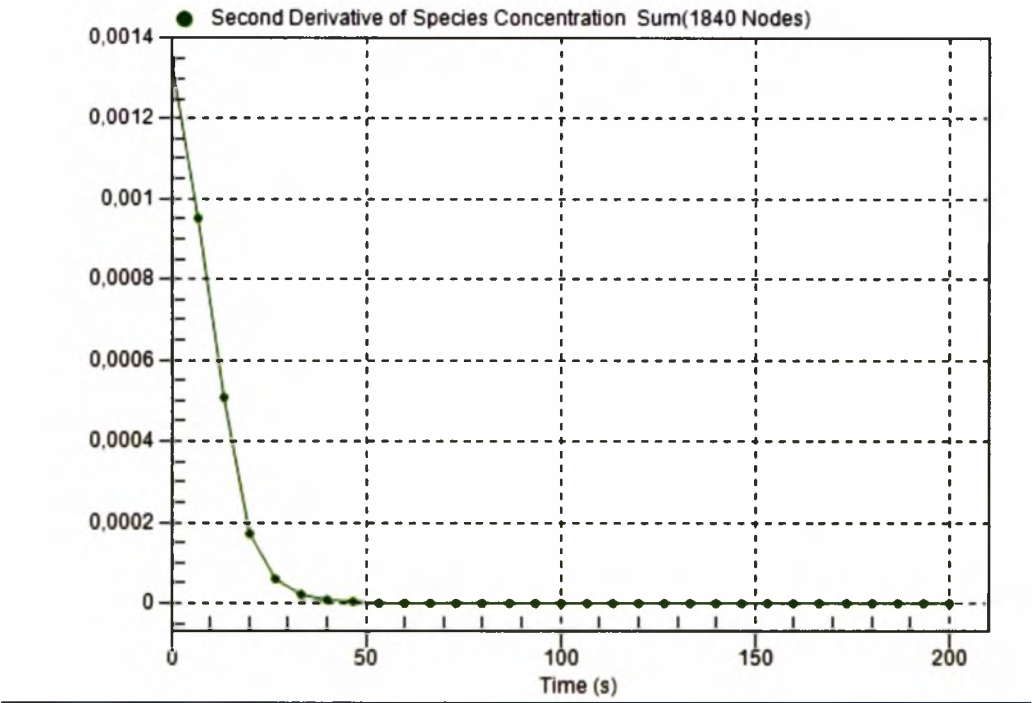
##### I. TYPE A

- $\varphi=15\%$

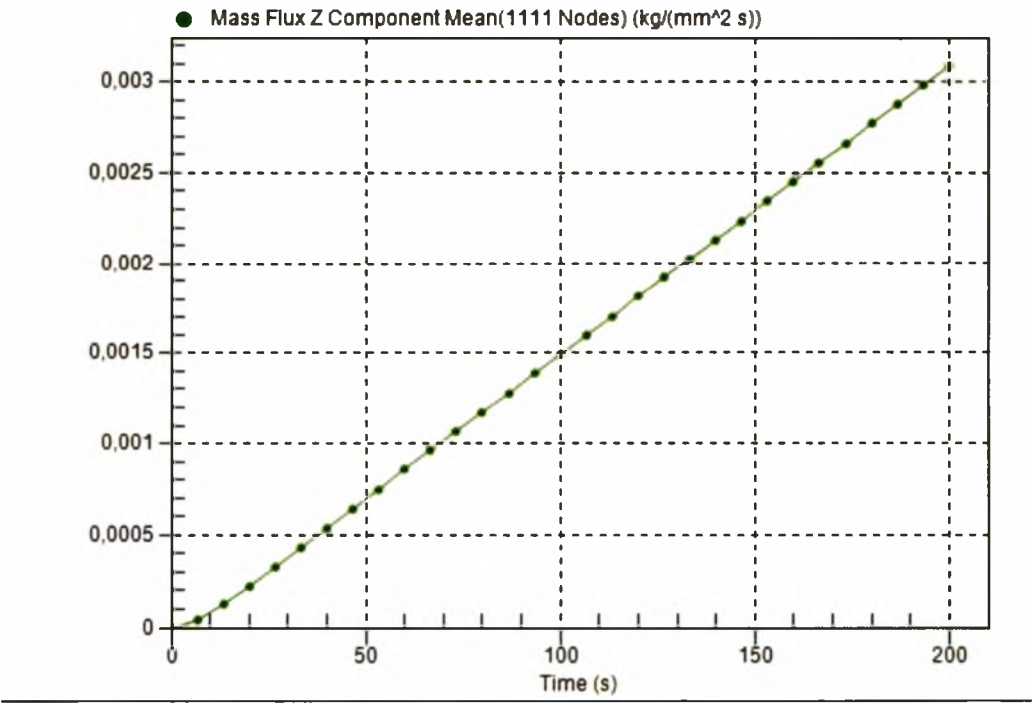


Εικόνα 61 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type A με  $\varphi=15\%$ .



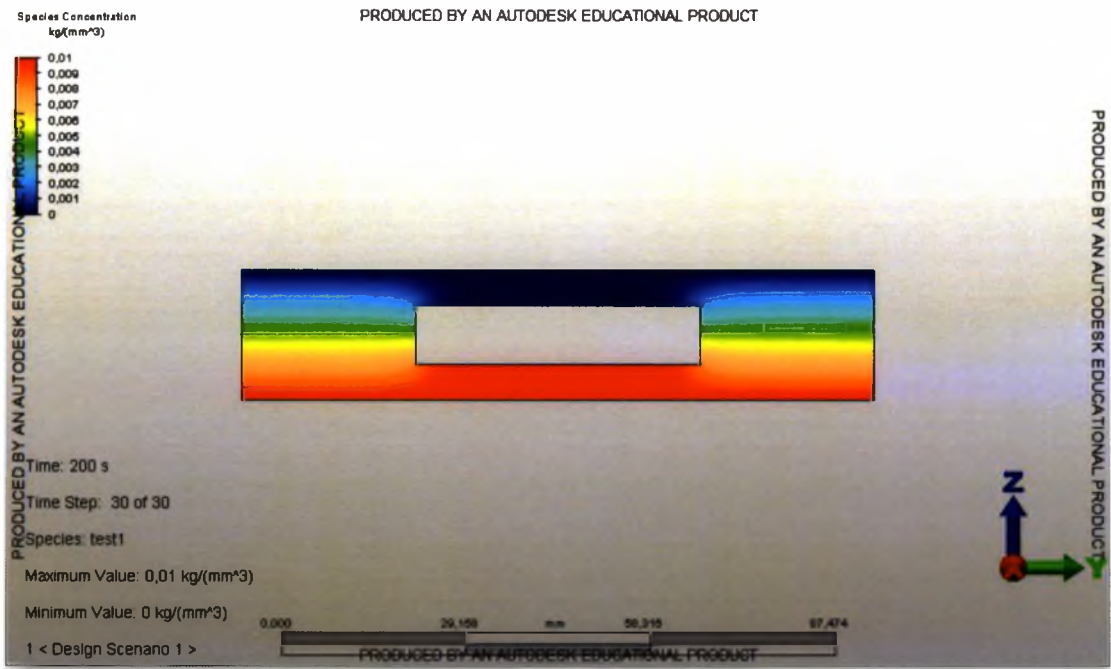


Εικόνα 62 Άθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type A με  $\phi=15\%$ .

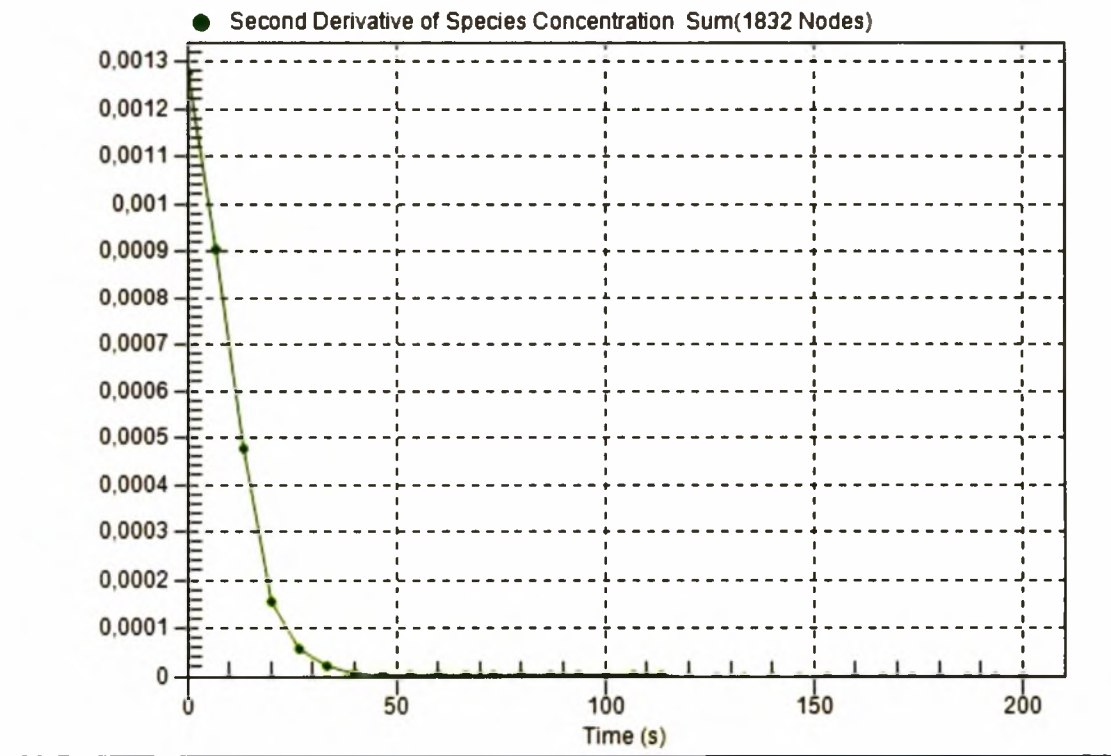


Εικόνα 63 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type A με  $\phi=15\%$ .

- $\phi=20\%$

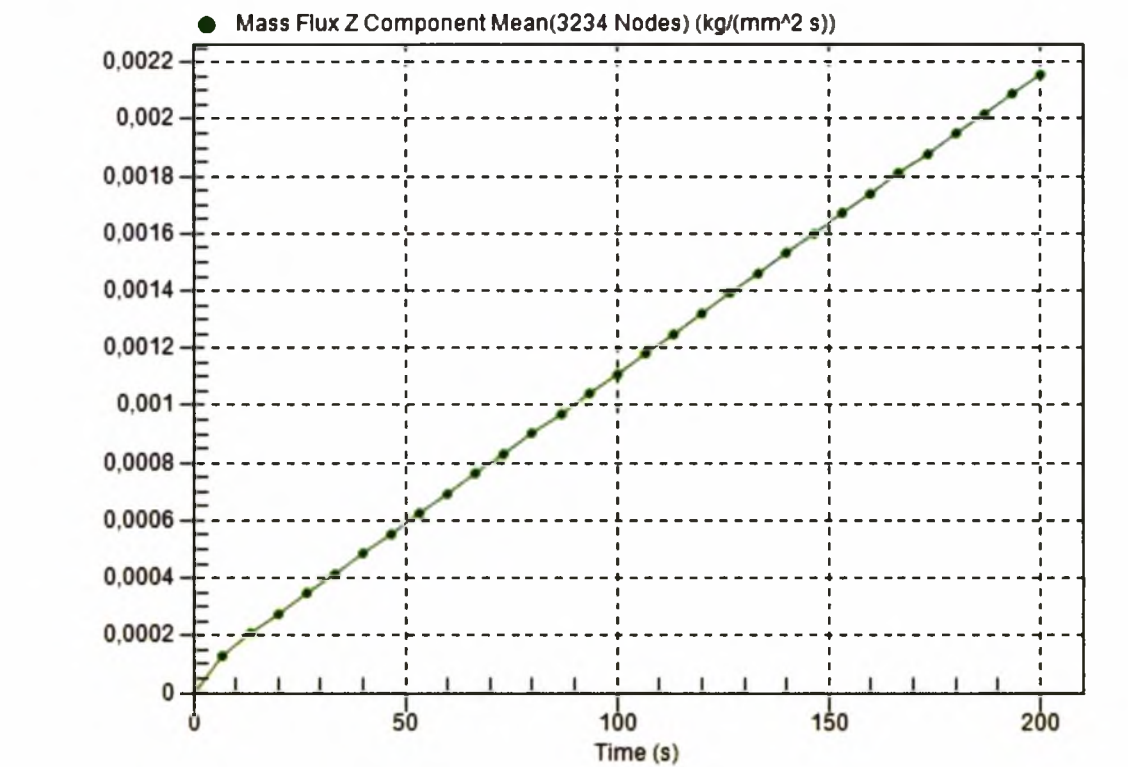


Εικόνα 64 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type A με  $\phi=20\%$ .



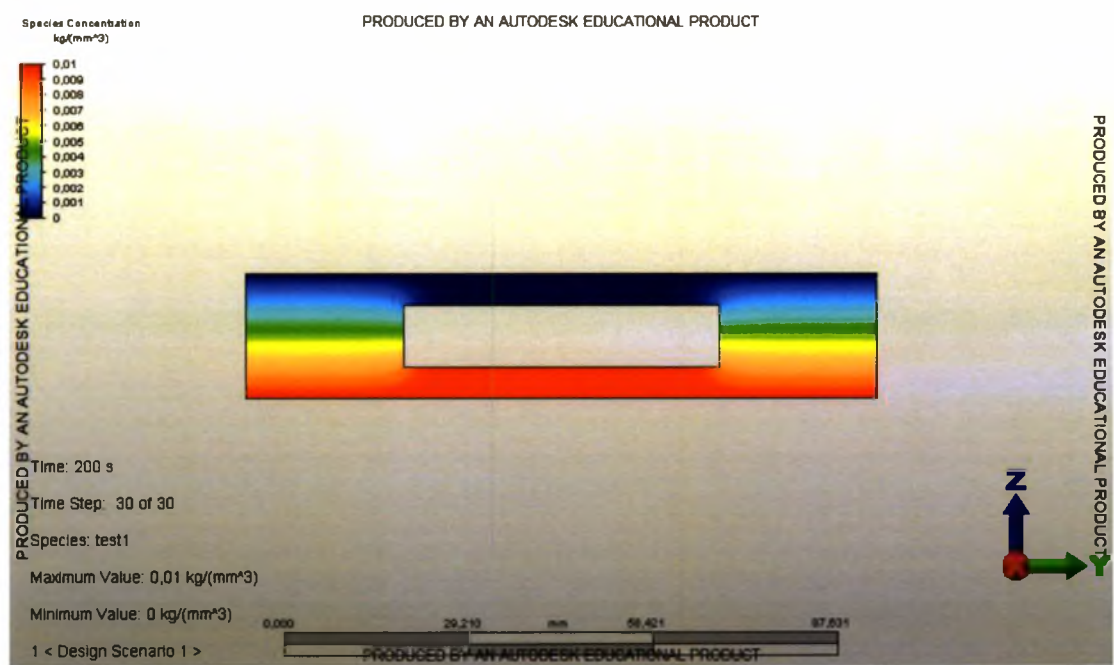
Εικόνα 65 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type A με  $\phi=20\%$ .



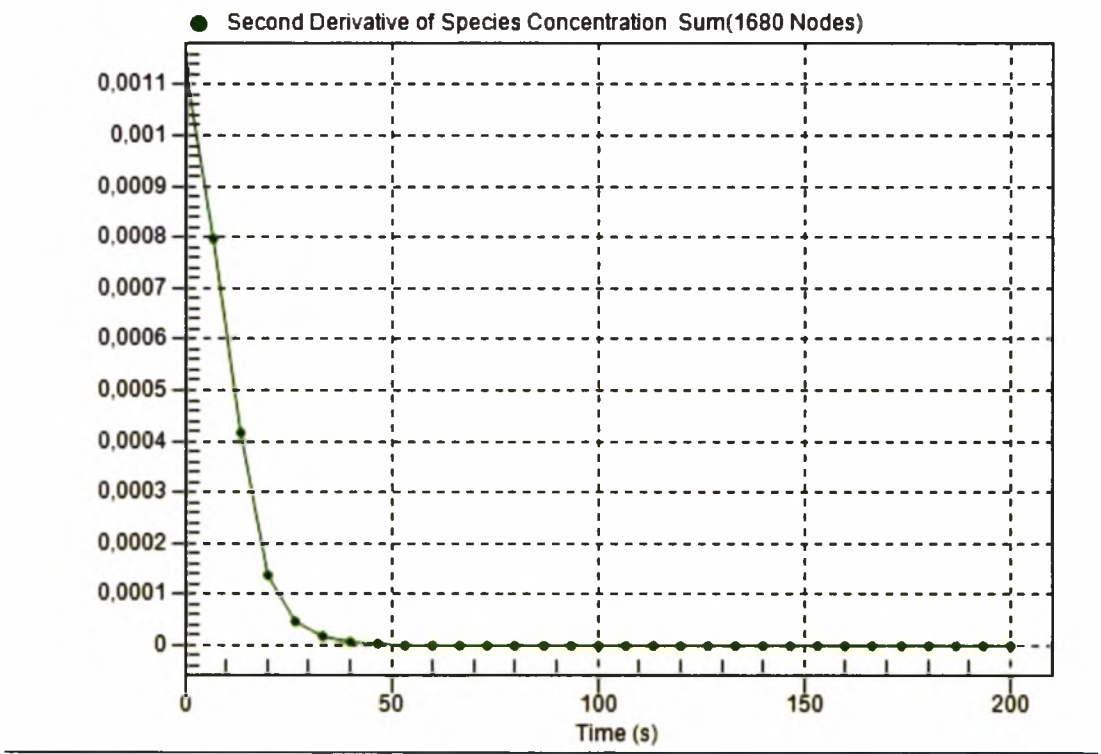


Εικόνα 66 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type A με  $\phi=20\%$ .

