



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΝΟΥΡΑΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

**«Κατεργασία εμπορικών μεμβρανών με χρήση τεχνολογίας
πλάσματος για υπερυδροφοβικότητα και αυξημένη απόδοση
αφαλάτωσης νερού»**

Επιβλέπων Ερευνητής:

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”

Τριμελής Επιτροπή:

Ευάγγελος Γογγολίδης, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”

Βασίλειος Κωνσταντούδης, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”

Δημήτριος Τσουκαλάς, Καθηγητής ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2023

.....
Μανουράς Ελευθέριος

© (2023) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
ABSTRACT	5
1 Εισαγωγή.....	6
1.1 Κίνητρα εργασίας.....	6
1.2 Φαινόμενα διαβροχής.....	7
1.3 Τι είναι το πλάσμα και η τεχνολογία πλάσματος;.....	13
1.4 Εγγάραξη με πλάσμα.....	17
1.5 Εναπόθεση με πλάσμα.....	19
1.6 Επεξεργασία πολυμερικών υλικών με πλάσμα.....	21
1.7 Επεξεργασία μεμβρανών με πλάσμα	21
2 Βιβλιογραφική επισκόπηση στις τεχνικές διαχωρισμού διαλυμάτων και την αφαλάτωση νερού.....	24
2.1 Σημασία	24
2.2 Τεχνικές διαχωρισμού και καθαρισμού νερού μέσω μεμβράνης	25
2.2.1 Τεχνικές καθοδηγούμενες από πίεση.....	27
2.2.2 Τεχνικές μη-καθοδηγούμενες από πίεση	31
2.3 Διαχωρισμός με απόσταξη μέσω μεμβράνης (MD).....	35
2.3.1 Προκλήσεις απόσταξης μέσω μεμβράνης.....	36
2.3.2 Διατάξεις απόσταξης μέσω μεμβράνης	41
2.3.3 Θεωρητικές αρχές και μεγέθη της MD	42
2.4 Σκοπός εργασίας	48
3 Βιβλιογραφική επισκόπηση της κατασκευής και χρήσης υπερυδρόφοβων μεμβρανών	49
4 Πειραματικές διατάξεις και υλικά για την κατασκευή και το χαρακτηρισμό υπερυδρόφοβων μεμβρανών	55
4.1 Υλικά.....	55
4.2 Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής και υστέρησης	56
4.3 Αντιδραστήρας πλάσματος.....	58
4.4 Ελλειψόμετρο	59
4.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	60
4.6 Διάταξη απόσταξης μέσω μεμβράνης και μέτρησης LEP.....	62

5 Πειραματικά αποτελέσματα	64
5.1 Αξιολόγηση και χαρακτηρισμός εμπορικών μεμβρανών	64
5.2 Επεξεργασία εμπορικών μεμβρανών με πλάσμα	68
5.2.1 Εκτράχυνση μέσω εγχάραξης με αέριο O ₂	68
5.2.2 Εναπόθεση υπερυδροφόβου υμενίου με πλάσμα αερίου C ₄ F ₈	69
5.2.3 Χαρακτηρισμός επεξεργασμένων μεμβρανών	71
5.2.3.1 Αξιολόγηση ιδιοτήτων διαβροχής.....	72
5.2.3.2 Χαρακτηρισμός επιφανειακής τοπογραφίας μεμβρανών	76
5.2.3.3 Πίεση υγρού εισόδου - LEP.....	80
5.2.3.4 Μέτρηση πορώδους και υπολογισμός δαιδαλώδους.....	81
6 Απόσταξη μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής - DCMD για αφαλάτωση.....	82
6.1 Απόσταξη μέσω μεμβράνης μη επεξεργασμένων μεμβρανών	82
6.1.1 Αρχικά αποτελέσματα MD εμπορικής μεμβράνης PVDF.....	84
6.2 Απόσταξη μέσω μεμβράνης επεξεργασμένων μεμβρανών	86
6.2.1 Τελικά αποτελέσματα MD επεξεργασμένων μεμβρανών.....	88
7 Μετάβαση σε μια πιο «πράσινη» εναλλακτική για την υπερυδροφοβοποίηση των μεμβρανών	90
7.1 Επεξεργασία μεμβρανών με εγχάραξη μέσω αερίου O ₂ και φθορίωση με αέριο SF ₆	91
7.2 Επεξεργασία μεμβρανών με φθορίωση με αέριο SF ₆ για διερεύνηση 1-step επεξεργασίας και μελλοντικές προοπτικές.....	93
8 Συμπεράσματα.....	94
9 Βιβλιογραφία.....	96

Ευχαριστίες

Για την παρούσα διπλωματική εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννου Δημοσθένη για την πολύτιμη καθοδήγηση, υπομονή και βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας της εργασίας αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη συγγραφή της. Παράλληλα θέλω να ευχαριστήσω τον μεταδιδάκτορα Ζένιου Άγγελου για την καθοδήγηση και τις γνώσεις που μου παρείχε για πολλές πειραματικές διατάξεις απαραίτητες για την διεξαγωγή της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας Νανοτεχνολογίας Πλάσματος, Δημήτριο Νιόρα, Παναγιώτη Σαρκίρη, Παναγιώτη Σκαλτσούνη, Έλενα Στάι, Αλέξανδρο Κόντι και Αθηνά Καστανιά για την βοήθεια, τις συμβουλές τους και το ευχάριστο κλίμα που επικράτησε στο χώρο εργασίας μας χάρη σε εκείνους.

Επιπλέον, θερμές ευχαριστίες στον ερευνητή κ. Γογγολίδη Ευάγγελο για την ιδιαίτερη αυτή ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και να συναναστραφώ με μία τόσο άξια ομάδα.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια, τους φίλους μου και ιδιαίτερα την κοπέλα μου Εύα Γιαννάκη, οι οποίοι ήταν στο πλάι μου καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής αυτής εργασίας το τελευταίο εξάμηνο.

Μανουράς Ελευθέριος

Περίληψη

Στο μέλλον η ανάγκη για μεγαλύτερες ποσότητες γλυκού νερού θα αυξηθούν εκθετικά, ως αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού και της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου, καθώς και της επέκτασης των βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων. Η συλλογή νερού από την υγρασία της ατμόσφαιρας και την ομίχλη καθώς και η αφαλάτωση του νερού με χρήση μεμβράνης είναι δύο πιθανές λύσεις του προβλήματος και για τις δύο αυτές λύσεις έχει προταθεί η χρήση υπερυδρόφοβων, ιεραρχικά νανοδομημένων επιφανειών. Η κατασκευή νέων υπερυδρόφοβων μεμβρανών, για αφαλάτωση, έχει τραβήξει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών οι οποίοι χρησιμοποιούν ποικίλες τεχνικές για την υλοποίηση του στόχου αυτού. Επιπλέον μία άλλη κατεύθυνση είναι η επεξεργασία των εμπορικών μεμβρανών που ήδη υπάρχουν για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιείται τεχνολογία πλάσματος για την επιφανειακή κατεργασία εμπορικών υδρόφιλων και υδρόφοβων μεμβρανών αντίστοιχα προκειμένου να γίνουν υπερυδρόφοβες για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους κατά την διαδικασία αφαλάτωσης. Οι τεχνικές πλάσματος που χρησιμοποιούνται είναι αρχικά εγχάραξη με αέριο οξυγόνο (O_2) σε αντιδραστήρα ICP για να αυξηθεί η τραχύτητα των μεμβρανών ενώ στην συνέχεια γίνεται εναπόθεση ενός λεπτού υδρόφοβου υμενίου μέσω πλάσματος αερίου φθοριωμένου κυκλοβουτανίου C_4F_8 για την υπερυδροφοβοποίησή τους. Οι βέλτιστες επεξεργασμένες μεμβράνες αφού χαρακτηριστούν ως προς τις ιδιότητες διαβροχής τους, την επιφανειακή τους μορφολογία κ.α χρησιμοποιούνται σε διάταξη απόσταξης μέσω μεμβράνης (Membrane Distillation - MD) και τα αποτελέσματα που συλλέγονται συγκρίνονται με αυτά των μη επεξεργασμένων μεμβρανών για την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την βελτιστοποίησή τους για αφαλάτωση.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Υπερυδρόφοβες επιφάνειες, Τεχνολογία πλάσματος, Πολυμερικές μεμβράνες, Απόσταξη μέσω μεμβράνης (Membrane Distillation - MD)