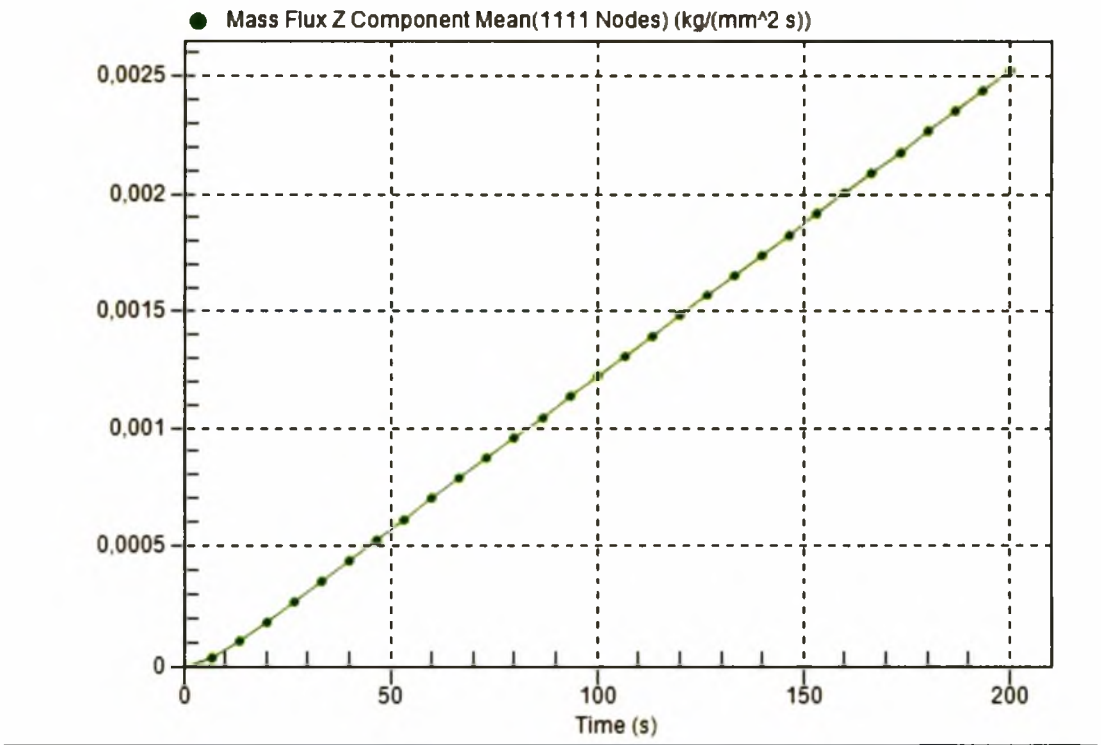
- $\phi=25\%$



Εικόνα 67 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type A με  $\phi=25\%$ .

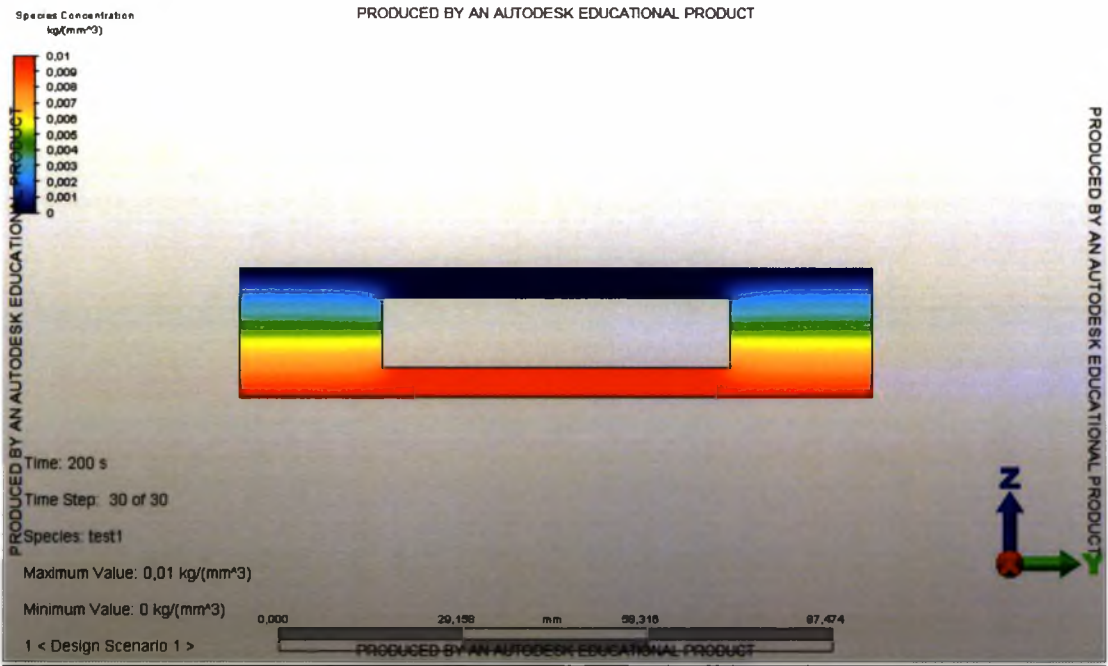


Εικόνα 68 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type A με  $\phi=25\%$ .

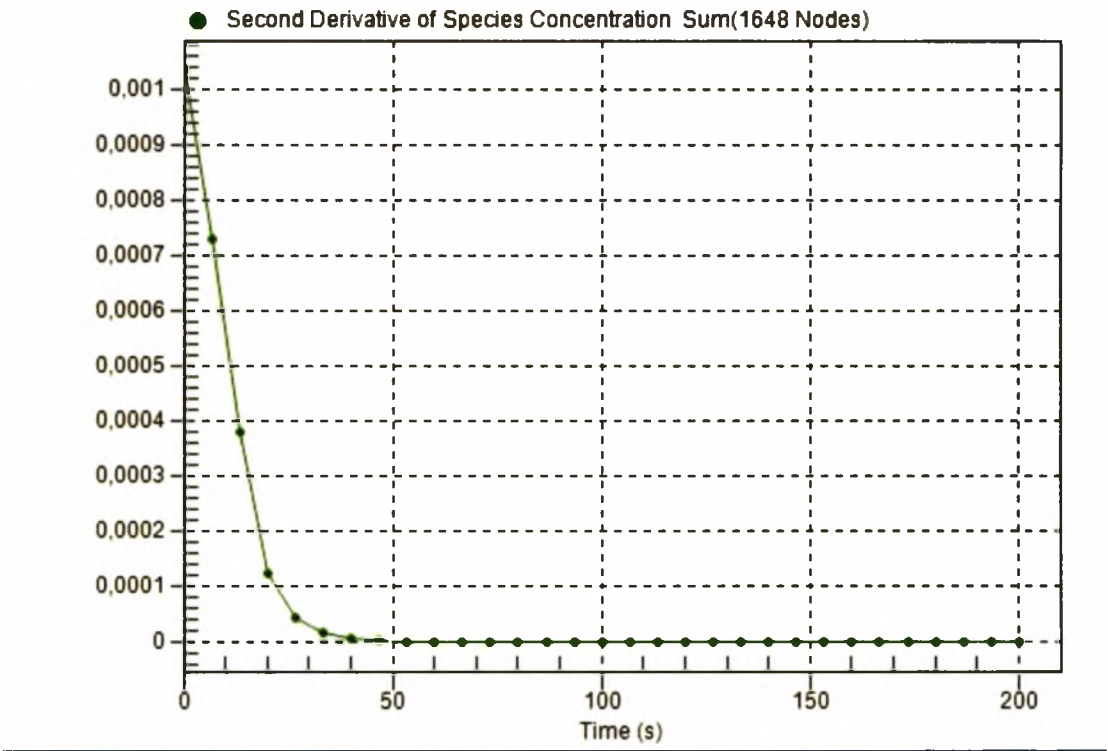


Εικόνα 69 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type A με  $\phi=25\%$ .

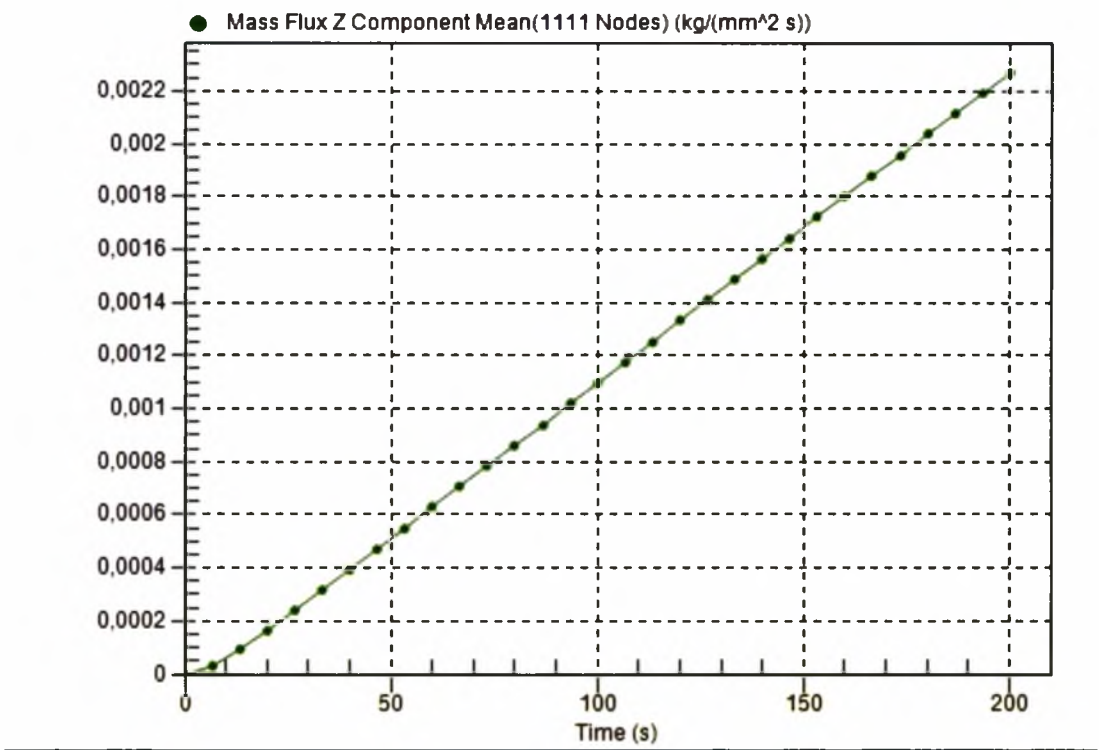
- $\phi=30\%$



Εικόνα 70 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type A με  $\phi=30\%$ .

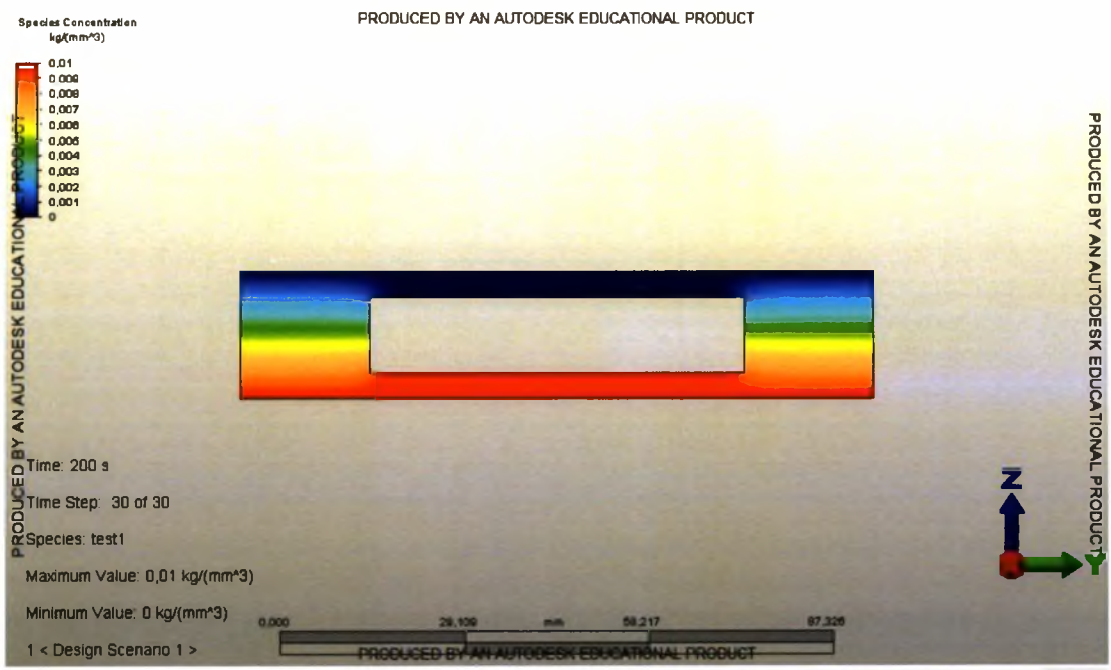


Εικόνα 71 Άθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type A με  $\phi=30\%$ .

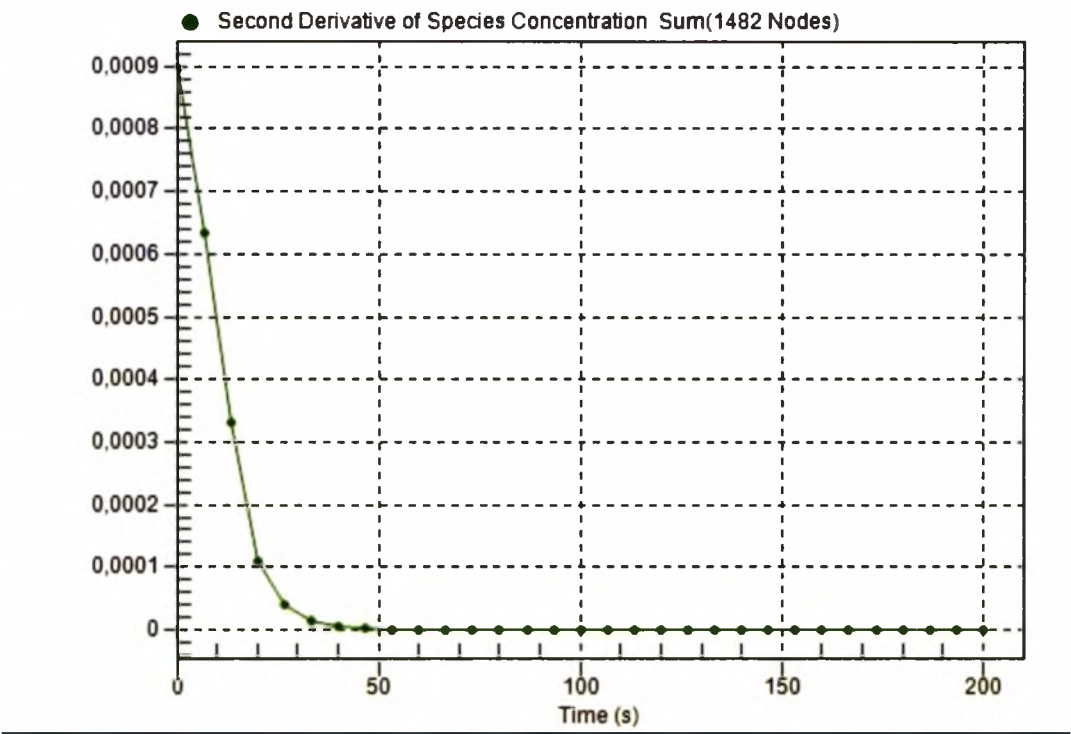


Εικόνα 72 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type A με  $\phi=30\%$ .

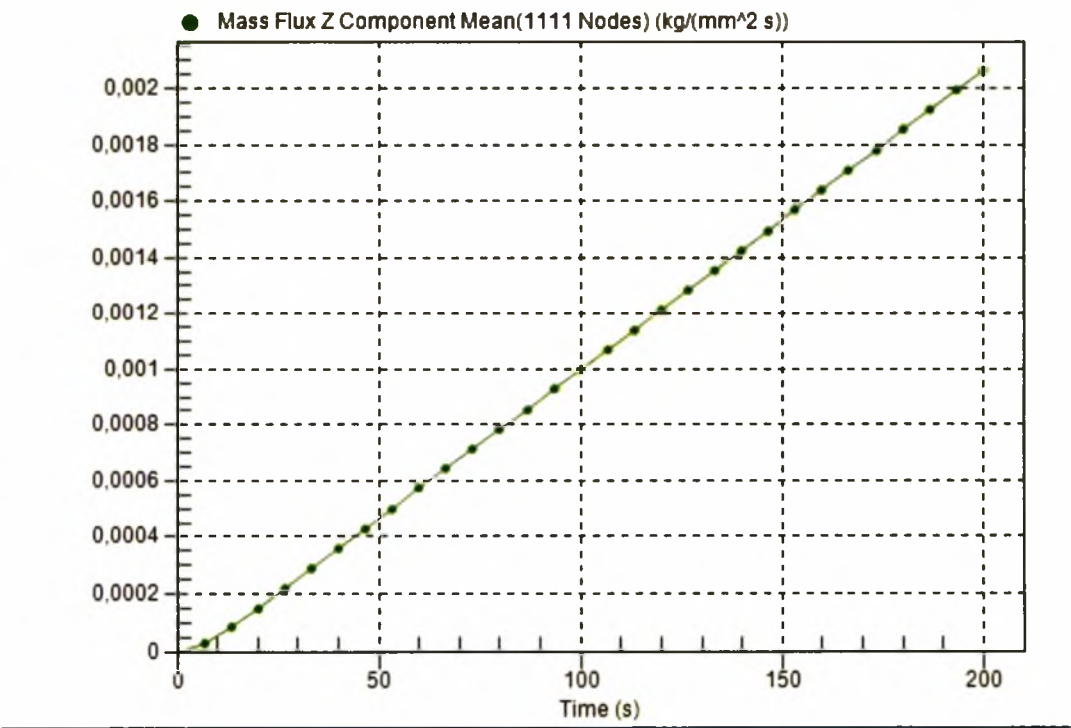
- $\phi=35\%$



Εικόνα 73 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type A με  $\phi=35\%$ .



Εικόνα 74 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type A με  $\phi=35\%$ .

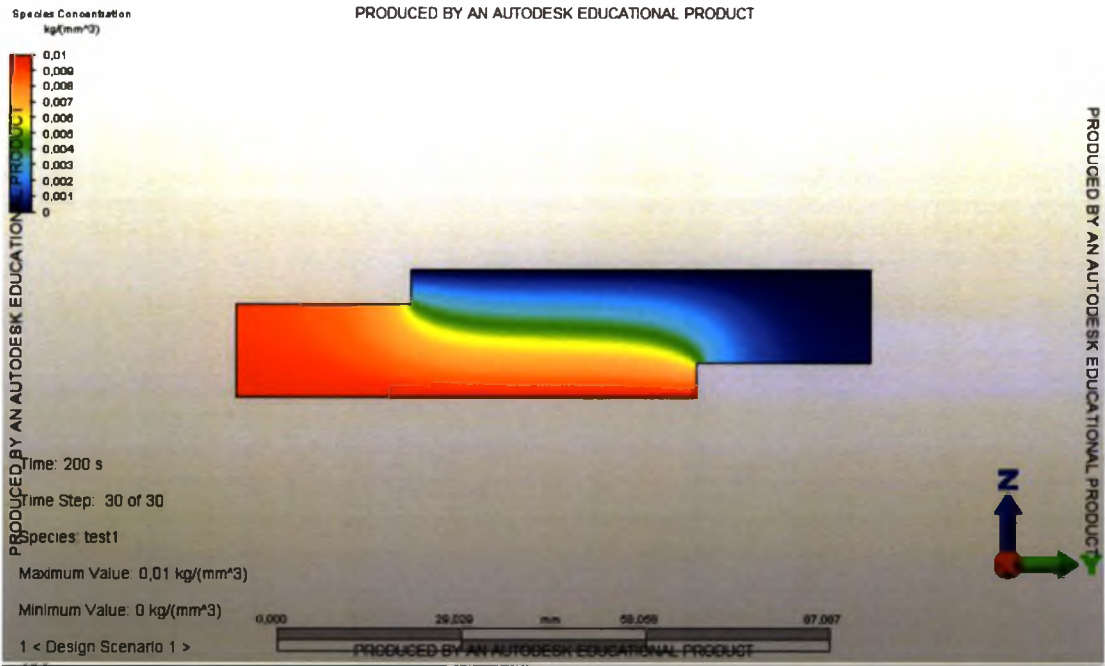


Εικόνα 75 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type A με  $\phi=35\%$ .