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Υπερυδρόφοβες επιφάνειες, τεχνολογία πλάσματος, εγχάραξη, εναπόθεση, χαρακτηρισμός επιφανειών, απόσταξη μέσω μεμβράνης (Membrane Distillation – MD)

ABSTRACT

In the future, the need for larger quantities of freshwater will increase exponentially as a result of population growth and improved living standards, as well as the expansion of industrial and agricultural activities. Water harvesting from atmospheric moisture and fog and water desalination using membrane are two possible solutions to the problem, and for both of these solutions the use of superhydrophobic, hierarchically nanostructured surfaces has been proposed. The preparation of new superhydrophobic membranes, for desalination, has attracted the interest of many researchers who use a variety of techniques to achieve this goal. In addition, another direction is the surface modification of existing commercial membranes in order to optimize their properties. In this thesis, plasma technology is used for surface treatment of commercial hydrophilic or hydrophobic membranes in order to render them superhydrophobic and optimize their properties during the desalination process. The plasma techniques used are first oxygen (O₂) plasma nanotexturing in a plasma reactor to increase the roughness of the membranes and second thin hydrophobic fluorocarbon film deposition in a fluorinated cyclobutane (C₄F₈) plasma fluorinated. The optimum treated membranes after being characterized in terms of their wetting properties, surface morphology etc. are used in a Membrane Distillation (MD) device and the results collected are compared with those of untreated membranes to draw conclusions regarding their optimization for desalination.

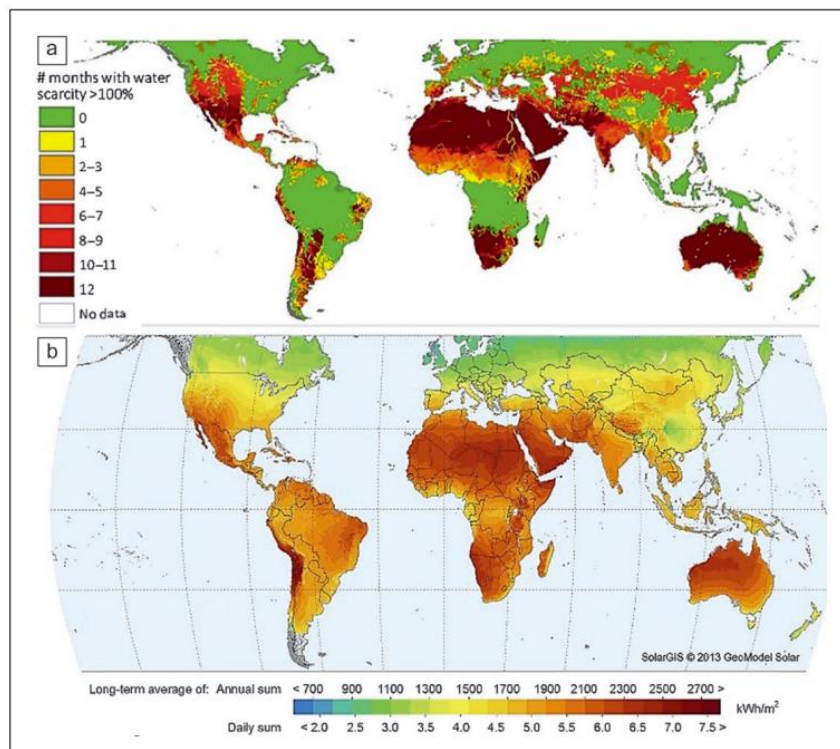
AREA OF INTEREST: Superhydrophobic surfaces, Plasma technology, Polymeric membranes, Membrane Distillation (MD)

KEY WORDS: superhydrophobic surfaces, plasma technology, etching, deposition, surface characterization, Membrane Distillation (MD)

1 Εισαγωγή

1.1 Κίνητρα εργασίας

Το καθαρό νερό έχει τώρα πια αναγνωριστεί ως βασικό ανθρώπινο δικαίωμα από τα Ηνωμένα Έθνη, αλλά παραμένει μη-διαθέσιμο στο ένα έβδομο του παγκόσμιου πληθυσμού [1]. Επιπλέον, το 66% του παγκόσμιου πληθυσμού (βάσει δεδομένων του 2016 που αντιστοιχούσε σε πληθυσμό 4 δισεκατομμυρίων) ζει σήμερα σε συνθήκες έντονης λειψυδρίας για τουλάχιστον ένα μήνα το χρόνο [2]. Στο μέλλον η ανάγκη για μεγαλύτερες ποσότητες γλυκού νερού θα αυξηθούν εκθετικά, ως αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού και της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου, καθώς και της επέκτασης των βιομηχανικών και γεωργικών δραστηριοτήτων. Οι διαθέσιμοι πόροι γλυκού νερού από ποτάμια και υπόγεια ύδατα είναι σήμερα περιορισμένοι και εξαντλούνται με ανησυχητικό ρυθμό σε πολλά μέρη [3] (Εικόνα 1.1-1 [4]). Η συλλογή νερού από την υγρασία της ατμόσφαιρας και την ομίχλη καθώς και η αφαλάτωση του νερού με χρήση μεμβράνης είναι δύο πιθανές λύσεις του προβλήματος και για τις δύο αυτές λύσεις έχει προταθεί η χρήση υπερυδροφόρων, ιεραρχικά νανοδομημένων επιφανειών.

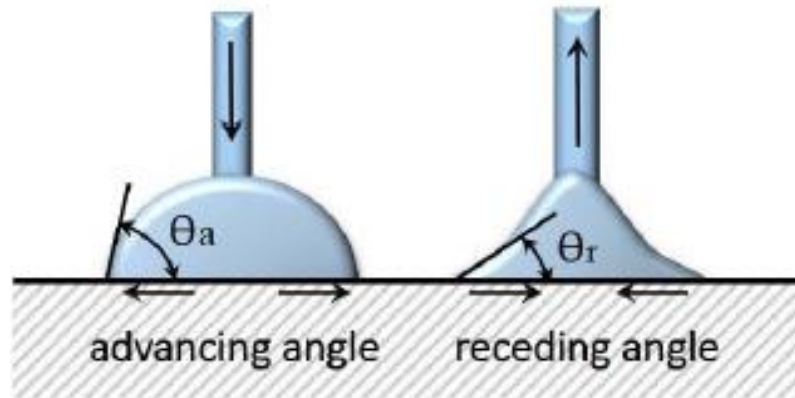


Εικόνα 1.1-1 α) Παγκόσμιος χάρτης λειψυδρίας. Πολλές κοινότητες παγκοσμίως αντιμετωπίζουν έλλειψη νερού όλο το χρόνο. β) Παγκόσμιος χάρτης ηλιακής ακτινοβολίας. Οι περιοχές με έλλειψη νερού έχουν συνήθως υψηλότερους από τον μέσο όρο ηλιακού πόρου.

Στο πλαίσιο αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας τροποποιήθηκαν εμπορικές μεμβράνες με τεχνολογία πλάσματος με σκοπό να γίνουν υπερυδρόφοβες για να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους και αξιολογήθηκαν στην διαδικασία της αφαλάτωσης νερού. Στόχος ήταν να αξιολογηθεί η ικανότητα τους να διατηρούν την υπερυδροφοβικότητά τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε τέτοιες διεργασίες και να αυξηθεί η αποδοτικότητά τους ως μία προτεινόμενη λύση του προβλήματος της λειψυδρίας που αντιμετωπίζει η σύγχρονη κοινωνία.

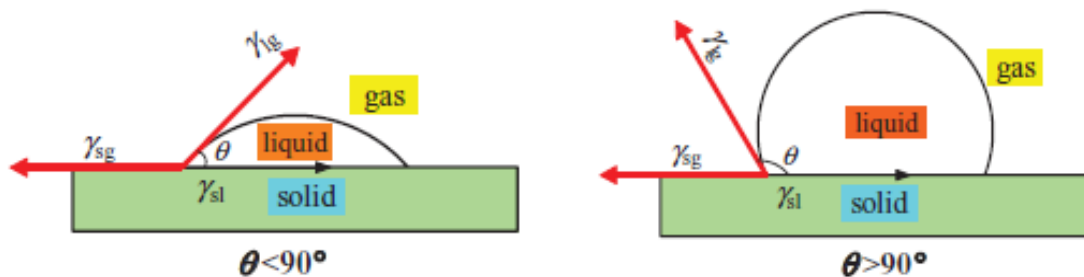
1.2 Φαινόμενα διαβροχής

Σύμφωνα με έρευνες [5], η ιδιότητα διαβροχής και η διαδικασία διαβροχής συνδέονται στενά με τη μορφολογία της επιφάνειας και η τραχύτητα της επιφάνειας θεωρείται σημαντικός παράγοντας. Εάν ένα υγρό πέσει σε μια λεία στερεή επιφάνεια και δεν απλωθεί, τότε θα σχηματιστεί μια σταγόνα στην επιφάνεια. Το σχήμα της σταγόνας καθορίζεται από το μέγεθος της περιεχόμενης γωνίας μεταξύ της επαπτομένης της διεπιφάνειας αερίου-υγρού, της σταγόνας και της διεπιφάνειας στερεού-υγρού, η οποία βρίσκεται στο όριο των τριών φάσεων στερεού, υγρού και αερίου. Η γωνία αυτή ονομάζεται γωνία επαφής Contact Angle (CA) ή γωνία διαβροχής κάποιου είδους υγρού σε στερεή επιφάνεια, η οποία αναπαρίσταται με θ στην Εικόνα 1.2-3 [6]. Αρχικά, η γωνία επαφής χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο για την αξιολόγηση της υδροφοβικότητας των στερεών επιφανειών. Ωστόσο, αργότερα κατέστη σαφές ότι η γωνία επαφής από μόνη της δεν ήταν επαρκής, διότι δεν μπορούσε να αξιολογήσει τις ιδιότητες ολίσθησης του υγρού στην επιφάνεια. Έτσι έγινε εισαγωγή ενός ακόμα όρου που ονομάστηκε υστέρηση γωνίας επαφής (Hysteresis angle) η οποία είναι μία αντανάκλαση της ενέργειας ενεργοποίησης που απαιτείται για τη μετακίνηση ενός σταγονιδίου σε μια επιφάνεια. Αυτό μπορεί να εκφραστεί ποσοτικά σε όρους μεταβολών της επιφάνειας της διεπιφάνειας και, συνεπώς, της ελεύθερης ενέργειας της διεπιφάνειας [7]. Η τιμή της υστέρησης προκύπτει τελικά από τη διαφορά των γωνιών προώθησης (advancing) και υποχώρησης (receding) κατά την εκρόφηση και εισρόφηση αντίστοιχα μιας σταγόνας από κατάλληλη διάταξη γωνιομέτρου (Εικόνα 1.2-1).



Εικόνα 1.2-1. Σχηματική αναπαράσταση γωνιών προώθησης (αριστερά) και υποχώρησης (δεξιά) μιας σταγόνας

Μια πλήρως υπερυδρόφοβη επιφάνεια επομένως θα πρέπει να παρουσιάζει τόσο υψηλή CA όσο και χαμηλή γωνία ολίσθησης [8]. Πιο συγκεκριμένα, υπερυδρόφοβες χαρακτηρίζονται οι επιφάνειες που συγκρατούν το νερό με γωνίες επαφής μεγαλύτερες των 150° και γωνία υστέρησης μικρότερη από 10° . Επιπλέον, όταν αυτές οι συνθήκες ικανοποιούνται και για υγρά χαμηλής επιφανειακής τάσης (όπως π.χ. το λάδι) η επιφάνεια χαρακτηρίζεται και ως υπερelaiόφοβη [9]. Απλώς υδρόφοβη χαρακτηρίζεται η επιφάνεια που παρουσιάζει γωνία επαφής από 90° ως 120° και γωνία υστέρησης μεγαλύτερη των 10° , ενώ υδρόφιλη για γωνία επαφής από 0° έως 90° .



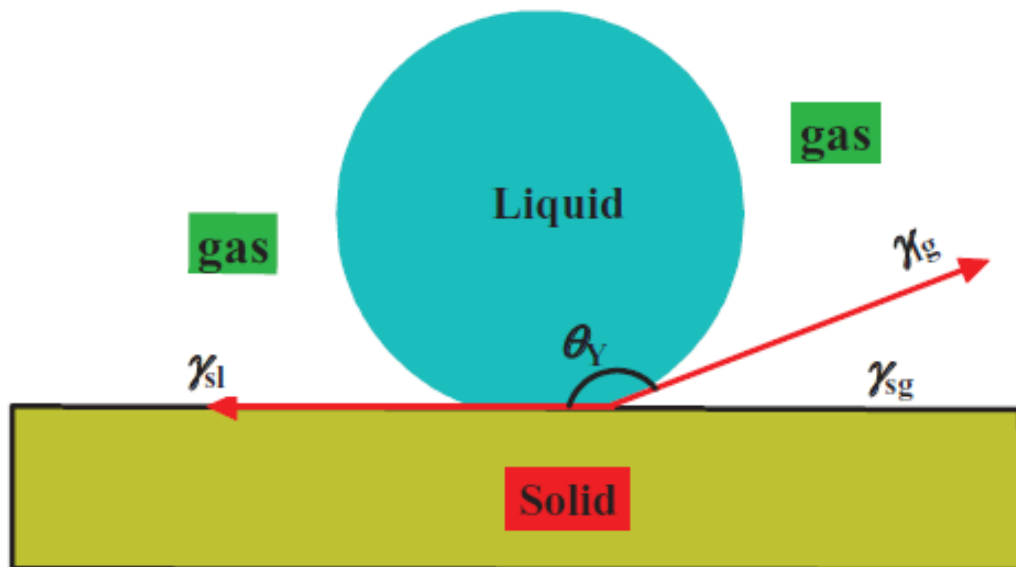
Εικόνα 1.2-2. Σχηματικό διάγραμμα της γωνίας επαφής στερεού-υγρού-αερίου. Η αριστερή επιφάνεια παρουσιάζει μια υδρόφιλη επιφάνεια ενώ η δεξιά μια υδρόφοβη [6].