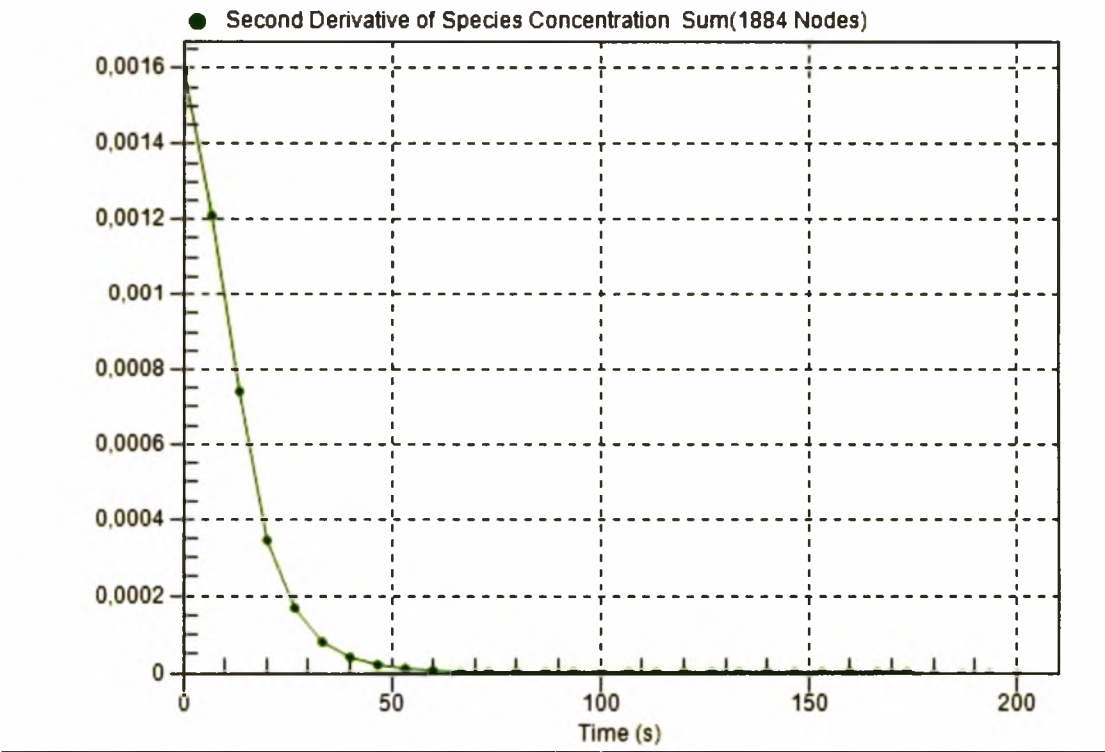


II. TYPE B

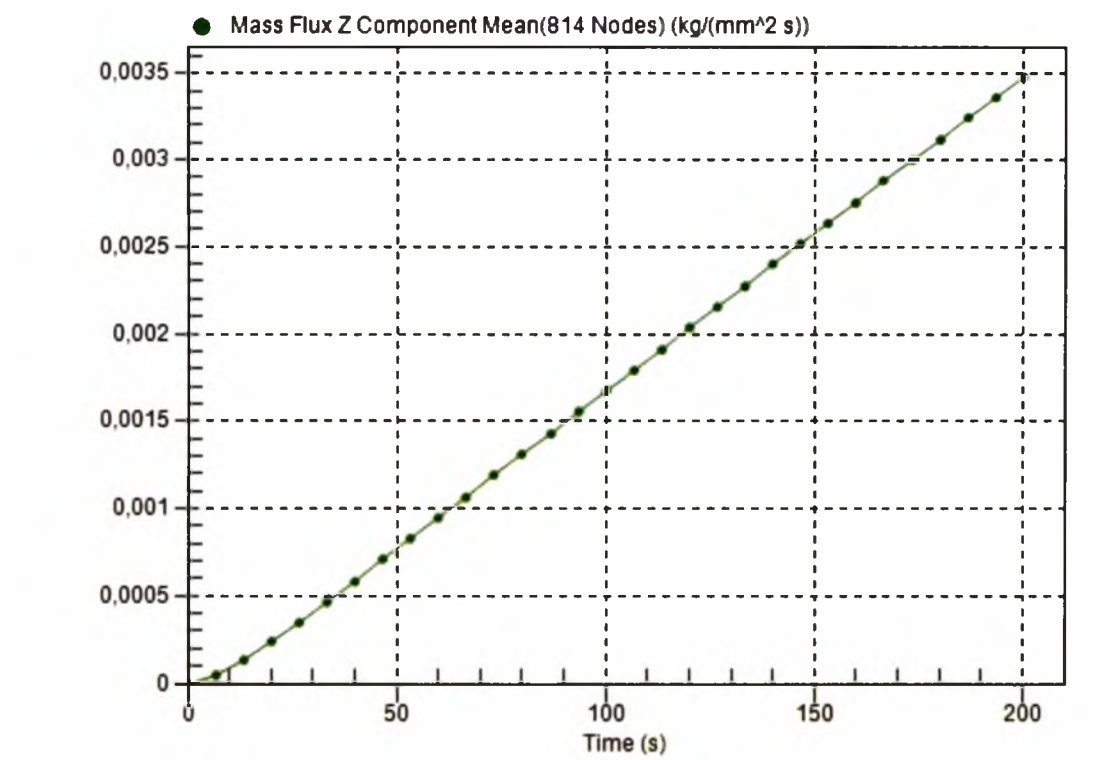
- $\phi=15\%$



Εικόνα 76 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type B με  $\phi=15\%$ .

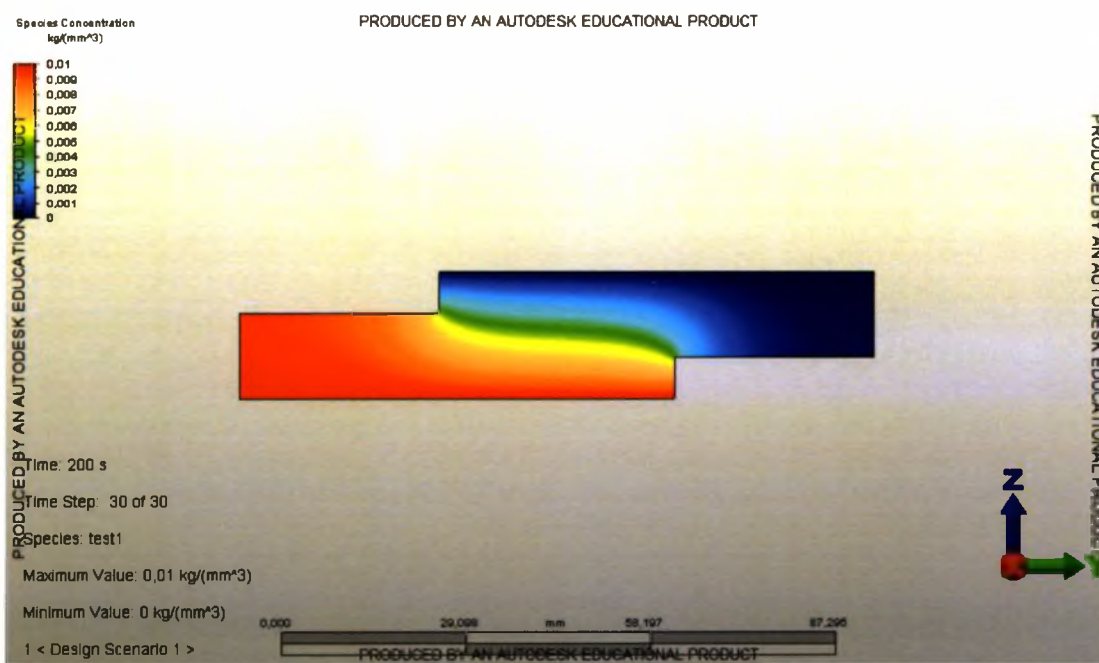


Εικόνα 77 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type B με  $\phi=15\%$ .



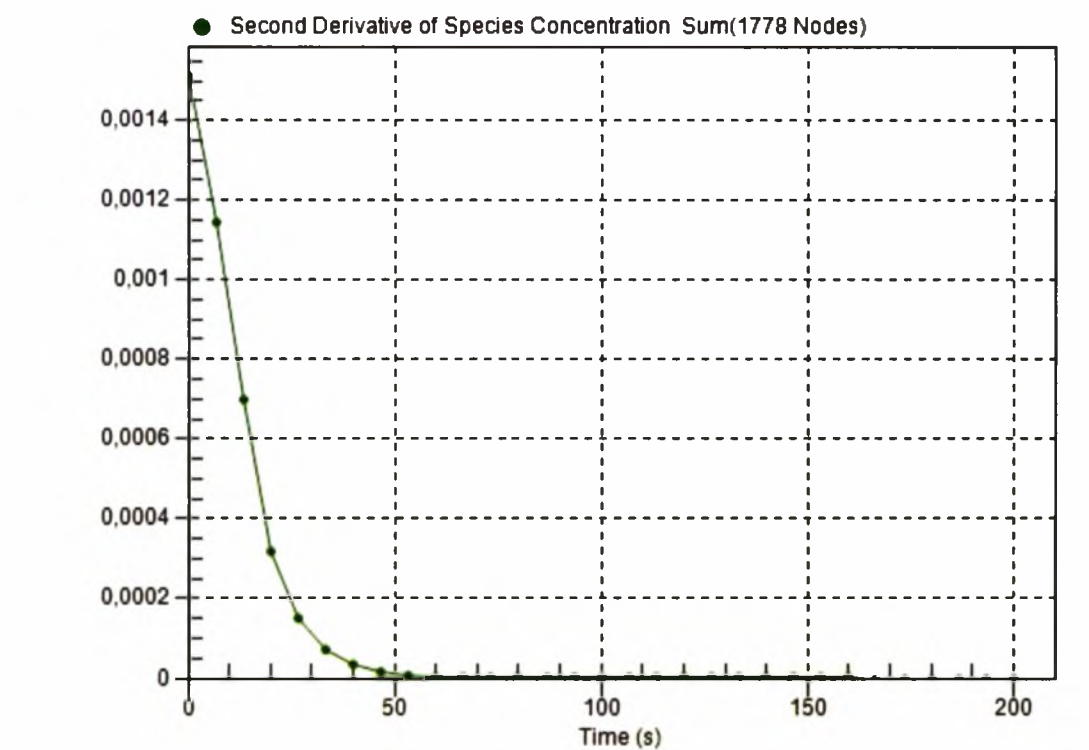
Εικόνα 78 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type B με  $\phi=15\%$ .

- $\phi=20\%$

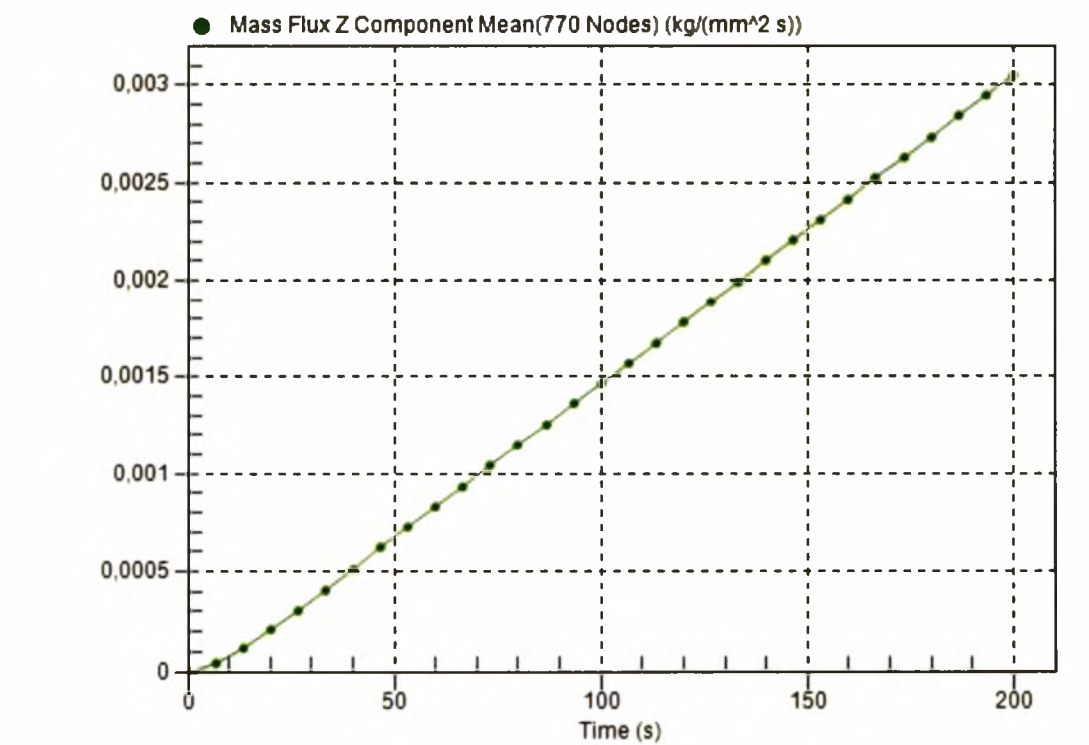


Εικόνα 79 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type B με  $\phi=20\%$ .



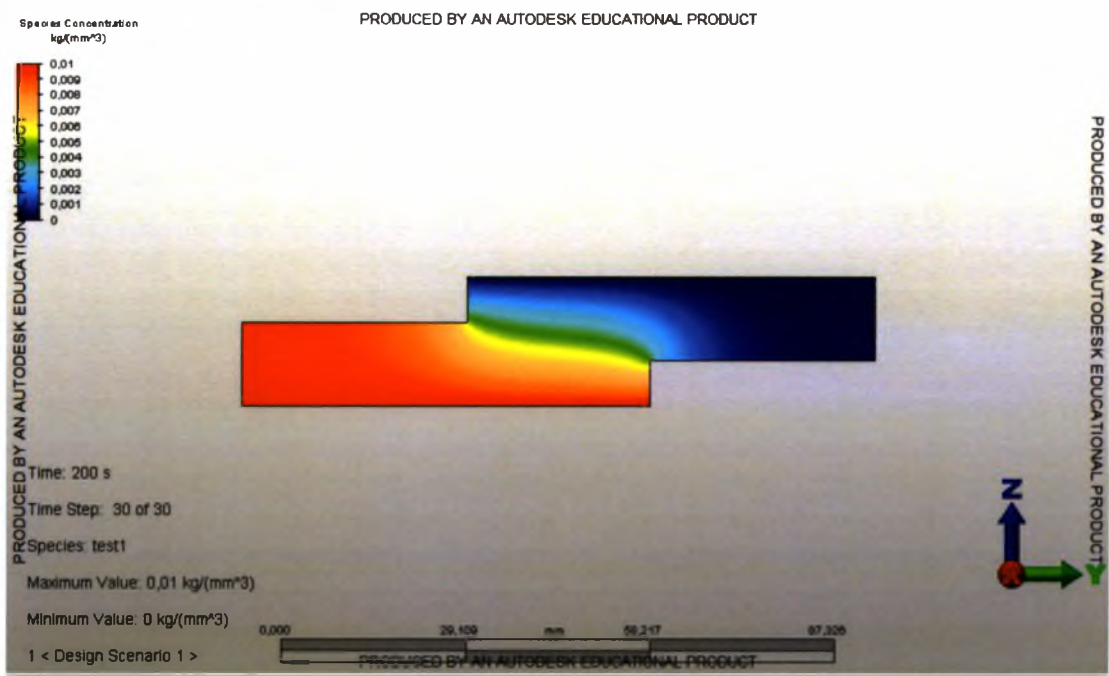


Εικόνα 80 Άθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type B με  $\phi=20\%$ .

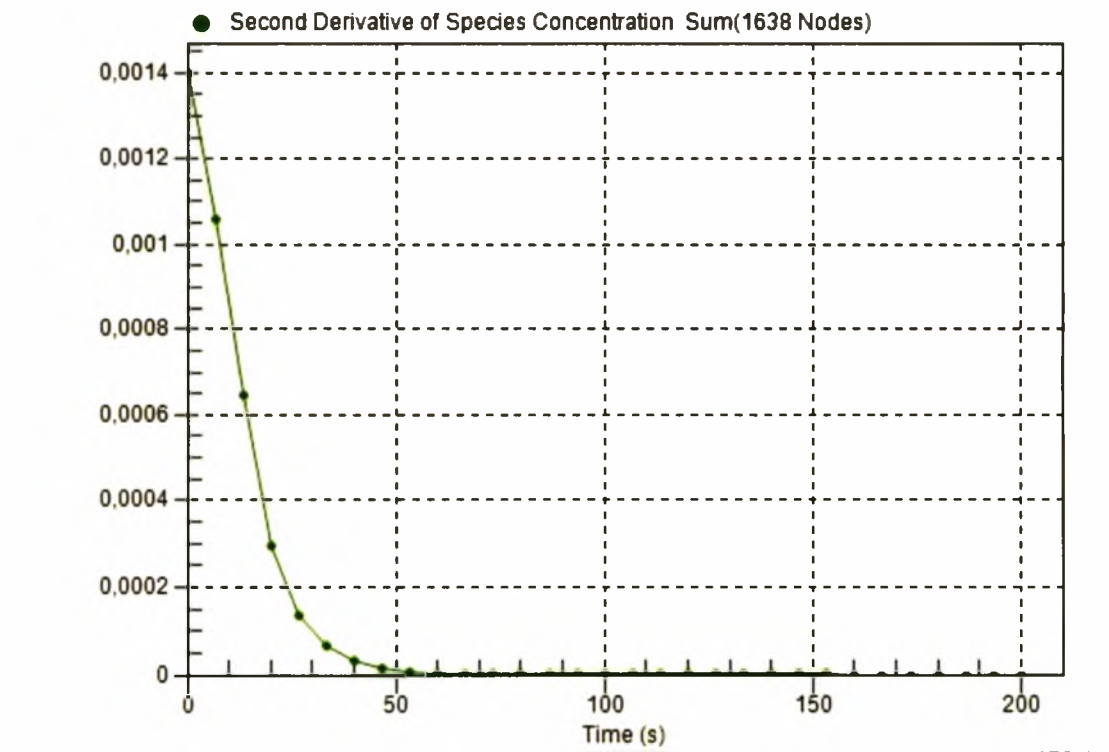


Εικόνα 81 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type B με  $\phi=20\%$ .