Η εξίσωση του Young ήταν το πιο βασικό θεωρητικό μοντέλο για την περιγραφή της διαδικασίας διαβροχής και προτάθηκε το 1805. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, όταν το σταγονίδιο ήταν σταθερό σε μια ομοιογενή, λεία και άπειρα επίπεδη στερεή επιφάνεια ιδανικής επιπεδότητας, η επιφανειακή τάση μεταξύ της διεπιφάνειας του στερεού, του υγρού και του αερίου ήταν ισορροπημένη. Σύμφωνα με τη συνθήκη

μηχανικής ισορροπίας, η εξίσωση της ισορροπημένης σταγόνας του Young στην οριζόντια κατεύθυνση παρουσιάζεται ως εξής:

$$\cos\theta_\gamma = (\gamma^{sg} - \gamma^{sl})/\gamma^{lg} \quad (1.1)$$

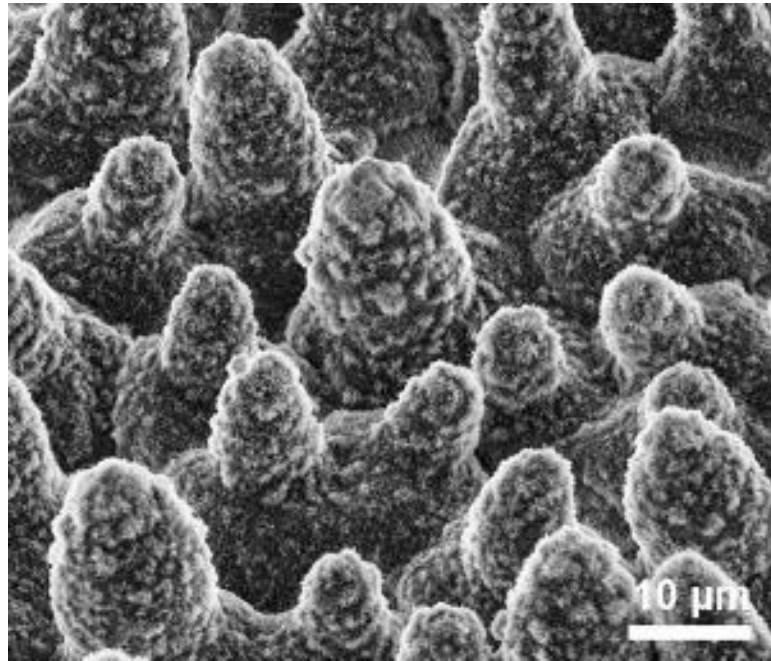
όπου θ_γ είναι η γωνία επαφής σε κατάσταση ισορροπίας στο μοντέλο του Young, και θα μπορούσε επίσης να ειπωθεί ως εγγενής γωνία στη στερεά επιφάνεια. Οι γ^{sg} , γ^{sl} και γ^{lg} είναι η τάση διεπιφάνειας στερεού-αερίου, στερεού-υγρού και υγρού-αερίου αντίστοιχα, η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2-3 [6].



Εικόνα 1.2-3. Σταγόνα σε κατάσταση ισορροπίας που υπάρχει σε μια ομοιογενή, λεία και άπειρη επίπεδη στερεή επιφάνεια ιδανικής επιπεδότητας σύμφωνα με το μοντέλο Young [6].

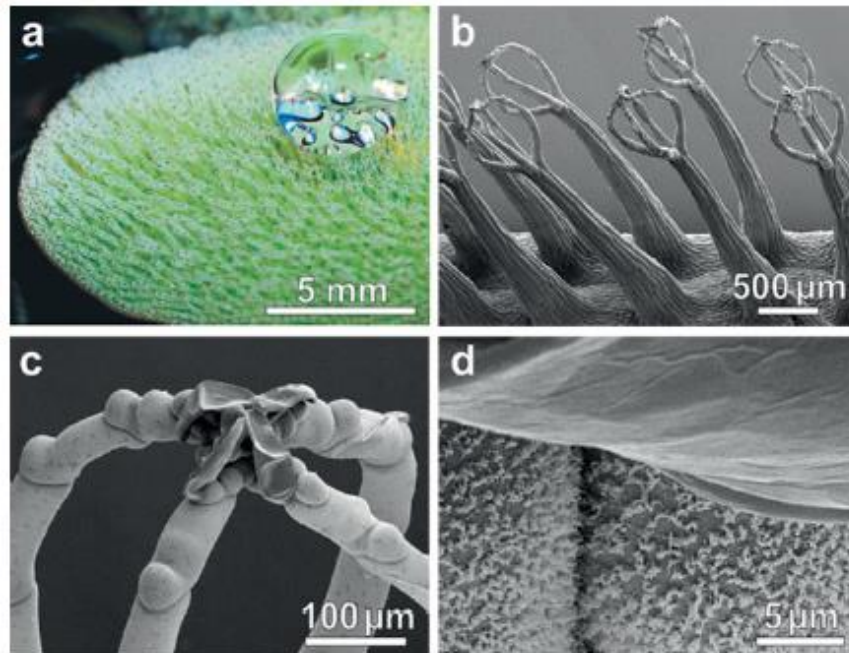
Πολλές επιφάνειες στη φύση είναι ιδιαίτερα υδρόφοβες και αυτοκαθαριζόμενες. Παραδείγματα περιλαμβάνουν τα φτερά των πεταλούδων [10] και τα φύλλα φυτών όπως το λάχανο και το ινδικό κάρδαμο [11]. Το πιο γνωστό παράδειγμα υδρόφοβης αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας είναι τα φύλλα του φυτού λωτός (*Nelumbonucifera*). Η ηλεκτρονική μικροσκοπία της επιφάνειας των φύλλων του λωτού δείχνει προεξέχοντα εξογκώματα που απέχουν μεταξύ τους περίπου 20-40 μm το καθένα καλυμμένο με μια μικρότερης κλίμακας τραχιά επιφάνεια από κρυσταλλοειδή κερία επικούτιου [12] (Εικόνα 1.2-4 [13]). Πολυάριθμες μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι αυτός ο συνδυασμός τραχύτητας κλίμακας μικρομέτρων και νανομέτρων, μαζί με ένα υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας οδηγεί σε φαινόμενα γωνίας επαφής (Water

Contact Angle - WCA) $> 150^\circ$, χαμηλή γωνία ολίσθησης (χαμηλή υστέρηση) και το φαινόμενο αυτοκαθαρισμού, δηλαδή σε υπερυδρόφοβες επιφάνειες [14].



Εικόνα 1.2-4. Εικόνα από μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης – SEM ενός φύλλου λωτού [13]

Εμπνευσμένο από την φύση είναι επίσης το λεγόμενο φαινόμενο salvinia που πήρε το όνομά του από το αντίστοιχο φυτό. Με τον όρο «Φαινόμενο Salvinia» εννοούμε την ικανότητα μιας επιφάνειας που είναι βυθισμένη στο νερό να διατηρεί ένα στρώμα αέρα ανάμεσα στις δομές της που να αποτρέπει τη διαβροχή (Εικόνα 1.2-5). Σύμφωνα με τη μελέτη των Barthlott et al [15], [16] τα τέσσερα κριτήρια που πρέπει να πληρούνται είναι: 1) Το υλικό που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι υδρόφοβο, 2) Οι δομές στην επιφάνεια του υλικού να σχηματίζουν νήματα ή τριχίδια (με μήκη που κυμαίνονται από 10^{-6} m ως 10^{-3} m) τα οποία να καθορίζουν την απόσταση ανάμεσα στη στερεή και την υγρή φάση με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει χώρος να αναπτυχθεί αέριο στρώμα, 3) Να υπάρχουν εσωτερικές κλίσεις ή εγκοπές των νημάτων ή τριχιδίων προκειμένου να παρέχουν καλύτερη διατήρηση του αέριου στρώματος και 4) Να έχουν ελαστικότητα για μεγαλύτερη σταθερότητα της δομής σε συνθήκες μεγάλων πιέσεων.