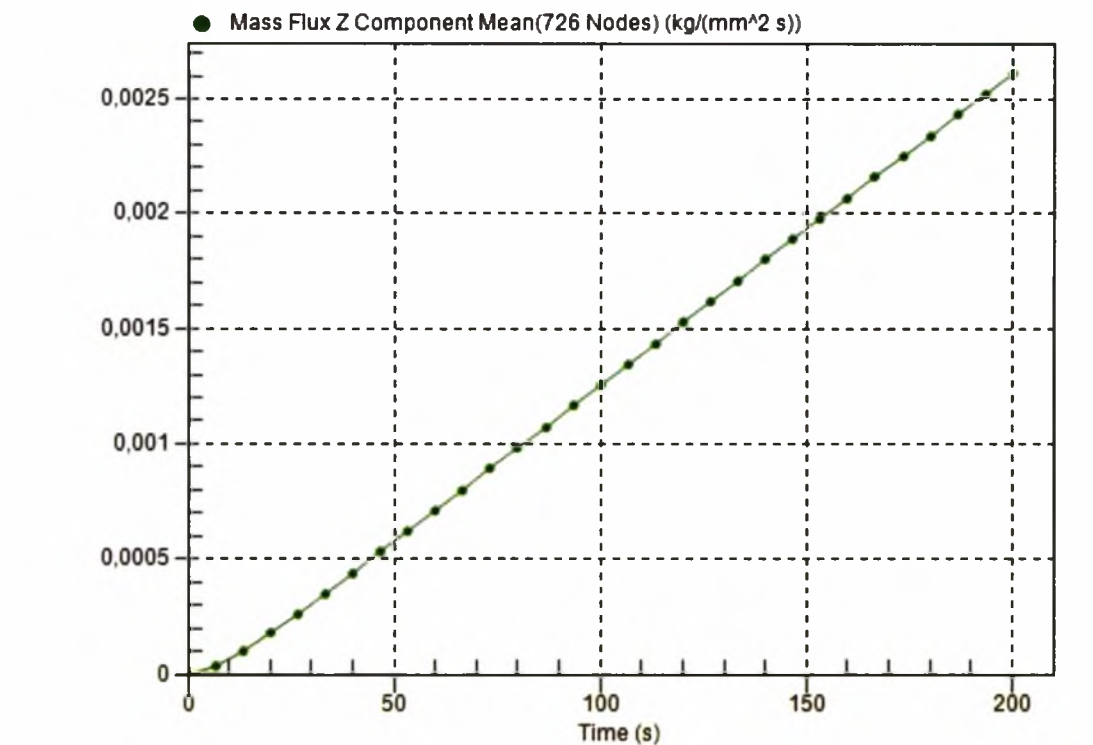
- $\phi=25\%$



Εικόνα 82 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type B με  $\phi=25\%$ .

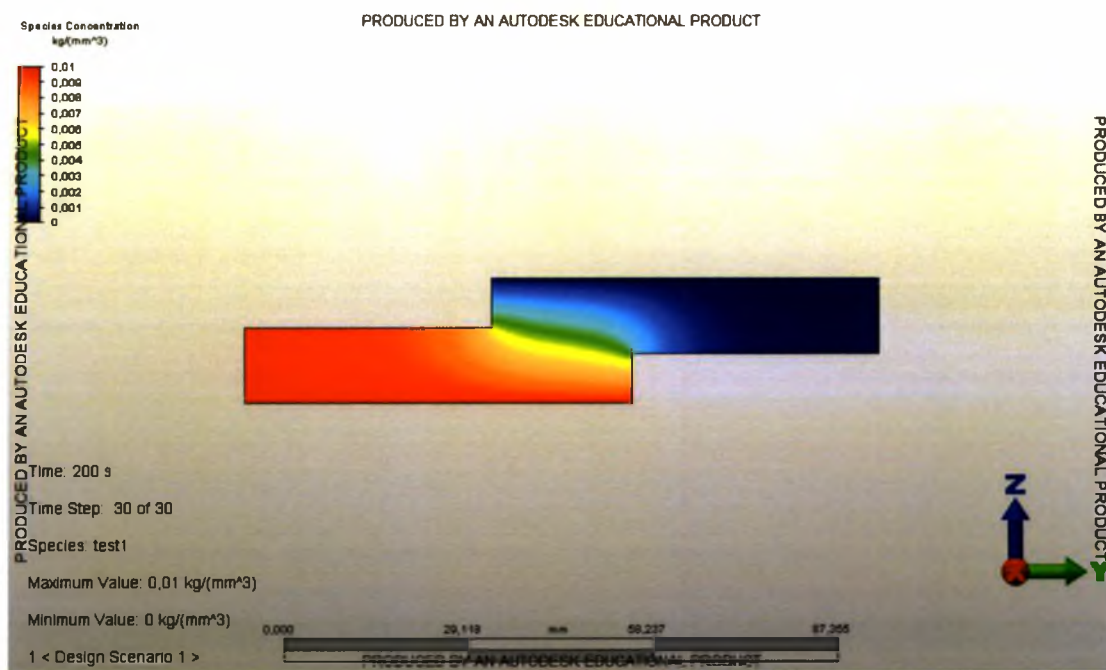


Εικόνα 83 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type B με  $\phi=25\%$ .

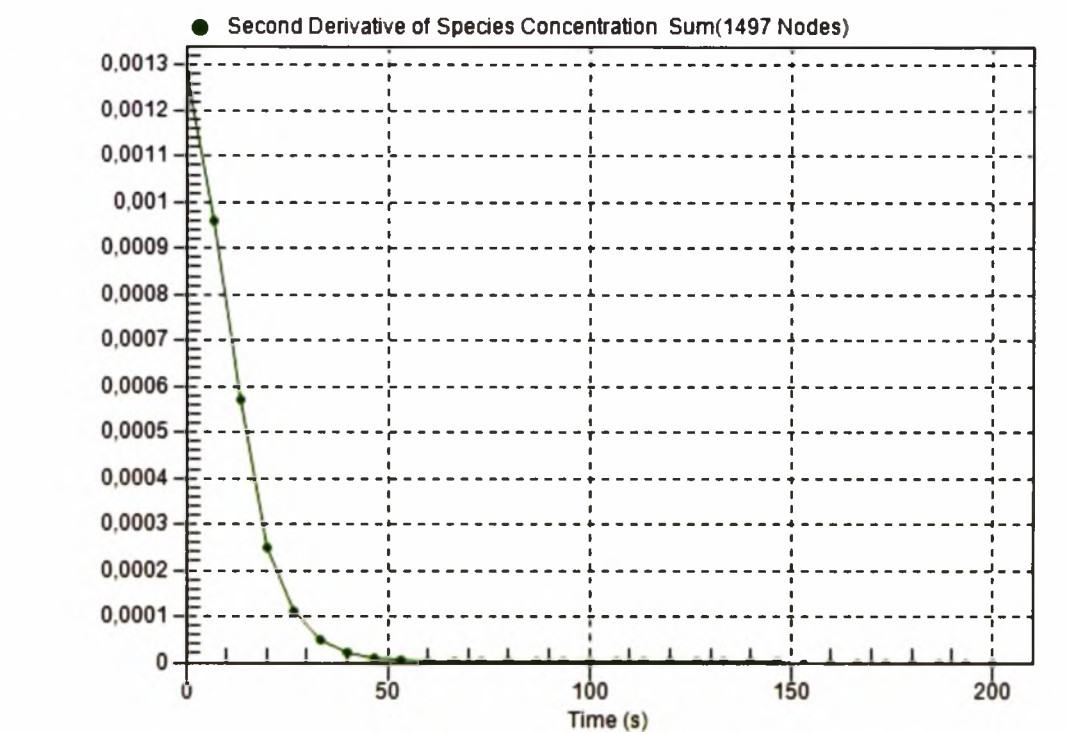


Εικόνα 84 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type B με  $\phi=25\%$ .

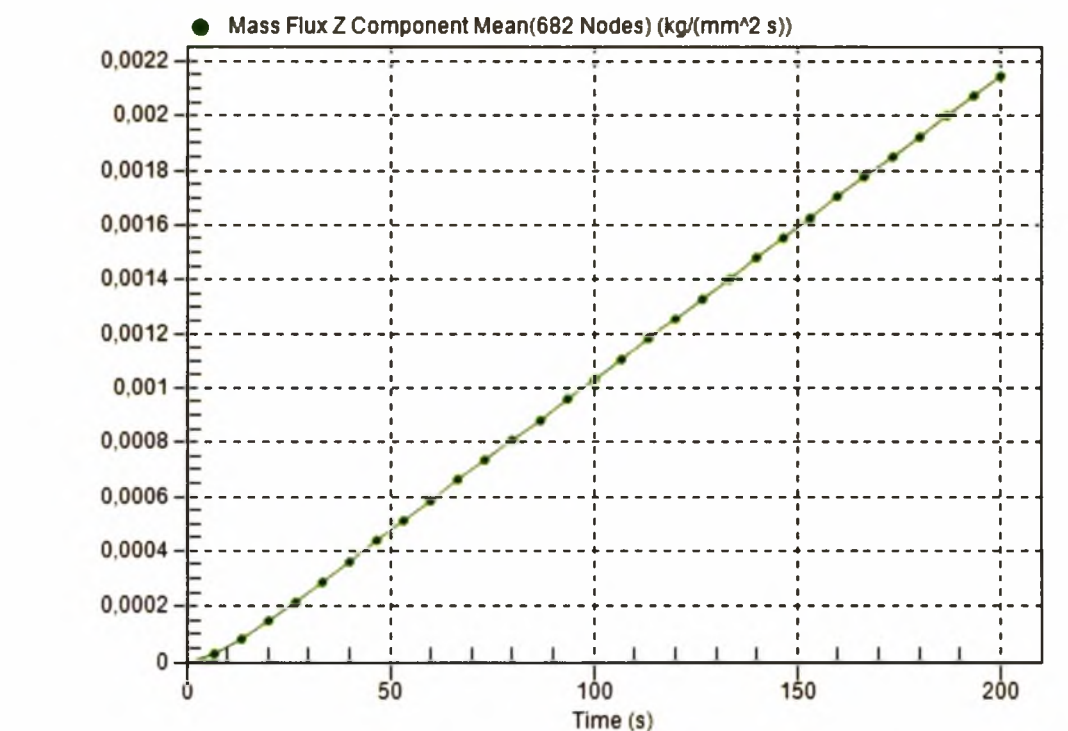
- $\phi=30\%$



Εικόνα 85 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type B με  $\phi=30\%$ .

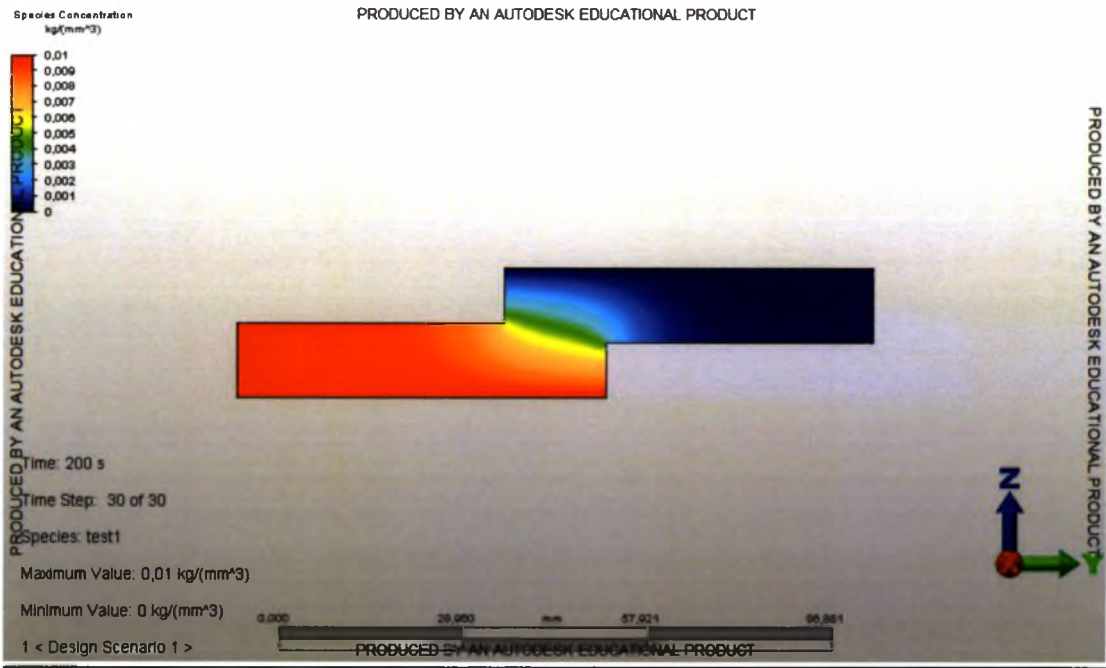


Εικόνα 86 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type B με  $\phi=30\%$ .

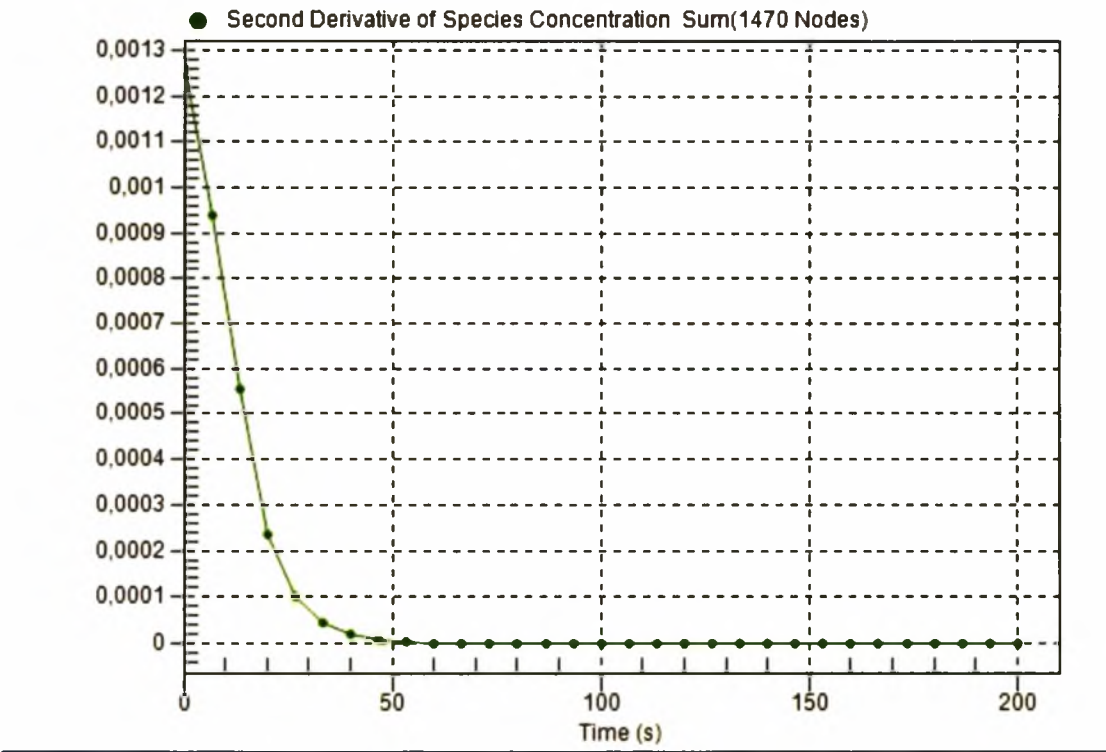


Εικόνα 87 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type B με  $\phi=30\%$ .

- $\varphi=35\%$

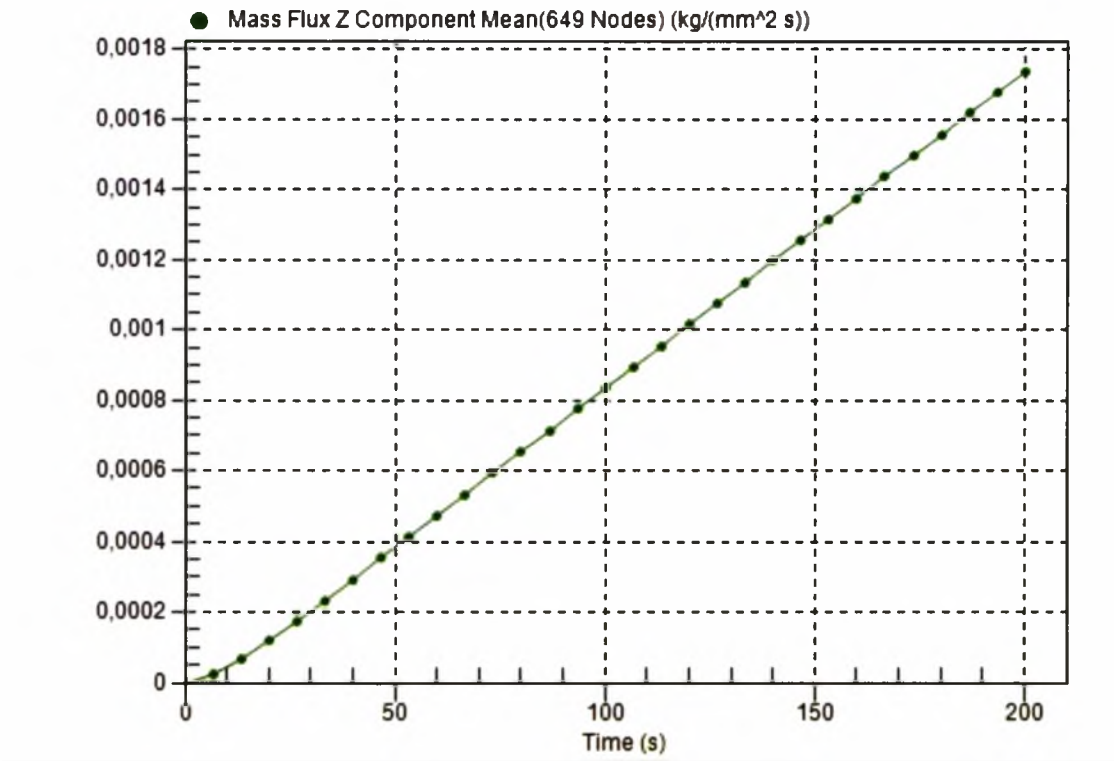


Εικόνα 88 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type B με  $\varphi=35\%$ .



Εικόνα 89 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type B με  $\varphi=35\%$ .

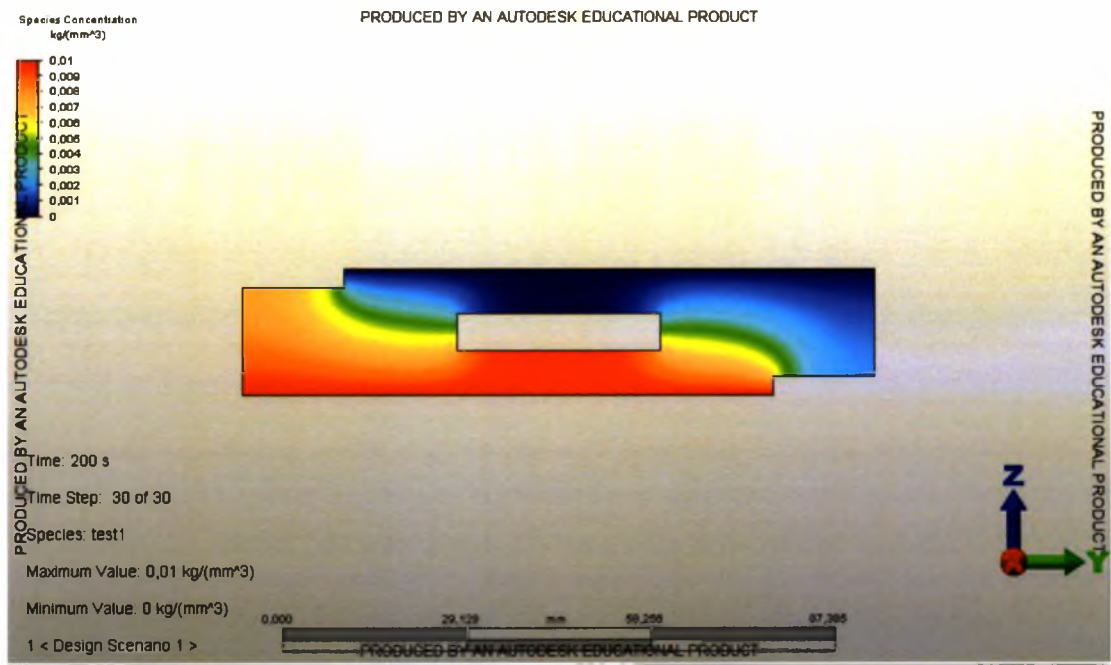




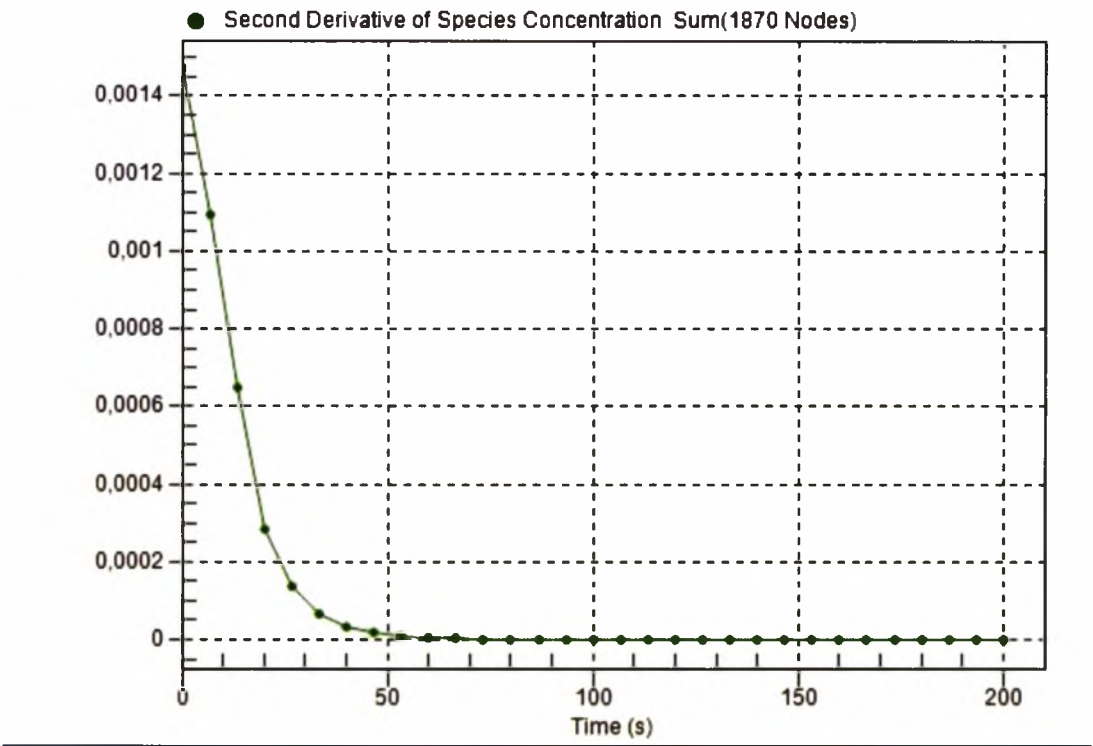
Εικόνα 90 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type B με  $\phi=35\%$ .

III. TYPE C

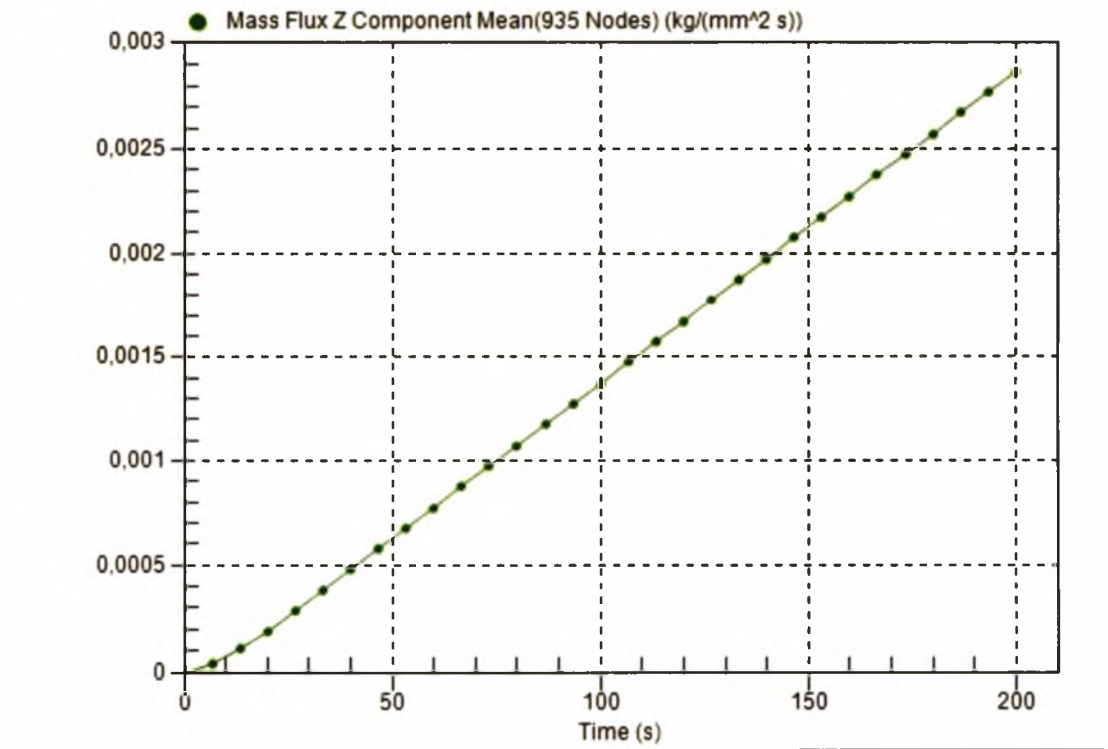
- $\phi=15\%$



Εικόνα 91 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type C με  $\phi=15\%$ .



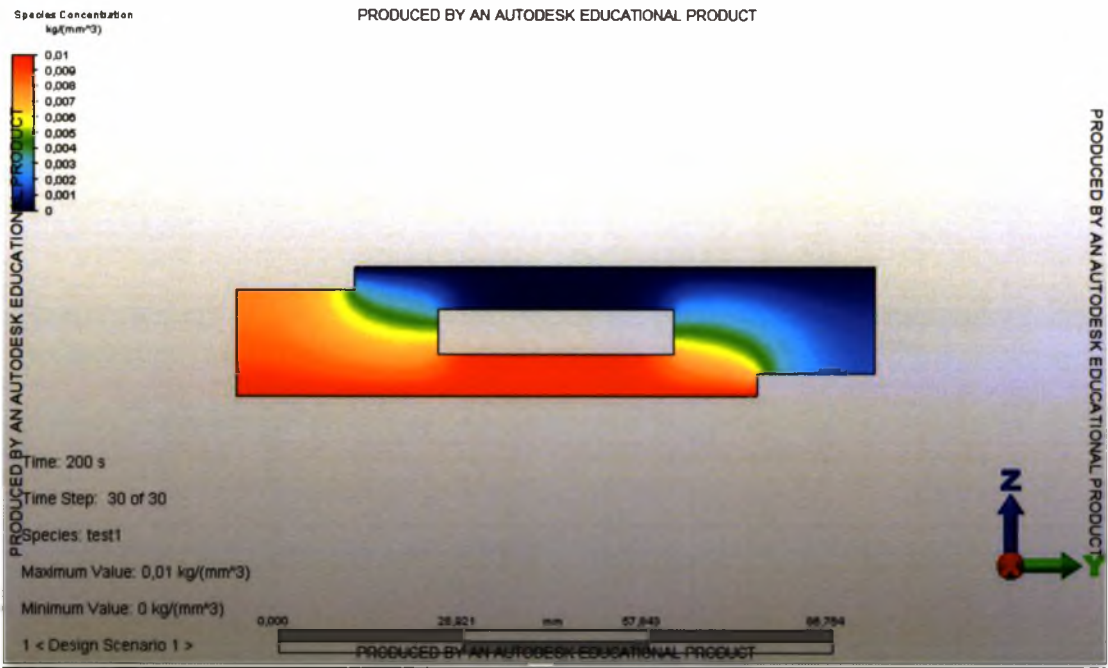
Εικόνα 92 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type C με  $\phi=15\%$ .



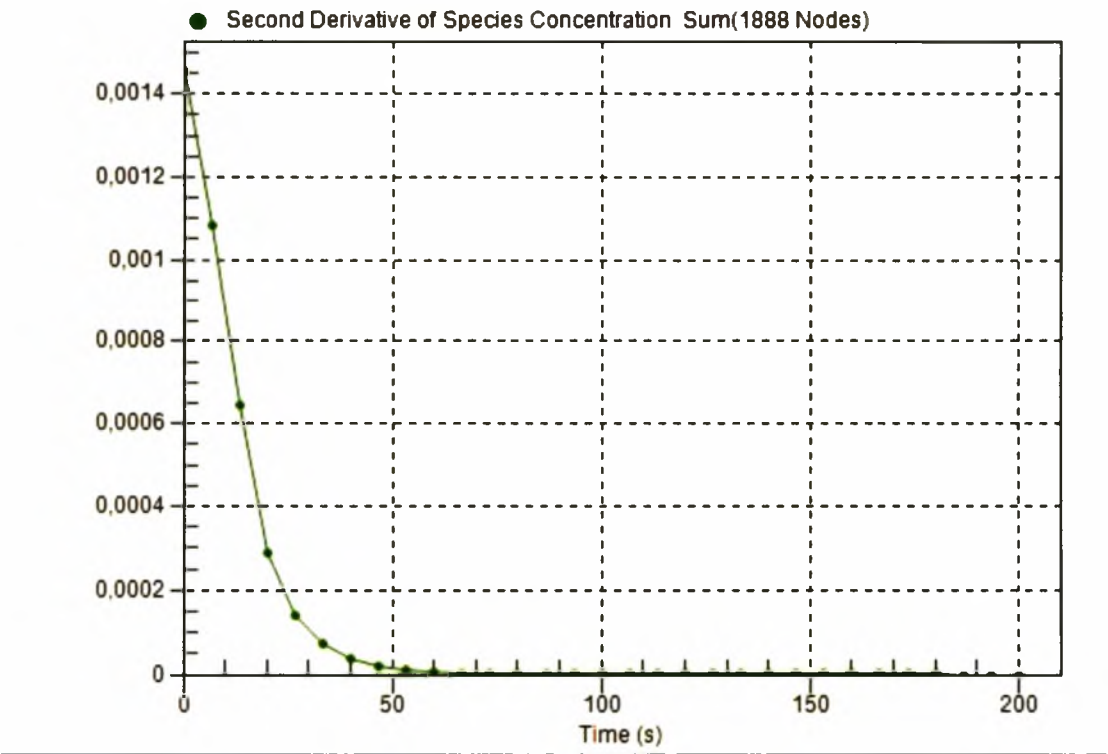
Εικόνα 93 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type C με  $\phi=15\%$ .



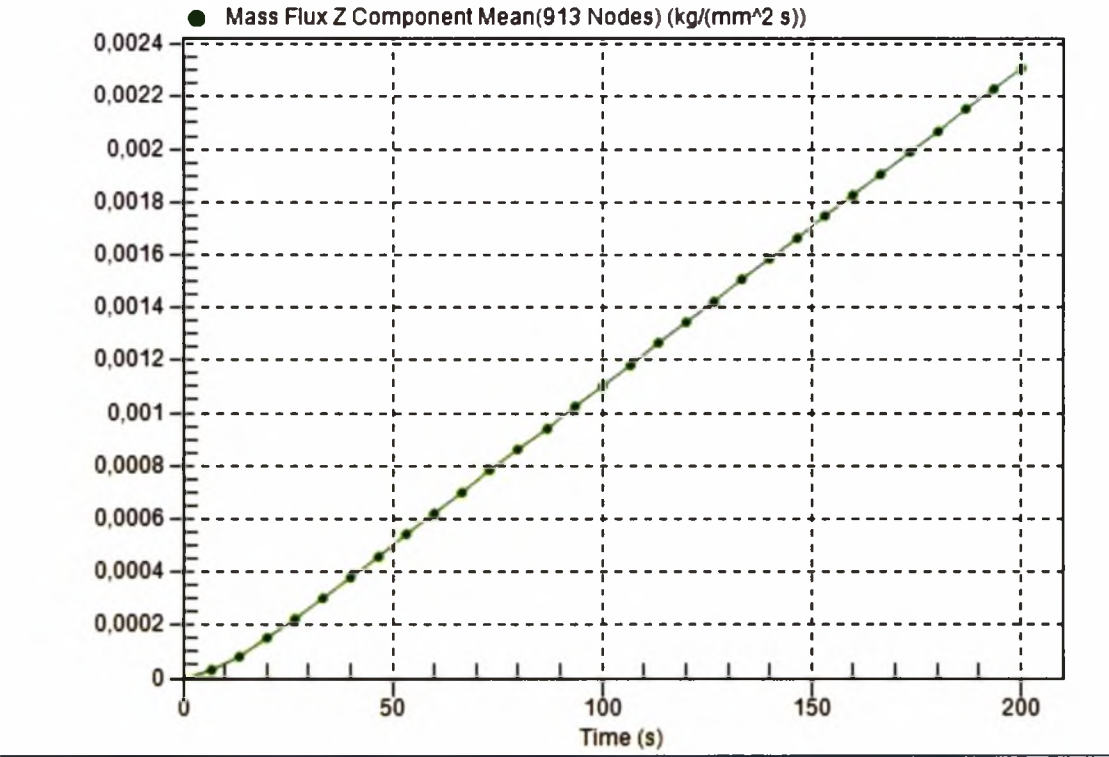
- $\phi=20\%$



Εικόνα 94 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type C με  $\phi=20\%$ .

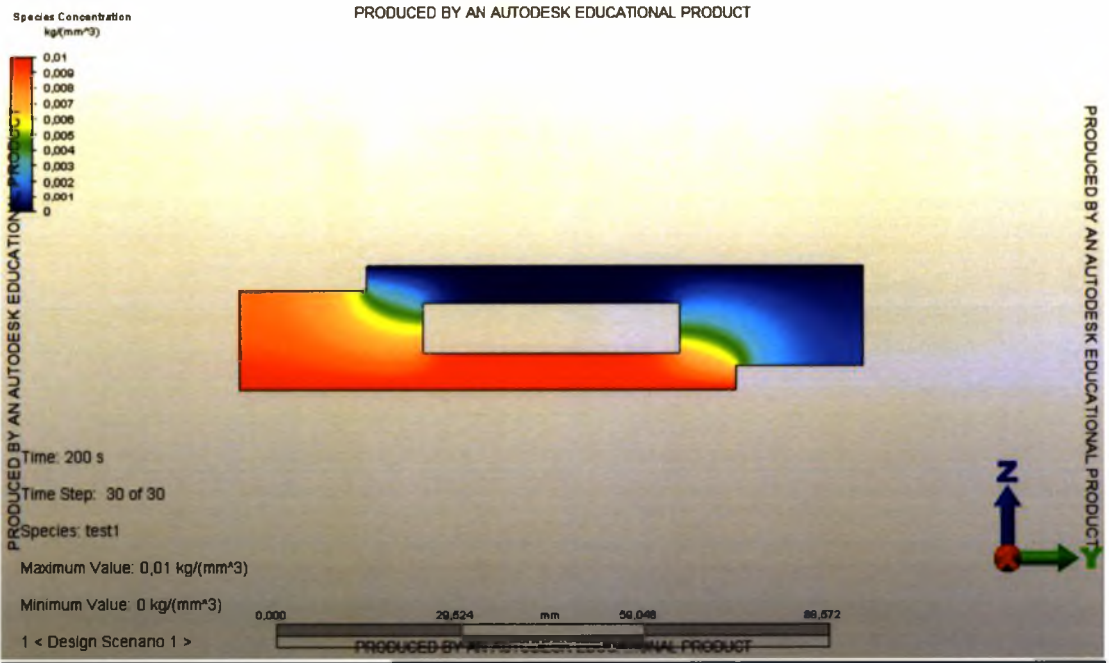


Εικόνα 95 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type C με  $\phi=20\%$ .

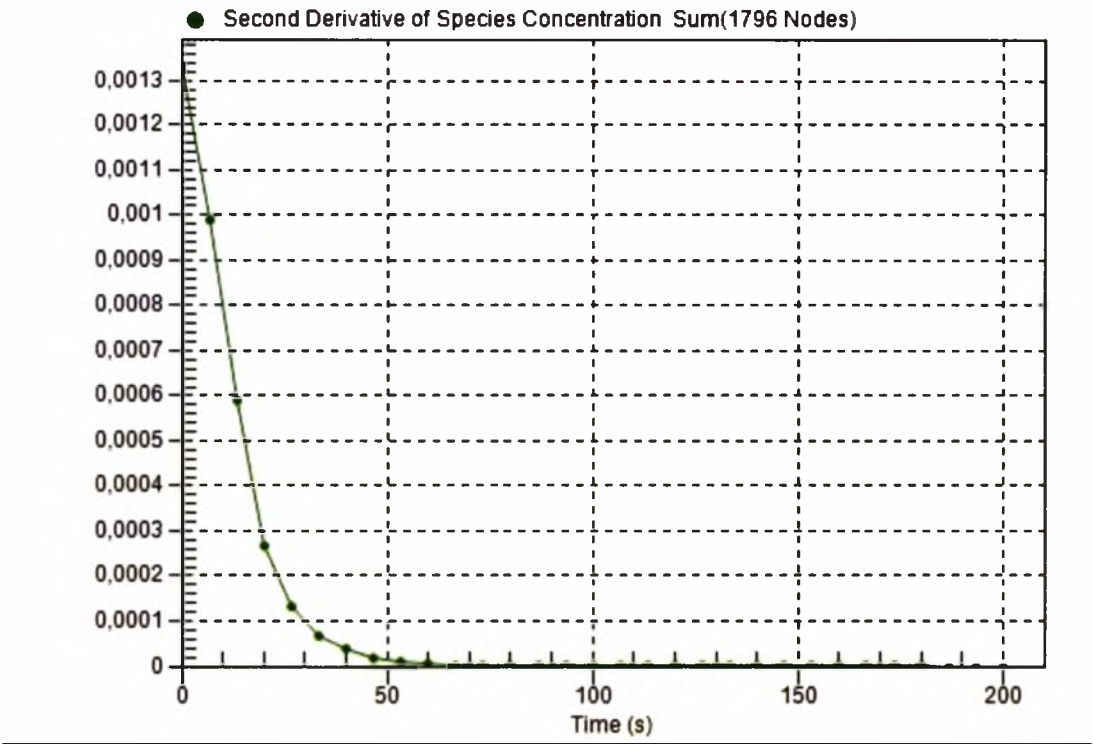


Εικόνα 96 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type C με  $\phi=20\%$ .