Εικόνα 1.2-5. α-δ) Μορφολογία του πλωτού φύλλου της *Salvinia molesta*. α) Η άνω πλευρά της επιφάνειας του φύλλου είναι πυκνά καλυμμένη με τριχίδια. Το σφαιρικό σχήμα της σταγόνας νερού στο φύλλο υποδηλώνει τον υπερυδροφόβο χαρακτήρα της επιφάνειας. β)-δ) Εικόνες SEM των πολύπλοκων δομών των τριχών. β) Τέσσερις πολυκυτταρικές τρίχες ομαδοποιημένες στην κορυφή μιας ανάδυσσης και συνδεδεμένες στο τελικό άκρο που οδηγούν σε μια δομή σε σχήμα «αναδευτήρα». γ) Το δομικό κελί στο τέλος κάθε τρίχας έχει καταρρεύσει σχηματίζοντας μια ένα κλειστό σχήμα/βρόγχο. δ) Ολόκληρη η επιφάνεια του φύλλου καλύπτεται από κρυστάλλους κεριού σε νανοκλίμακα (κάτω) με εξαίρεση τα τελικά κύτταρα (πάνω). [15]

Λόγω της ύπαρξης τραχύτητας, τα αποτελέσματα του υπολογισμού της εγγενούς γωνίας επαφής μέσω της εξίσωσης του Young ήταν διαφορετικά από αυτά της πραγματικής φαινομενικής γωνίας επαφής της ίδιας επιφάνειας. Έτσι, εάν θέλουμε να αναλύσουμε τον μηχανισμό διαμόρφωσης της υψηλής φαινόμενης γωνίας επαφής σε υπερυδροφόβη επιφάνεια, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι επιδράσεις της επιφανειακής τραχύτητας στη φαινόμενη γωνία επαφής. Είναι γενικά γνωστό ότι τα σταγονίδια έχουν δύο καταστάσεις σε τραχιά επιφάνεια, δηλαδή τις σύνθετες καταστάσεις επαφής και τις μη σύνθετες καταστάσεις επαφής [6]. Το σχήμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2-6. Με βάση τον περιορισμό του μοντέλου του Young ότι σχεδόν κάθε επιφάνεια δεν είναι τόσο λεία όσο θεωρείται στο αντίστοιχο μοντέλο, μια άλλη έννοια του «συντελεστή τραχύτητας» προσφέρθηκε για την τροποποίηση της εξίσωσης του Young από τον Wenzel το 1936 [17]. Κατά την άποψη του Wenzel, η πραγματική επιφανειακή περιοχή του υλικού αυξάνεται λόγω της ύπαρξης τραχιάς δομής της επιφάνειας. Ως αποτέλεσμα, η πραγματική επιφάνεια στην περιοχή στερεού-υγρού

ήταν μεγαλύτερη από τη φαινομενική γεωμετρική επιφάνεια επαφής, με αποτέλεσμα η επιφάνεια να αυξάνει την υδροφοβικότητα/υδροφιλικότητα στη γεωμετρία.

Έτσι, σύμφωνα με τον Wenzel, επειδή η επιφανειακή ενέργεια στις ισορροπημένες καταστάσεις είναι η μικρότερη ($dE = 0$), η σχέση μεταξύ της φαινομενικής γωνίας επαφής θ_w και της εγγενούς γωνίας επαφής θ_γ όταν το σύστημα είναι ισορροπημένο παρουσιάζεται στη σχέση:

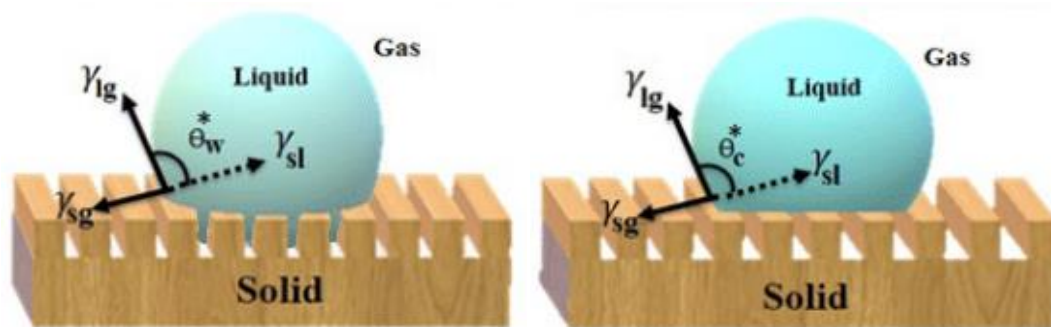
$$\cos\theta_w = r(\gamma^{sg} - \gamma^{sl})/\gamma^{sl} \quad (1.2)$$

Όπου r είναι ο συντελεστής τραχύτητας, θ_w είναι η φαινομενική γωνία επαφής Wenzel στη στερεά επιφάνεια, το r αντιπροσωπεύει επίσης το λόγο της πραγματικής επιφάνειας στην τραχιά επιφάνεια και της φαινομενικής γεωμετρικής επιφάνειας.

Ένα ακόμη σύνθετο μοντέλο επαφής αναπτύχθηκε αργότερα και δόθηκε από τους Cassie και Baxter το 1944 [18]. Σύμφωνα με αυτό τα σταγονίδια σε υδρόφοβη επιφάνεια δεν μπορούν να γεμίσουν το αυλάκι της τραχιάς επιφάνειας, που ισχυριζόταν ο Wenzel, ακόμη και όταν η υδρόφοβη ιδιότητα της επιφανειακής δομής ήταν μεγαλύτερη, επειδή το μέγεθος της μικροδομημένης επιφανειακής δομής ήταν μικρότερο από αυτό των σταγονιδίων. Έτσι η σταγόνα «κάθεται» στην κορυφή της επιφανειακής τραχύτητας και αλληλεπιδρά μόνο με αυτή και όχι με ολόκληρη την επιφάνεια (Εικόνα 1.2-6). Το μοντέλο αυτό περιγράφει ουσιαστικά την κατάσταση ετερογενούς διαβροχής και εκφράζεται από την εξίσωση Cassie-Baxter:

$$\cos(\theta^*) = r_f \cos(\theta_\gamma) + f - 1 \quad (1.3)$$

Όπου r_f είναι ο λόγος της τραχύτητας της επιφάνειας που διαβρέχεται και f το ποσοστό της διαβρεχόμενης επιφάνειας από το υγρό. Στην περίπτωση που $f = 1$ και $r_f = r$, η εξίσωση Cassie-Baxter μετατρέπεται στην εξίσωση του Wenzel. Επομένως, σε επιφάνειες με μικρή γωνία επαφής και μεγάλη γωνία υστέρησης εφαρμόζεται το μοντέλο του Wenzel, ενώ σε επιφάνειες με μεγάλη γωνία επαφής και μικρή γωνία υστέρησης, ισχύει το μοντέλο των Cassie-Baxter. Παρόλα αυτά, πρόσφατα έχουν βρεθεί και ενδιάμεσες καταστάσεις που δεν μπορούν να περιγραφούν αποκλειστικά με ένα από τα προαναφερθέντα μοντέλα και αποτελούν ένα θέμα που τελεί υπό διερεύνηση.