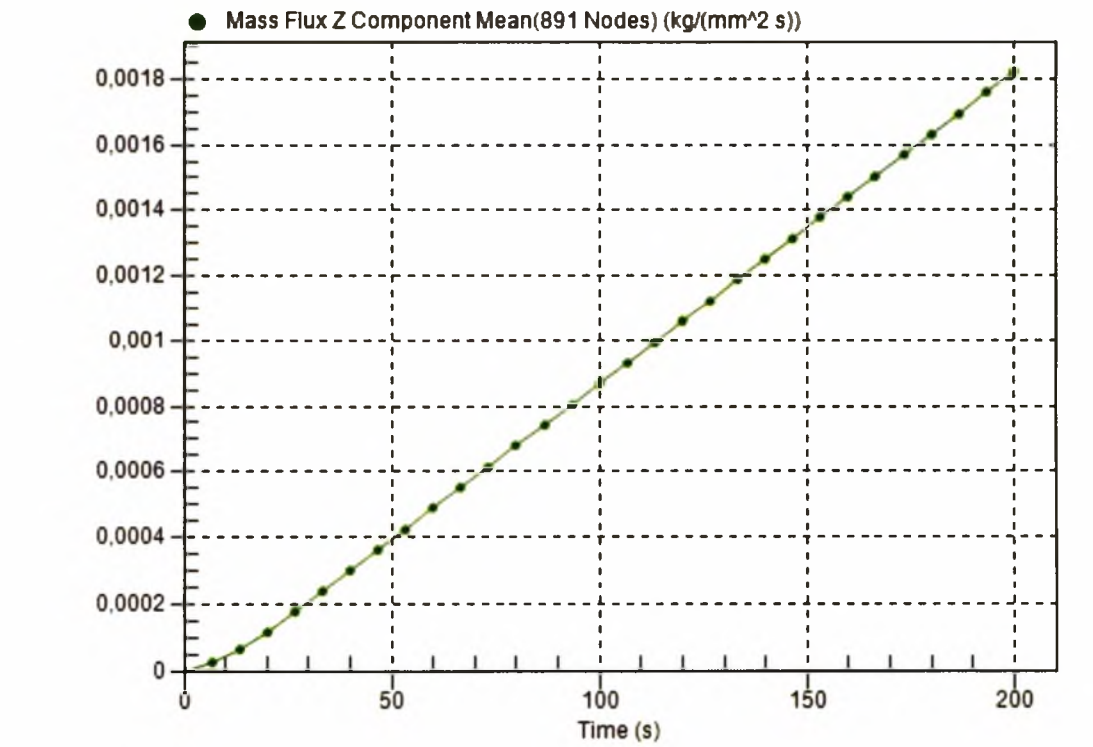
●  $\phi=25\%$



Εικόνα 97 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type C με  $\phi=25\%$ .

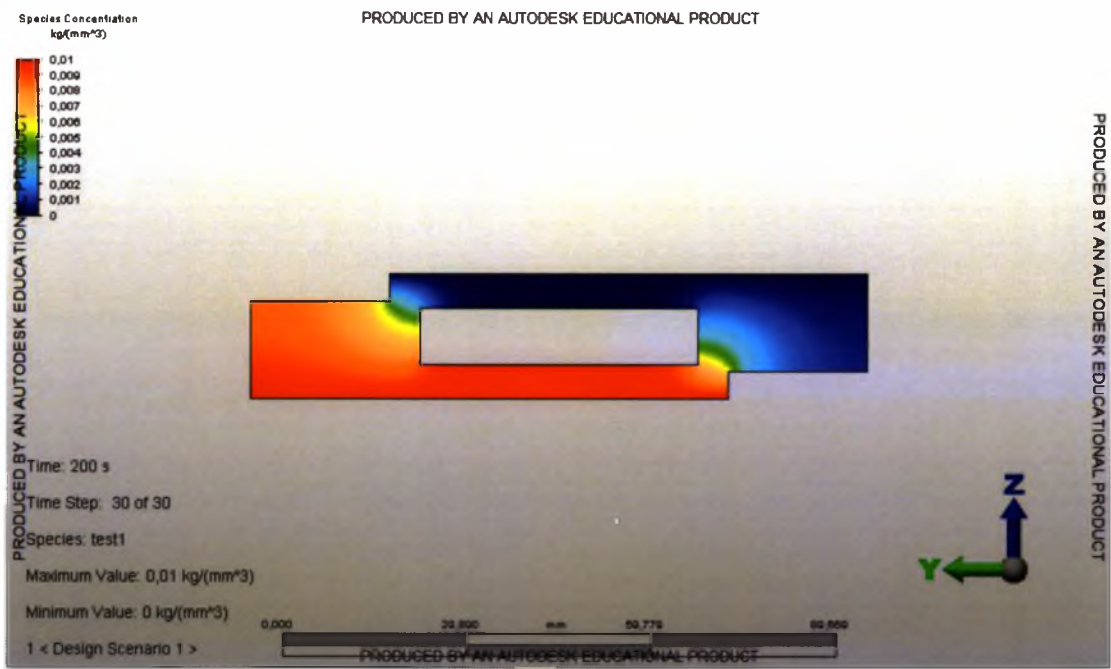


Εικόνα 98 Αθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type C με  $\varphi=25\%$ .

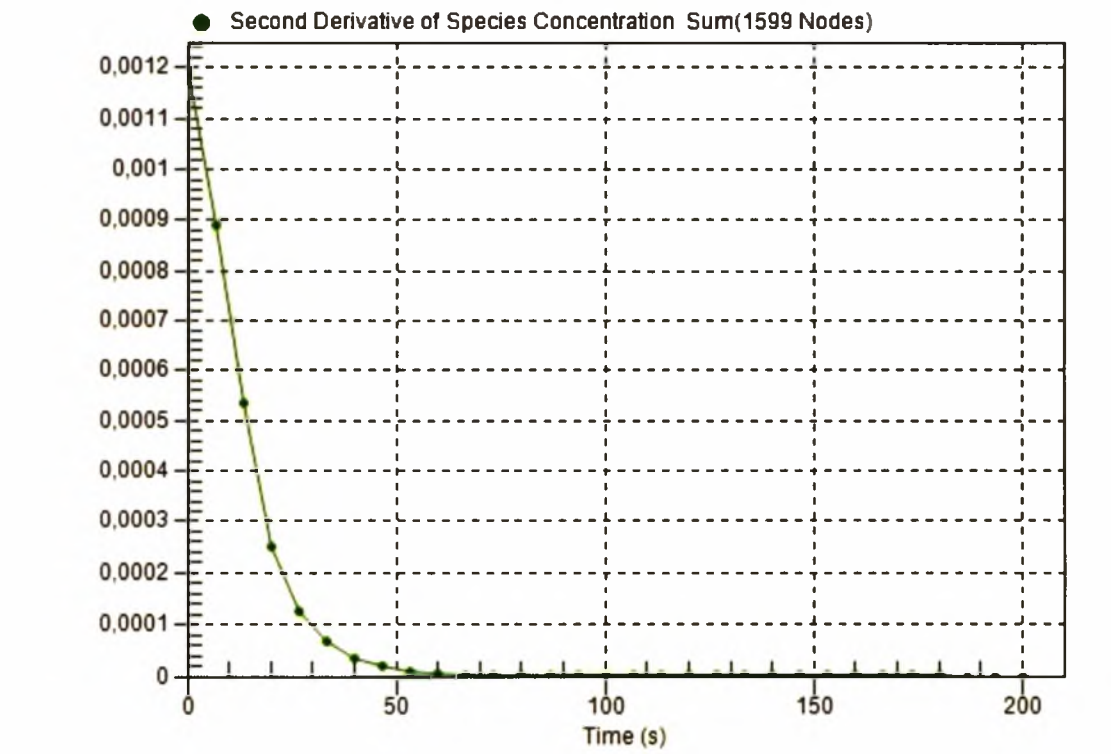


Εικόνα 99 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type C με  $\varphi=25\%$ .

- $\varphi=30\%$

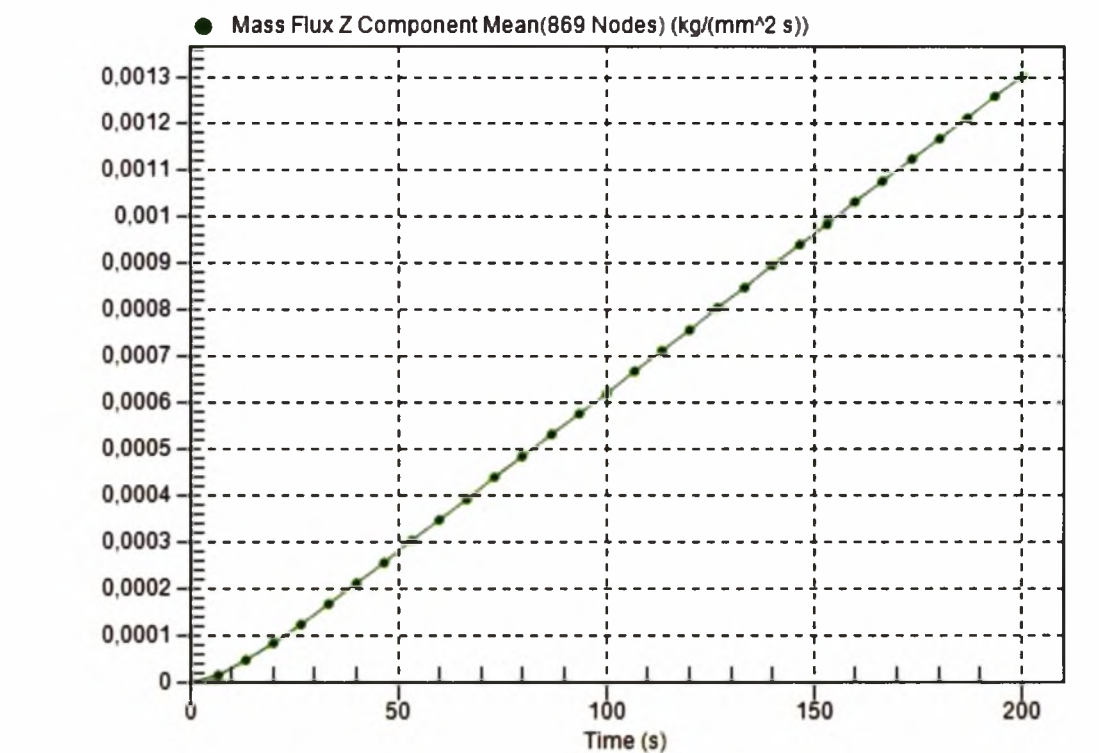


Εικόνα 100 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type C με  $\varphi=30\%$ .



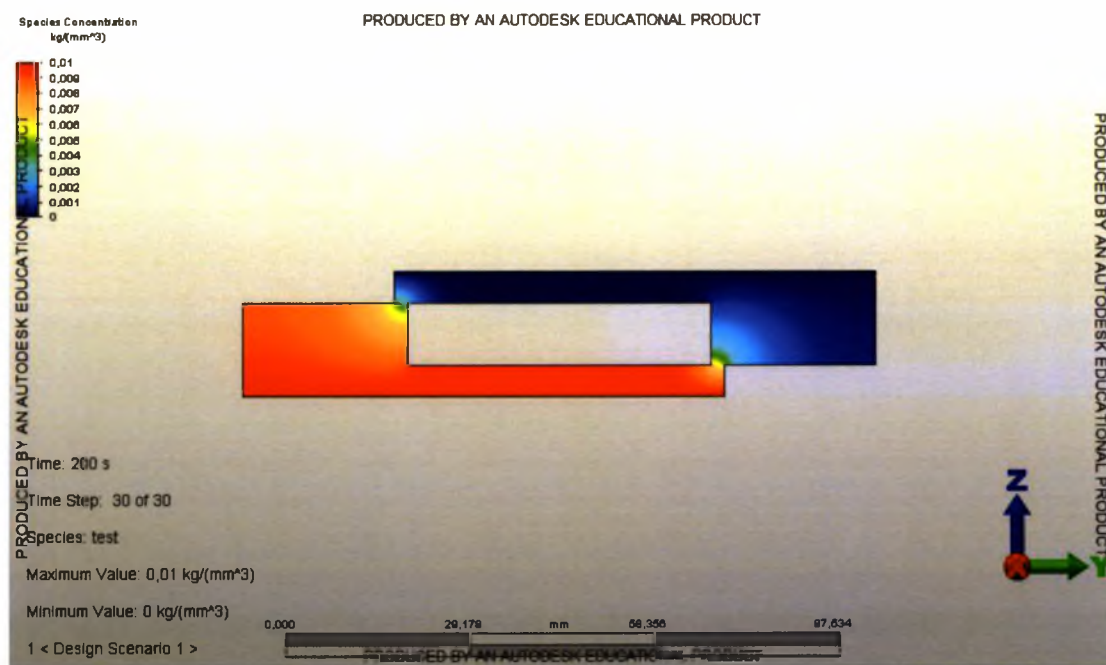
Εικόνα 101 Άθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type C με  $\varphi=30\%$ .



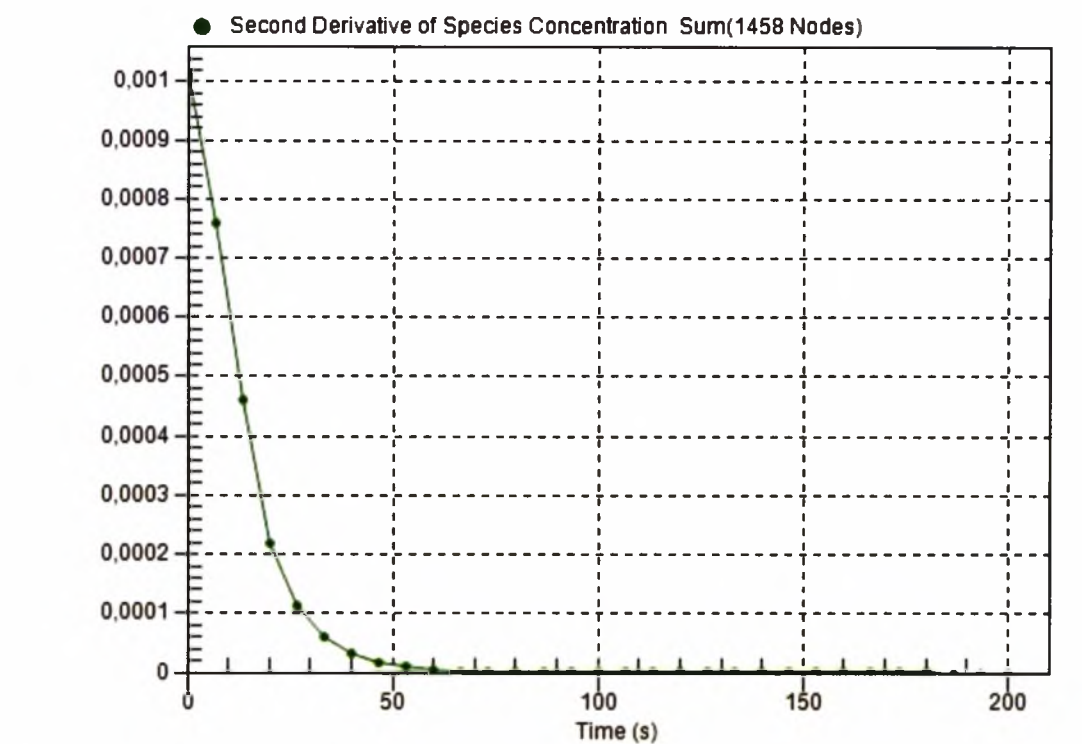


Εικόνα 102 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type C με  $\phi=30\%$ .

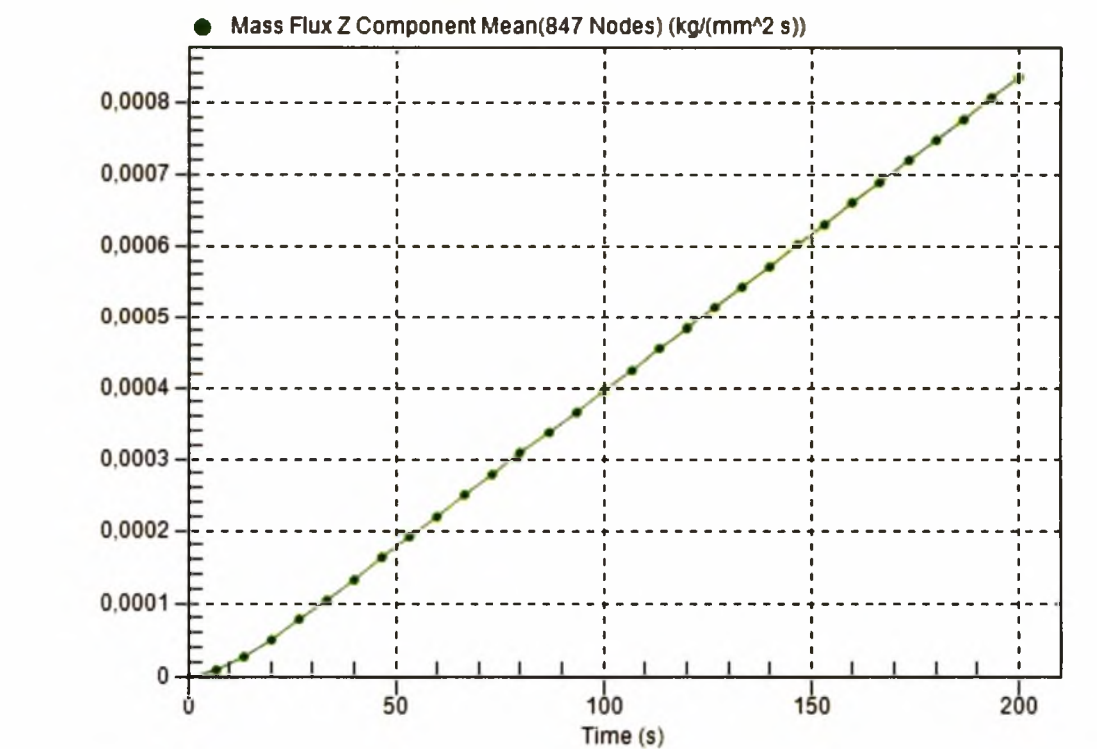
- $\phi=35\%$



Εικόνα 103 Κατανομή συγκέντρωσης στην πρόσοψη για μεμβράνη Type C με  $\phi=35\%$ .



Εικόνα 104 Άθροισμα 2ης χρονική παράγωγος της συγκέντρωσης για μεμβράνη Type C με  $\phi=35\%$ .



Εικόνα 105 Μέσος όρος ροής μάζας για μεμβράνη Type C με  $\phi=35\%$ .