Εικόνα 1.2-6. Μοντέλο διαβροχής της κατάστασης Wenzel (αριστερά) και Cassie-Baxter (δεξιά) [19]

Τώρα όσον αφορά τις τεχνικές για την κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών, αυτές μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: κατασκευή τραχιάς επιφάνειας από υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, ή αύξηση της ήδη υπάρχουσας τραχιάς επιφάνειας, και τροποποίηση τραχιάς επιφάνειας με υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Η εγχάραξη με τεχνολογία πλάσματος έχει τη δυνατότητα να μεταβάλει την τραχύτητα της επιφάνειας ενός υλικού. Παράλληλα, τα φθοριούχα πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικά χαμηλών επιφανειακών ενεργειών τους (βλ. παρακάτω τεχνολογία πλάσματος). Η εξομάλυνση αυτών των πολυμερών με ορισμένους τρόπους οδηγεί άμεσα σε υπερυδροφοβικότητα [20]–[22]. Λόγω της περιορισμένης διαλυτότητάς τους, πολλά φθοριούχα υλικά δεν χρησιμοποιούνται απευθείας, αλλά συνδέονται [23] ή αναμειγνύονται [24] με άλλα υλικά (στα οποία συχνά είναι εύκολο να αυξηθεί η τραχύτητα) για την κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών.

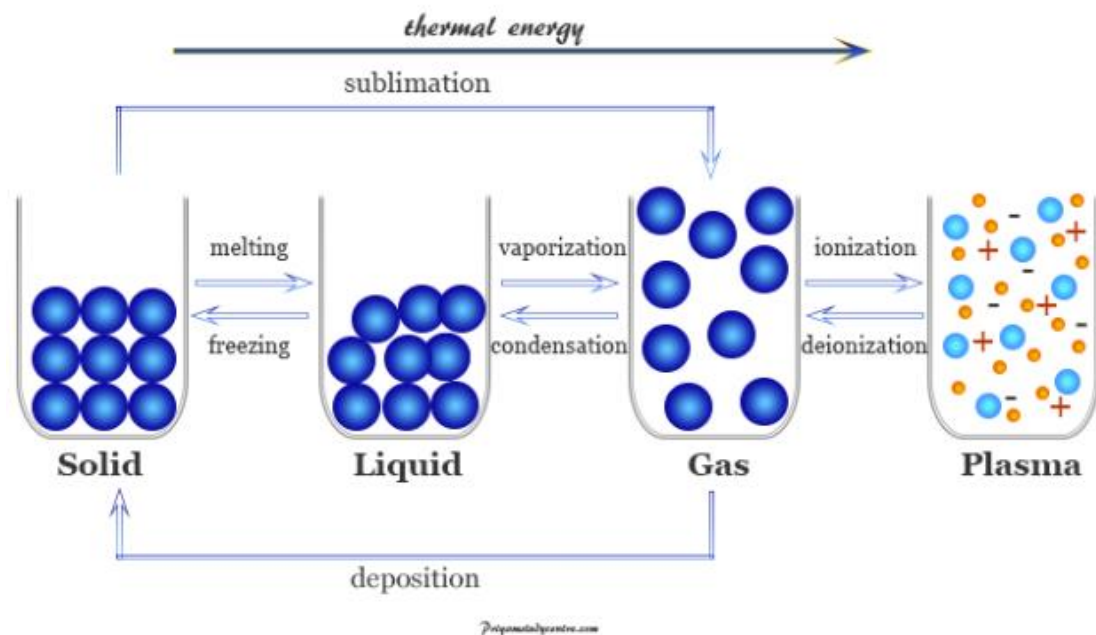
Τέλος, έχει επίσης παρατηρηθεί πως υλικά και επιφάνειες που αρχικά είναι υδρόφιλες ή υπερυδρόφιλες με $WCA < 90^\circ$ μπορούν επίσης να γίνουν υδρόφοβες ή και υπερυδρόφοβες είτε με εναπόθεση ενός υδρόφοβου φιλμ (π.χ τεφλόν) είτε με συνδυασμό αύξησης τραχύτητας και στη συνέχεια εναπόθεσης αντίστοιχου φιλμ χαμηλής επιφανειακής ενέργειας [25], [26].

1.3 Τι είναι το πλάσμα και η τεχνολογία πλάσματος;

Από την εισαγωγή της τεχνολογίας πλάσματος τη δεκαετία του 1960, οι βιομηχανικές εφαρμογές του πλάσματος χαμηλής πίεσης και χαμηλής θερμοκρασίας αφορούσαν κυρίως την εγχάραξη υλικών στην μικροηλεκτρονική. Στη δεκαετία του 1980, η τεχνολογία πλάσματος εφαρμόστηκε και σε άλλες επιφανειακές επεξεργασίες υλικών, ιδίως σε μέταλλα και χημικά πολυμερή [27], [28]. Λόγω των αυστηρών ελέγχων για

τις χημικές επιπτώσεις επεξεργασίας μικροδομών, απαιτούνταν νέες και καινοτόμες τεχνικές επεξεργασίας. Έτσι, η τεχνολογία πλάσματος ανταποκρίθηκε αποτελεσματικά στις απαιτήσεις αυτές παρουσιάζοντας σαφή πλεονεκτήματα λόγω της φιλικότητας προς το περιβάλλον και των καλύτερων αποτελεσμάτων επεξεργασίας [29].