Από τα διαγράμματα αντλήθηκε η ροή μάζας Q για κάθε περίπτωση. Συνοπτικά τα αποτελέσματα είναι :

Φ(%)	QA(Kg/mm <sup>2</sup> *s)	QB(Kg/mm <sup>2</sup> *s)	QC(Kg/mm <sup>2</sup> *s)
15%	0,0031	0,0035	0,0029
20%	0,0028	0,00305	0,0023
25%	0,0025	0,0026	0,0018
30%	0,0023	0,00215	0,0013
35%	0,0021	0,00175	0,00084

**Δ3.2. ΝΟΥΜΕΡΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Εδώ παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα από το excel και συγκεκριμένα ο υπολογισμός του BIF για κάθε περίπτωση με βάση τα δεδομένα από το Autodesk Simulation Multiphysics 2013 καθώς και σύγκριση με τα αποτελέσματα των εξισώσεων (Γ1.4)-(Γ1.7). Για τη μεμβράνη Type C τα αποτελέσματα από το πρόγραμμα συγκρίθηκαν με τις εξισώσεις από τα μοντέλα του Nielsen και του Falla, ενώ για τις μεμβράνες Type A και Type B χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις των Aris, Wakeham & Mason και Cussler et al. διότι περιλαμβάνουν τον όρο λ, ο οποίος δεν υφίσταται στην Type C επειδή δεν ορίζεται η απόσταση s.

**Δ3.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ TYPE A**

Ακολουθούν αποτελέσματα για τη μεμβράνη Type A.  
Αρχικά παρατίθενται τα αποτελέσματα από το Multiphysics.

$\Phi(\%)$	$Q(\text{Kg}/\text{mm}^2\cdot\text{s})$	$Do(\text{mm}^2/\text{s})$	$\Delta C(\text{kg}/\text{mm}^3)$	$L(\text{mm})$	$D(\text{mm}^2/\text{s})$	BIF(ASM)
15%	0,0031	10	0,01	20	6,2	1,612903226
20%	0,0028	10	0,01	20	5,6	1,785714286
25%	0,0025	10	0,01	20	5	2
30%	0,0023	10	0,01	20	4,6	2,173913043
35%	0,0021	10	0,01	20	4,2	2,380952381

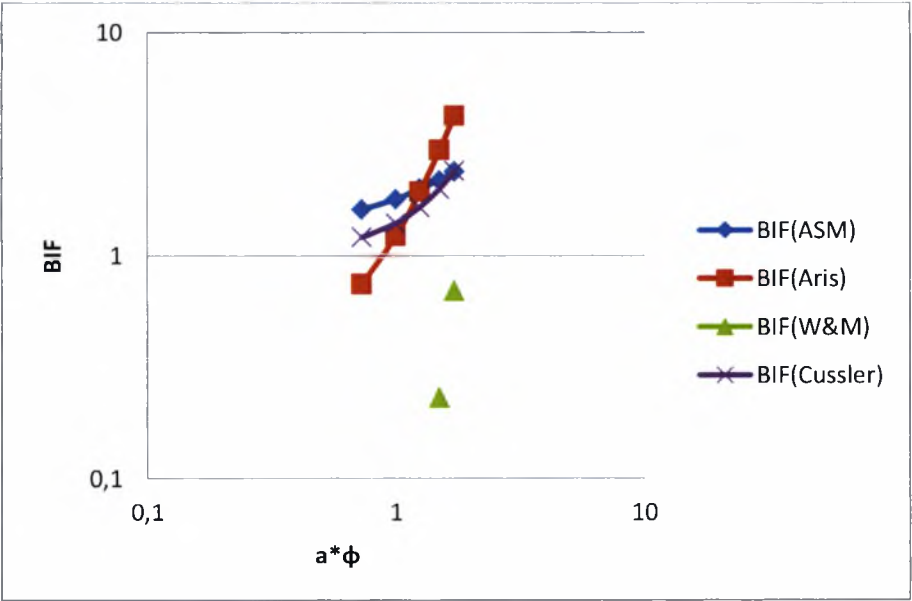
Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα των εξισώσεων του Aris, Wakeham & Mason και του Cussler et al. αντίστοιχα.

$\Phi(\%)$	l	t	a	s	$\lambda$	$a\cdot\Phi$	BIF(Aris)
15%	39	8	4,875	30,5	7,625	0,73125	0,745012709
20%	45	9	5	27,5	6,111111111	1	1,219478448
25%	50	10	5	25	5	1,25	1,931134886
30%	55	11	5	22,5	4,090909091	1,5	2,970625216
35%	59	12	4,916666667	20,5	3,416666667	1,720833333	4,238056838

$\Phi(\%)$	l	t	a	s	$\lambda$	$a\cdot\Phi$	BIF(W&M)
15%	39	8	4,875	30,5	7,625	0,73125	-0,477740023
20%	45	9	5	27,5	6,111111111	1	-0,392820102
25%	50	10	5	25	5	1,25	-0,160125873
30%	55	11	5	22,5	4,090909091	1,5	0,23044161
35%	59	12	4,916666667	20,5	3,416666667	1,720833333	0,697172848

$\Phi(\%)$	$l$	$t$	$a$	$s$	$\lambda$	$a*\Phi$	BIF(Cussler)
15%	39	8	4,875	30,5	7,625	0,73125	1,205223338
20%	45	9	5	27,5	6,111111111	1	1,394318182
25%	50	10	5	25	5	1,25	1,645833333
30%	55	11	5	22,5	4,090909091	1,5	1,986904762
35%	59	12	4,916666667	20,5	3,416666667	1,720833333	2,390778253

Τέλος παρατίθεται λογαριθμικό διάγραμμα τιμών από το excel με τα αποτελέσματα .



**Δ3.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ TYPE B**

Αποτελέσματα σύμφωνα με το Multiphysics.

Φ(%)	Q(Kg/mm <sup>2</sup> *s)	Do(mm <sup>2</sup> /s)	ΔC(kg/mm <sup>3</sup> )	L(mm)	D(mm <sup>2</sup> /s)	BIF(ASM)
15%	0,0035	10	0,01	20	7	1,428571429
20%	0,00305	10	0,01	20	6,1	1,639344262
25%	0,0026	10	0,01	20	5,2	1,923076923
30%	0,00215	10	0,01	20	4,3	2,325581395
35%	0,00175	10	0,01	20	3,5	2,857142857

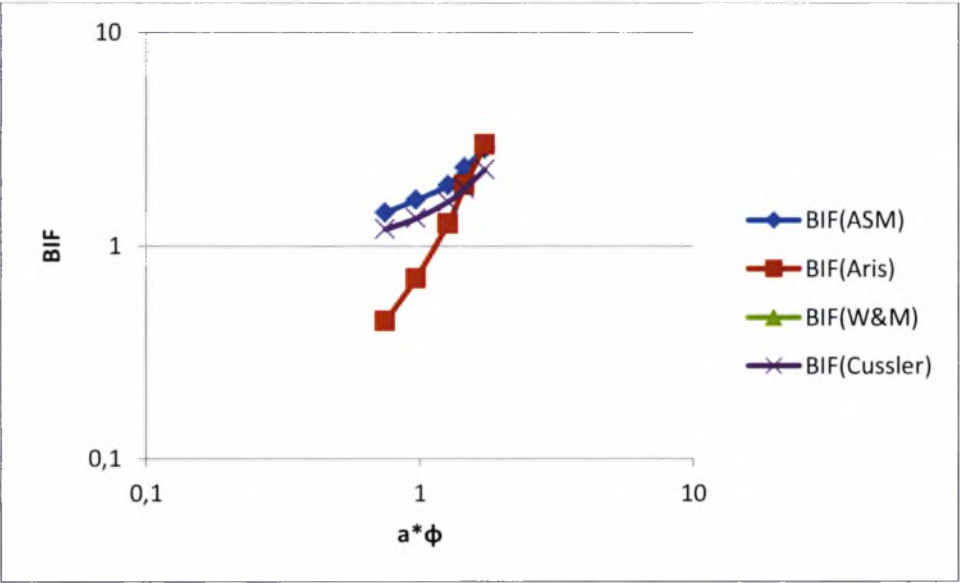
Αποτελέσματα των εξισώσεων των Aris, Wakeham & Mason, και Cussler et al αντίστοιχα.

Φ(%)	l	t	a	s	λ	a*Φ	BIF(Aris)
15%	55	11	5	72,5	13,18181818	0,75	0,442689418
20%	63	13	4,846153846	68,5	10,53846154	0,969230769	0,701350032
25%	71	14	5,071428571	64,5	9,214285714	1,267857143	1,266315086
30%	78	16	4,875	61	7,625	1,4625	1,922925714
35%	84	17	4,941176471	58	6,823529412	1,729411765	2,978174942

Φ(%)	l	t	a	s	λ	a*Φ	BIF(W&M)
15%	55	11	5	72,5	13,18181818	0,75	-1,419664359
20%	63	13	4,846153846	68,5	10,53846154	0,969230769	-1,31946453
25%	71	14	5,071428571	64,5	9,214285714	1,267857143	-1,118315922
30%	78	16	4,875	61	7,625	1,4625	-0,768397571
35%	84	17	4,941176471	58	6,823529412	1,729411765	-0,315773415

$\Phi(\%)$	l	t	a	s	$\lambda$	$a*\Phi$	BIF(Cussler)
15%	55	11	5	72,5	13,18181818	0,75	1,193889452
20%	63	13	4,846153846	68,5	10,53846154	0,969230769	1,33955049
25%	71	14	5,071428571	64,5	9,214285714	1,267857143	1,604619028
30%	78	16	4,875	61	7,625	1,4625	1,859796729
35%	84	17	4,941176471	58	6,823529412	1,729411765	2,27705685

Από τις τιμές των παραπάνω πινάκων παίρνουμε το αντίστοιχο διάγραμμα.



Να σημειωθεί ότι οι τιμές του BIF για την εξίσωση των Wakeham & Mason για τα μοντέλα Type A και Type B δεν γίνονται αποδεκτές καθώς δεν έχουν νόημα.

### Δ3.2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ TYPE C

Αποτελέσματα από το Multiphysics.

$\Phi(\%)$	$A_{top}(mm^2)$	$Q(Kg/mm^2*s)$	$D_o(mm^2/s)$	$\Delta C(kg/mm^3)$	$L(mm)$	$D(mm^2/s)$	BIF(ASM)
15%	680	0,0029	10	0,01	20	5,8	1,724137931
20%	630	0,0023	10	0,01	20	4,6	2,173913043
25%	590	0,0018	10	0,01	20	3,6	2,777777778
30%	550	0,0013	10	0,01	20	2,6	3,846153846
35%	520	0,00084	10	0,01	20	1,68	5,952380952

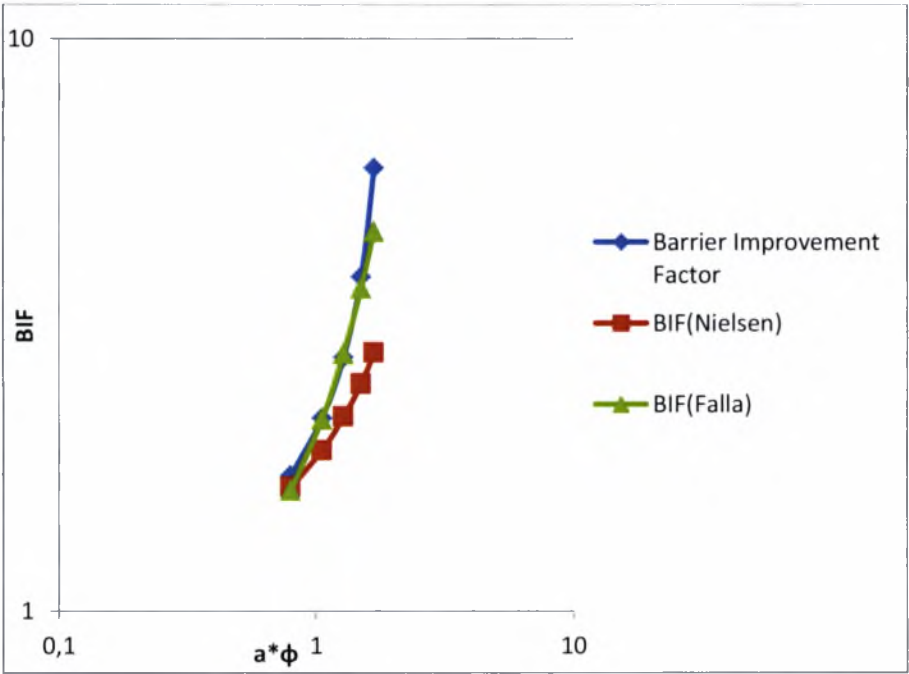
Αποτελέσματα από τις εξισώσεις των μοντέλων των Nielsen και Falla et al. αντίστοιχα.

$\Phi(\%)$	l	t	a	BIF(Nielsen)		
15%	32	6	5,333333333	1,647058824		
20%	37	7	5,285714286	1,910714286		
25%	41	8	5,125	2,1875		
30%	45	9	5	2,5		
35%	48	10	4,8	2,830769231		

$\Phi(\%)$	l	t	$\beta$	a	$a*\Phi$	BIF(Falla)
15%	32	6	1,2	5,333333	0,8	1,627451
20%	37	7	1,2	5,285714	1,0571429	2,164116
25%	41	8	1,2	5,125	1,28125	2,824002
30%	45	9	1,2	5	1,5	3,678571
35%	48	10	1,2	4,8	1,68	4,618462



Τέλος παρατίθεται το λογαριθμικό διάγραμμα σύγκρισης.



#### Α4. ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ

Σε αυτό το πρόβλημα εξετάζονται πάλι οι τιμές του BIF σύμφωνα με τη διαδικασία που αναπτύχθηκε στην προηγούμενη ενότητα, με τη διαφορά ότι πλέον δεν τηρείται η αναλογία πλευρών και δεν υπάρχουν σταθερές συνολικές διαστάσεις μεμβράνης, εκτός από το μήκος που είναι σταθερό  $L=100\text{mm}$ . Αντί για αυτά οι μεμβράνες κατασκευάζονται με συγκεκριμένους συνδυασμούς  $\alpha, \lambda, \Phi$ . Πιο συγκεκριμένα οι χρησιμοποιούνται όλοι οι συνδυασμοί με  $\alpha=20,60$ ,  $\lambda=0.1, 1, 10$  και  $\Phi=5, 10, 15, 20\%$  για την μεμβράνη τύπου Α. Παρακάτω παρουσιάζονται τα νουμερικά αποτελέσματα όπως αυτά προέκυψαν από ASM και excel, και τα αντίστοιχα διαγράμματα.

Αρχικά παρατίθεται ο πίνακας με τον BIF σύμφωνα με το D που υπολογίστηκε από το ASM.

a	$\lambda$	$\Phi(\%)$	$Q(\text{Kg/mm}^2\cdot\text{s})$	$Do(\text{mm}^2/\text{s})$	$\Delta C(\text{kg/mm}^3)$	W(mm)	$D(\text{mm}^2/\text{s})$	BIF(ASM)
20	0,1	5%	0,000064	10	0,01	99	0,6336	15,78
20	0,1	10%	0,000078	10	0,01	49,5	0,3861	25,90
20	0,1	15%	0,000079	10	0,01	33	0,2607	38,36
20	0,1	20%	0,000082	10	0,01	25	0,205	48,78
20	1	5%	0,000254	10	0,01	90,7	2,30378	4,34
20	1	10%	0,000334	10	0,01	45,4	1,51636	6,59
20	1	15%	0,0003805	10	0,01	30,2	1,14911	8,70
20	1	20%	0,000423	10	0,01	22,6	0,95598	10,46
20	10	5%	0,00106	10	0,01	44,4	4,7064	2,12
20	10	10%	0,0018	10	0,01	22,2	3,996	2,50
20	10	15%	0,0025	10	0,01	14,8	3,7	2,70
20	10	20%	0,0033	10	0,01	11	3,63	2,75
60	0,1	5%	0,000128	10	0,01	33	0,4224	23,67
60	0,1	10%	0,000142	10	0,01	16,6	0,23572	42,42
60	0,1	15%	0,000153	10	0,01	11,1	0,16983	58,88
60	0,1	20%	0,000122	10	0,01	8,3	0,10126	98,76
60	1	5%	0,000295	10	0,01	32,3	0,95285	10,49
60	1	10%	0,000362	10	0,01	16,1	0,58282	17,16
60	1	15%	0,000429	10	0,01	10,8	0,46332	21,58
60	1	20%	0,000472	10	0,01	8,1	0,38232	26,16
60	10	5%	0,00096	10	0,01	24,5	2,352	4,25
60	10	10%	0,00154	10	0,01	12,3	1,8942	5,28
60	10	15%	0,00212	10	0,01	8,2	1,7384	5,75
60	10	20%	0,00274	10	0,01	6,1	1,6714	5,98