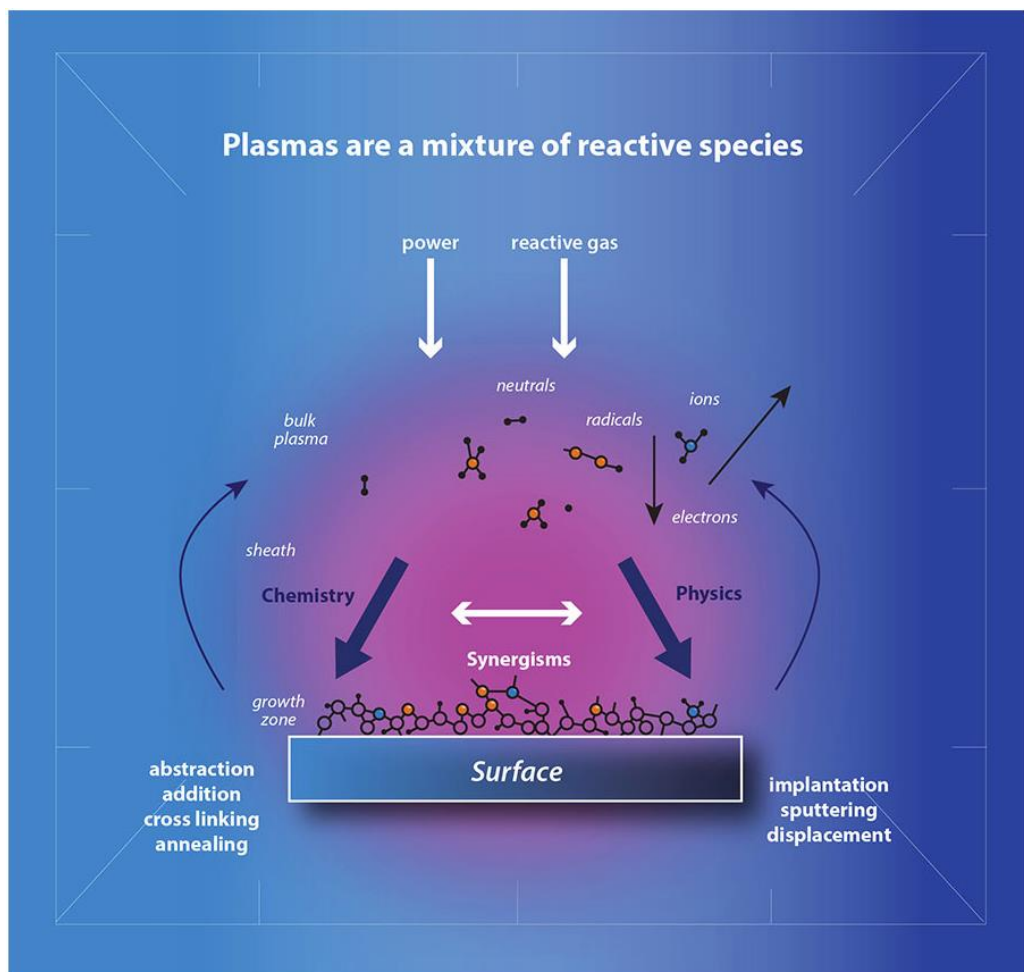
Το πλάσμα, γνωστό και ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης (Εικόνα 1.3-1), αποτελείται από υψηλά διεγερμένα είδη όπως άτομα, μόρια, ιόντα και ρίζες. Συνήθως δημιουργείται όταν αέρια διεγείρονται σε ενεργητικές καταστάσεις από ραδιοσυχνότητες (RF), μικροκύματα ή ηλεκτρόνια από θερμή εκκένωση νήματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα μόρια του αερίου να διασπώνται σε ελεύθερα ηλεκτρόνια, ελεύθερες ρίζες, ουδέτερα σωματίδια, φωτόνια και ιόντα. Το πλάσμα δημιουργεί ένα εξαιρετικά αντιδραστικό χημικό περιβάλλον στο οποίο λαμβάνουν χώρα πολλές αντιδράσεις πλάσματος-επιφανειών. Η υψηλή πυκνότητα ιονισμένων και διεγερμένων ειδών στο πλάσμα μπορεί να αλλάξει τις επιφανειακές ιδιότητες των συνήθως αδρανών υλικών [30].



Εικόνα 1.3-1. Αναπαράσταση των τεσσάρων καταστάσεων της ύλης, στερεό, υγρό, αέριο και πλάσμα

Το πλάσμα που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία υλικών προέρχεται από «ψυχρά» ιονισμένα αέρια (δηλ. σε θερμοκρασίες μόλις μερικών εκατοντάδων kelvin) που περιέχουν «θερμά» ηλεκτρόνια (ενέργειας μερικών eV), θετικά και αρνητικά

ιόντα και ουδέτερες ρίζες, που δημιουργούνται από τη διάσπαση του αερίου μέσω «θερμών» αντιδράσεων πρόσκρουσης ηλεκτρονίων [27], [31]. Τα σωματίδια του αερίου πλάσματος αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια σε μικρο-νάνοκλίμακα, ώστε να τροποποιούνται οι λειτουργικές επιφανειακές ιδιότητες. Σε αντίθεση με τις συμβατικές υγρές διεργασίες, οι οποίες διεισδύουν βαθιά στις ίνες των επιφανειών, το πλάσμα αντιδρά μόνο επιφανειακά, οπότε δεν επηρεάζει την εσωτερική δομή [27]. Επομένως, η τεχνολογία πλάσματος, η οποία είναι μία ξηρή διεργασία, τροποποιεί τη χημική δομή καθώς και την τοπογραφία της επιφάνειας ενός υλικού και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση του χωρίς να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά των εσωτερικών στρωμάτων, εκτός αν το υλικό είναι πορώδες οπότε γίνεται διάχυση των δραστικών χημικών ουσιών του πλάσματος μέσα στους πόρους. Κατά συνέπεια, οι διεργασίες πλάσματος έχουν βρει ένα ευρύ φάσμα πολύ σημαντικών τεχνολογικών εφαρμογών για την τροποποίηση επιφανειών, για τη βελτίωση της αντοχής της πρόσφυσης, του καθαρισμού, της επικάλυψης, της βιοσυμβατότητας κ.α [32], [33].



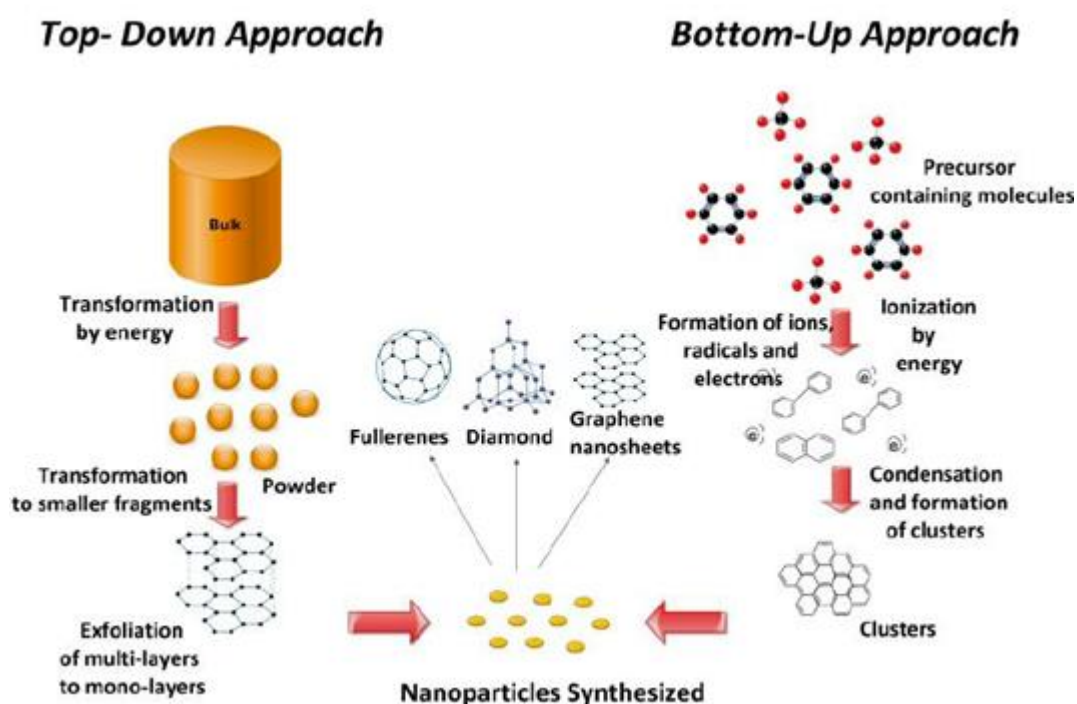
Εικόνα 1.3-2. Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων σε πλάσμα

Η επεξεργασία υλικών χρησιμοποιώντας πλάσμα γίνεται και με τη χρήση ηλεκτρικής εκκένωσης κατά την οποία η ενέργεια για τη διατήρηση της ιονισμένης κατάστασης παρέχεται από ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Οι περισσότερες εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση πλασμάτων χαμηλής πίεσης (glow discharge). Τα ενεργητικά είδη στο πλάσμα σε αυτές τις περιπτώσεις είναι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Αποκτούν ενέργεια από το ηλεκτρικό πεδίο ταχύτερα από τα ιόντα και είναι θερμικά απομονωμένα από τα άτομα και τα μόρια, όσον αφορά τις ελαστικές συγκρούσεις, λόγω της διαφοράς μάζας. Κατά συνέπεια, τα ηλεκτρόνια συσσωρεύουν επαρκή κινητική ενέργεια για να υποστούν ανελαστικές συγκρούσεις και να διατηρήσουν τον ιονισμό, ενώ η θερμοκρασία των βαρέων σωματιδίων (μορίων) παραμένει χαμηλή [34].