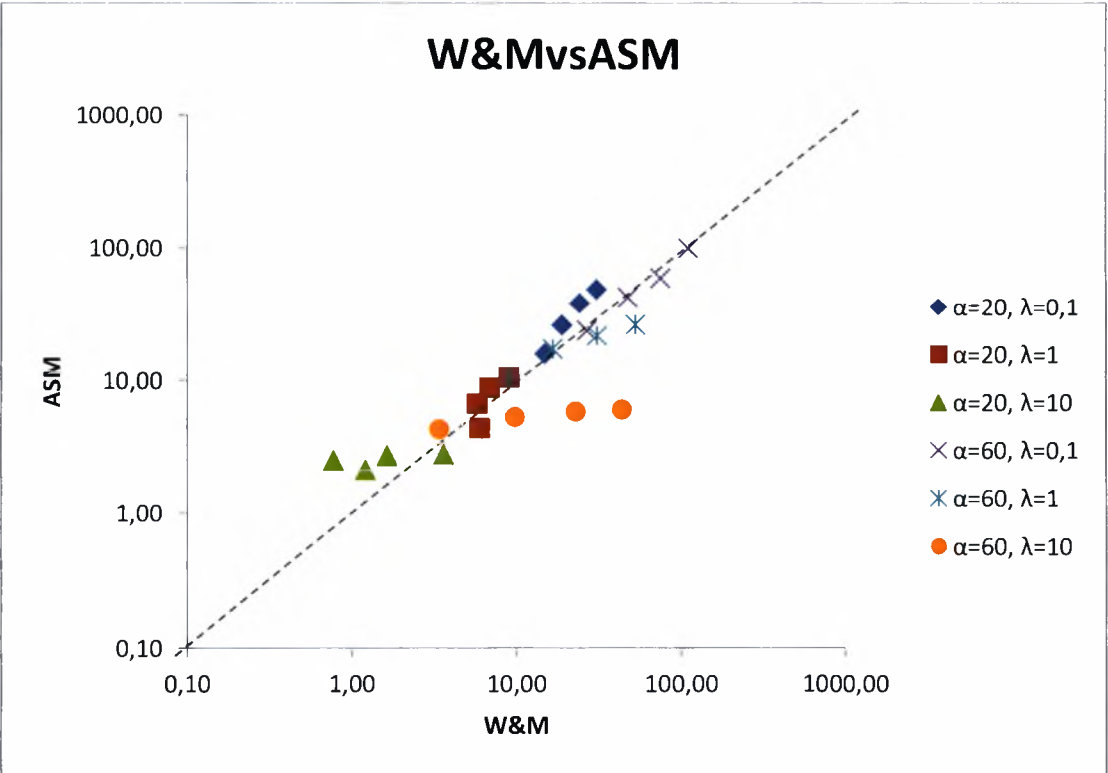
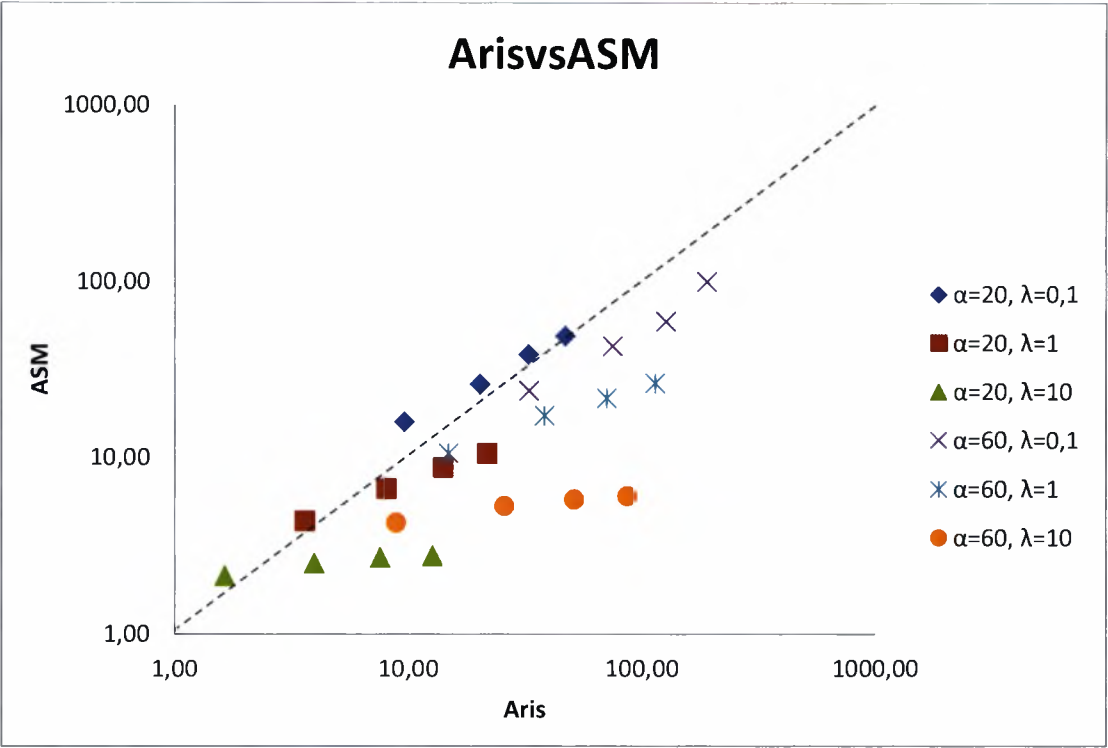
Ύστερα ο πίνακας αποτελεσμάτων των εξισώσεων των Aris, Wakeham & Mason και Cussler.

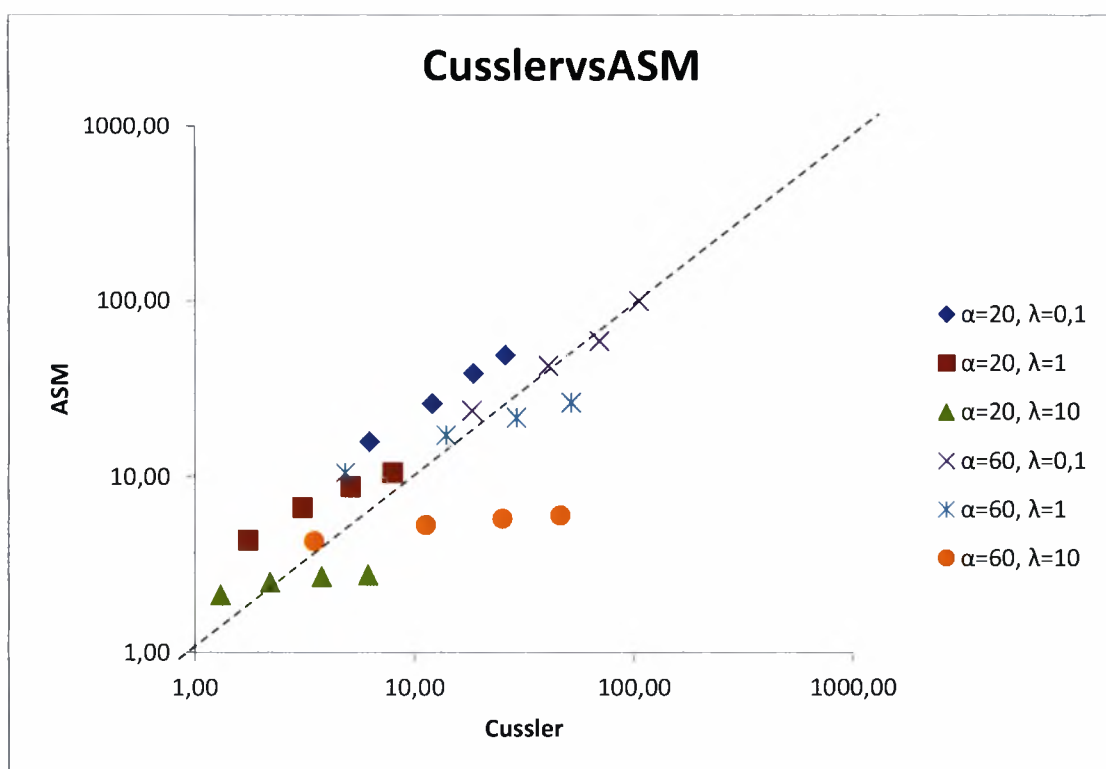
$\Phi(\%)$	$l$	$t$	$\alpha$	$s$	$\lambda$	$a*\Phi$	BIF(Aris)	BIF(W&M)	BIF(Cussler)
5%	99,5	5	20	0,25	0,1	1	9,69	14,92	6,26
10%	99,5	5	20	0,25	0,1	2	20,40	18,96	12,11
15%	99,5	5	20	0,25	0,1	3	32,85	24,33	18,65
20%	99,5	5	20	0,25	0,1	4	47,23	30,79	26,00
5%	95,2	4,8	20	2,4	1	1	3,64	6,04	1,76
10%	95,2	4,8	20	2,4	1	2	8,14	5,82	3,11
15%	95,2	4,8	20	2,4	1	3	14,17	6,92	5,15
20%	95,2	4,8	20	2,4	1	4	21,90	9,11	8,00
5%	66,7	3,3	20	16,65	10	1	1,65	1,22	1,31
10%	66,7	3,3	20	16,65	10	2	3,98	0,77	2,21
15%	66,7	3,3	20	16,65	10	3	7,65	1,65	3,80
20%	66,7	3,3	20	16,65	10	4	12,76	3,62	6,20
5%	99,8	1,7	60	0,1	0,1	3	33,06	27,02	18,37
10%	99,8	1,7	60	0,1	0,1	6	75,19	47,85	41,00
15%	99,8	1,7	60	0,1	0,1	9	127,25	75,51	69,82
20%	99,8	1,7	60	0,1	0,1	12	190,68	110,79	106,00
5%	98,4	1,6	60	0,8	1	3	14,93	9,15	4,87
10%	98,4	1,6	60	0,8	1	6	38,41	16,71	14,00
15%	98,4	1,6	60	0,8	1	9	71,22	31,09	29,32
20%	98,4	1,6	60	0,8	1	12	114,68	53,11	52,00
5%	85,7	1,4	60	7,15	10	3	8,95	3,42	3,52
10%	85,7	1,4	60	7,15	10	6	25,94	9,86	11,30
15%	85,7	1,4	60	7,15	10	9	51,64	23,13	25,27
20%	85,7	1,4	60	7,15	10	12	87,28	44,02	46,60

Μετά δίνεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για ευκολία συγκρίσεως.

$\alpha$	$\lambda$	$\Phi(\%)$	BIF(Aris)	BIF(W&M)	BIF(Cussler)	BIF(ASM)
20	0,1	5%	9,69	14,92	6,26	15,78
20	0,1	10%	20,40	18,96	12,11	25,90
20	0,1	15%	32,85	24,33	18,65	38,36
20	0,1	20%	47,23	30,79	26,00	48,78
20	1	5%	3,64	6,04	1,76	4,34
20	1	10%	8,14	5,82	3,11	6,59
20	1	15%	14,17	6,92	5,15	8,70
20	1	20%	21,90	9,11	8,00	10,46
20	10	5%	1,65	1,22	1,31	2,12
20	10	10%	3,98	0,77	2,21	2,50
20	10	15%	7,65	1,65	3,80	2,70
20	10	20%	12,76	3,62	6,20	2,75
60	0,1	5%	33,06	27,02	18,37	23,67
60	0,1	10%	75,19	47,85	41,00	42,42
60	0,1	15%	127,25	75,51	69,82	58,88
60	0,1	20%	190,68	110,79	106,00	98,76
60	1	5%	14,93	9,15	4,87	10,49
60	1	10%	38,41	16,71	14,00	17,16
60	1	15%	71,22	31,09	29,32	21,58
60	1	20%	114,68	53,11	52,00	26,16
60	10	5%	8,95	3,42	3,52	4,25
60	10	10%	25,94	9,86	11,30	5,28
60	10	15%	51,64	23,13	25,27	5,75
60	10	20%	87,28	44,02	46,60	5,98

Τέλος παρατίθενται τα διαγράμματα των BIF που προέκυψαν από το ASM και τις τρεις εξισώσεις για ακόμα καλύτερη σύγκριση αποτελεσμάτων.





Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα κάθε εξίσωση είναι πιο κοντά στα αποτελέσματα του ASM σε συγκεκριμένα  $\alpha$  και  $\lambda$ , π.χ. η εξίσωση του Aris συμφωνεί πιο πολύ με τα αποτελέσματα του ASM για  $\alpha=20$ ,  $\lambda=0,1$ . Συνολικά, μπορεί να ειπωθεί ότι η W&M περιγράφει καλύτερα τη μεμβράνη τύπου A για τα συγκεκριμένα  $\lambda$  και  $\alpha$ , ενώ του Cussler αποκλίνει περισσότερο.



**E. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Από τα αποτελέσματα που δόθηκαν στην προηγούμενη ενότητα είναι ασφαλές να διατυπωθούν τα εξής συμπεράσματα :

Για την 1<sup>η</sup> περίπτωση (Δ.1-3):

- ✓ Αν και τα διαγράμματα που παράχθηκαν δεν ακολουθούν πιστά παντού το διάγραμμα της εικόνας 26, παρατηρούνται αρκετές ομοιότητες, όπως το γεγονός ότι το γράφημα του μοντέλου του Aris έχει πιο απότομη κλίση από αυτή του Cussler για τις μεμβράνες Type A και Type B ενώ και οι τιμές τους, με την εξαίρεση του μοντέλου των Wakeham & Mason, δεν διαφέρουν σημαντικά από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.
- ✓ Για την μεμβράνη Type C μπορεί να ειπωθεί πως τα αποτελέσματα της προσομοίωσης διαφέρουν στην κλίση από το μοντέλο του Nielsen το οποίο είναι λογικό διότι είναι το μοντέλο με την μικρότερη κλίση, όμως συμφωνούν αρκετά με το μοντέλο του Falla που για παράγοντα γεωμετρίας  $\beta=1,2$  συμπίπτει στην κλίση μέχρι και για  $\varphi=30\%$ ..
- ✓ Είναι ξεκάθαρο πως οι αρνητικές τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο Wakeham και Mason οφείλονται στον τέταρτο όρο της εξίσωσης ο οποίος βγάζει μεγάλες αρνητικές τιμές για  $a*\varphi>>1/\lambda$  όπως φαίνεται παρακάτω :

Type A

$a*\Phi$	$1/\lambda$	4ος όρος W&M
0,73125	0,131148	-1,682963361
1	0,163636	-1,787138284
1,25	0,2	-1,805959206
1,5	0,244444	-1,756463152
1,720833333	0,292683	-1,693605406

### Type B

$a*\Phi$	$1/\lambda$	4ος όρος W&M
0,75	0,075862	-2,613553811
0,969230769	0,094891	-2,65901502
1,267857143	0,108527	-2,72293495
1,4625	0,131148	-2,6281943
1,729411765	0,146552	-2,592830265

Για τη 2<sup>η</sup> περίπτωση (Δ.4):

- ✓ Η εξίσωση των Wakeham&Mason προσεγγίζει το φαινόμενο για τη μεμβράνη Type A, για τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν.
- ✓ Εφόσον για τη μεμβράνη Type B στο κεφάλαιο Γ συμπεράθηκε ότι το καλύτερο μοντέλο είναι του Aris και για την Type A στο Δ η W&M, Μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι για κάθε γεωμετρία μπορεί να ταιριάζει διαφορετικό μοντέλο (για ίδια  $a$  και  $\lambda$ ).
- ✓ Το ASM δίνει αρκετά μικρότερα BIF για τη μεμβράνη Type A από ότι η BEM για την Type B. Αν γίνει αποδεκτή η ορθότητα και των δύο αποτελεσμάτων διαπιστώνεται ότι παρά το γεγονός ότι οι τύποι (Γ1.4)-(Γ1.7) δίνουν ίδια αποτελέσματα σύμφωνα με το υπολογιστικό κομμάτι η τοποθέτηση των φυλλιδίων σύμφωνα με τη B διάταξη είναι πιο αποτελεσματική από την A.

Γενικά συμπεράσματα :

- ✓ Επίσης μεγάλο ρόλο στο BIF παίζει η γεωμετρία, καθώς εκ των αποτελεσμάτων του ASM η μεμβράνες Type A και Type B, έχουν παραπλήσιο BIF ενώ η Type C για τις ίδιες διαστάσεις κυψελίδας έχει μεγαλύτερο BIF για κάθε  $\phi$  και η διαφορά αυξάνεται για μεγαλύτερα  $\phi$ .
- ✓ Όσο μεγαλώνει το  $\phi$  παράγοντας πλήρωσης  $\phi$ , μεγαλώνει και ο BIF και για τις τρεις περιπτώσεις. Άρα η διάχυση δυσχεραίνεται με την αύξηση του όγκου των φυλλιδίων.
- ✓ Σαν γενικό συμπέρασμα μπορεί να διατυπωθεί ότι βάσει των παραπάνω συμπερασμάτων μπορεί να γίνει μελέτη μιας μεμβράνης από τα αποτελέσματα

της κυψελίδας της γιατί συμπεριφέρεται σαν ολόκληρη τη μεμβράνη κατά το φαινόμενο της διάχυσης.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### *ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ ΤΩΝ ΦΥΛΛΙΔΙΩΝ ΜΕΣΩ MATHEMATICA*

#### 1) Type A

πχ. για  $\varphi=35\%$

$f=0.35$

0.35

$\text{Solve}[\{f == \frac{t * l}{20 * 100}, t/l == 20/100\}, \{t, l\}]$

$\{\{t \rightarrow -11.832159566199232, l \rightarrow -59.16079783099616\}, \{t$   
 $\rightarrow 11.832159566199232, l \rightarrow 59.16079783099616\}\}$

οι αρνητικές τιμές απορρίπτονται διότι τα αποτελέσματα αναφέρονται σε διαστάσεις

#### 2) Type B

πχ. για  $\varphi=35\%$

$f=0.35$

0.35

$\text{Solve}[\{f == \frac{0.5 * t * l}{20 * 100}, t/l == 20/100\}, \{t, l\}]$

$\{\{t \rightarrow -16.73320053068151, l \rightarrow -83.66600265340756\}, \{t$   
 $\rightarrow 16.73320053068151, l \rightarrow 83.66600265340756\}\}$

οι αρνητικές τιμές απορρίπτονται διότι τα αποτελέσματα αναφέρονται σε διαστάσεις

### 3) Type C

πχ. για  $\varphi=15\%$

$f=0.15$

0.15

$\text{Solve}[\{f == \frac{1.5 * t * l}{20 * 100}, t/l == 20/100\}, \{t, l\}]$

$\{\{t \rightarrow -6.324555320336759, l \rightarrow -31.622776601683793\}, \{t \rightarrow 6.324555320336759, l \rightarrow 31.622776601683793\}\}$

οι αρνητικές τιμές απορρίπτονται διότι τα αποτελέσματα αναφέρονται σε διαστάσεις

### 4) Type A ( 2<sup>η</sup> περίπτωση)

πχ. για  $\varphi=20\%$ ,  $\alpha=60$  και  $\lambda=10$

$\text{Solve}[\{0.2 == \frac{t * l}{W * 100}, 60 == l/t, 10 == \frac{100 - l}{t}\}, \{t, l, W\}]$

$\{\{t \rightarrow 1.4285714285714286, l \rightarrow 85.71428571428571, W \rightarrow 6.122448979591836\}\}$

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Xiaoming Chen and T.D. Papathanasiou, Barrier Properties of Flake-Filled Membranes: Review and Numerical, *Journal of Plastic Film and Sheeting*,23: 319, 2007
2. Matteo Minelli, Characterization and modeling of the barrier properties in nanostructured systems, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, 2009.
3. Νάκης Λάμπρος, Υπολογιστική μελέτη φαινομένων μεταφοράς διαμέσου σύνθετων πολυμερών μεμβρανών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος 2010
4. Cussler et al., Diffusion Barriers, Department of Chemical Engineering and Materials Science University of Minnesota, 2007.
5. H.L. FRISCH, Chemically Reactive Thin Diffusion Barriers, State University of New York at Albany, 1982.
6. Eunjoo Kim, Jungkyu Choi, Michael Tsapatsis, On defects in highly a-oriented MFI membranes, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Republic of Korea, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota-Twin Cities,USA, 2012
7. Xueyi Zhang et al., Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching, 2012.
8. Henriette M.C. de Azeredo, Antimicrobial nanostructures in food packaging, Embrapa Tropical Agroindustry, Brasil, 2012



## LINKS

8. [http://en.wikipedia.org/wiki/Mass\\_diffusivity](http://en.wikipedia.org/wiki/Mass_diffusivity) , Wikipedia-Mass Diffusivity.
9. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%AC%CF%87%CF%85%CF%83%CE%B7> , Βικιπαίδεια-Διάχυση.
10. <http://www.fire.tc.faa.gov/research/targtare.stm> , Federal Aviation Administration Fire Safety.
11. <http://www.carbonhagen.com/abstracts?offset=10> , Carbonhagen 2013, 4<sup>th</sup> symposium on carbon nanomaterials.
12. [http://wikihelp.autodesk.com/Simulation\\_Mechanical/enu/2013](http://wikihelp.autodesk.com/Simulation_Mechanical/enu/2013) , Autodesk Wikihelp-Autodesk Simulation Mechanical 2013.
13. <http://www.metal.ntua.gr/uploads/3456/383/Chap8gr.pdf> , Σύνθετα Υλικά (από το βιβλίο του W.D. Callister, JR., Wiley, NY, 1997)
14. [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\\_Sintheta\\_ilika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf) , Σύνθετα Υλικά

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000121274