Η τεχνολογία πλάσματος είναι αξιόπιστη, φιλική προς το περιβάλλον, αναπαραγωγίσιμη, πραγματοποιείται χωρίς την ανάγκη οπτικής επαφής, σχετικά φθηνή και μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές γεωμετρίες δειγμάτων καθώς και σε διαφορετικά υλικά όπως μέταλλα, πολυμερή, κεραμικά και σύνθετα υλικά [35]–[37]. Η ευρεία διάδοση των εφαρμογών της επεξεργασίας με πλάσμα βασίζεται στα ανταγωνιστικά πλεονεκτήματά της, δηλαδή στον ξηρό χαρακτήρα, στην επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία και κυρίως στην ευελιξία αλλαγής του αποτελέσματος της διεργασίας από τις διαδικασίες εναπόθεσης, εγχάραξης, νανο-επεξεργασίας και χημικής τροποποίησης, ρυθμίζοντας τη χημεία της αέριας φάσης και της ενέργειας βομβαρδισμού ιόντων [33]. Η επεξεργασία με πλάσμα μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγές μιας ποικιλίας επιφανειακών χαρακτηριστικών, όπως χημικών [38], τριβολογικών [39], ηλεκτρικών [40], οπτικών [41], βιολογικών και μηχανικών [30]. Συχνές εφαρμογές αποδίδουν πυκνές και χωρίς οπές επικαλύψεις με εξαιρετικούς διεπιφανειακούς δεσμούς [30]. Οι τεχνικές πλάσματος είναι επίσης συμβατές με τεχνικές μάσκας (λ.χ λιθογραφία) για να καταστεί δυνατή η δημιουργία επιφανειακών μοτίβων, μια διαδικασία που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία μικροηλεκτρονικής [42]–[44].

Η κατασκευή μικρο- και νανοεπεξεργασμένων επιφανειών με υψηλό λόγο επιφάνειας εμπνέεται συχνά από την φύση (Βιομίμηση), με χαρακτηριστικό παράδειγμα το φαινόμενο λωτού (lotus effect). Στην επεξεργασία πλάσματος μπορούν να ταξινομηθούν δύο προσεγγίσεις για την κατασκευή νανοδομών: 1) «από κάτω προς τα πάνω ή εκ των κάτω αυτοργάνωση» ή όπως είναι γνωστό στη διεθνή

βιβλιογραφία, bottom-up και «από πάνω προς τα κάτω ή εκ των άνω» ή top-down, κυρίως σε ξηρό περιβάλλον (Εικόνα 1.3-3). Η προσέγγιση top-down γίνεται με την επεξεργασία της επιφάνειας για την σχηματοποίηση της ύλης στη μικρο και νανοκλίμακα έχοντας ένα βασικό αρχικό σχήμα σε ένα υλικό και κατόπιν ακολουθεί εγχάραξη πλάσματος, εμφύτευση ή εναπόθεση [45]. Πρακτικά, τα υβριδικά συστήματα των μεθόδων top-down και bottom-up χρησιμοποιούνται επίσης ταυτόχρονα σε ορισμένες εργασίες.



Εικόνα 1.3-3. Σχηματική αναπαράσταση προσεγγίσεων top-down (αριστερά) και bottom-up (δεξιά) (bottom-top) για την κατασκευή νανοδομών (κέντρο).

1.4 Εγχάραξη με πλάσμα

Η εγχάραξη με πλάσμα είναι μια θεμελιώδης διαδικασία για την αφαίρεση υλικού από επιφάνειες ή την τροποποίηση αυτών. Η διαδικασία μπορεί να είναι χημικά επιλεκτική, ξηρή και καθαρή προσφέροντας απλοποίηση διεργασιών και βελτιωμένες αντοχές διαστάσεων συγκριτικά με υγρές χημικές διεργασίες εγχάραξης, ειδικά στην περίπτωση κατασκευής ημιαγωγικών διατάξεων [46]. Η επιλεκτικότητά της οδηγεί στην αφαίρεση ενός τύπου υλικού ενώ αφήνει άλλα υλικά ανεπηρέαστα, και μπορεί να είναι ανισοτροπική, αφαιρώντας υλικό στον πυθμένα μιας τάφρου ενώ αφήνει το ίδιο υλικό στα πλευρικά τοιχώματα ανεπηρέαστο. Η εγχάραξη με πλάσμα είναι η μόνη εμπορικά και βιομηχανικά βιώσιμη τεχνολογία για την ανισοτροπική αφαίρεση

υλικού από επιφάνειες. Ως εκ τούτου, αποτελεί απαραίτητο μέρος της σύγχρονης τεχνολογίας κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων [47].

Σε μια διεργασία εγχάραξης, τα αέρια τροφοδοσίας ρέουν στον θάλαμο και τα προϊόντα αντλούνται από τον αντιδραστήρα έτσι ώστε να διατηρείται η επιθυμητή ροή πλάσματος προς το υλικό που εγχάρασσεται. Για να εγχαραχθεί ένα υλικό, πρέπει να επιλεγεί κατάλληλα τόσο το αέριο τροφοδοσίας όσο και ο τύπος του αντιδραστήρα ώστε να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία. Το αέριο πρέπει να αντιδράσει με το υλικό για να σχηματίσει πτητικά προϊόντα, ενισχύοντας έτσι τον ρυθμό εγχάραξης (ER – Etching Rate) και μειώνοντας την εναπόθεση προϊόντων εγχάραξης στο υλικό που εγχάρασσεται. Επιπλέον, η επιλογή αερίου μπορεί να βελτιώσει την επιλεκτικότητα της διεργασίας σε σχέση με τα υποκείμενα υλικά και τα υλικά μάσκας εφ' όσον χρησιμοποιείται [48].

Γενικά για την αφαίρεση ενός υλικού με πλάσμα μέσω εγχάραξης, επιλέγονται αέρια που δημιουργούν ουδέτερες ρίζες, οι οποίες φτάνουν στην επιφάνεια που εγχάρασσεται αντιδρούν και σχηματίζουν πτητικά προϊόντα [49]. Για παράδειγμα, για τη εγχάραξη οργανικών πολυμερών χρησιμοποιείται πλάσμα πλούσιο σε οξυγόνο. Στους περισσότερους αντιδραστήρες πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται από το αρνητικό δυναμικό πόλωσης που υπάρχει στο ηλεκτρόδιο και προσπίπτουν κάθετα στην επιφάνειά του με υψηλή ενέργεια (δεκάδες έως εκατοντάδες eV). Η υποβοηθούμενη με ιόντα εγχάραξη είναι η πιο συνηθισμένη σε τέτοιες περιπτώσεις, στην οποία η συνεργιστική δράση των ουδέτερων ριζών και των ιόντων επιταχύνει τον ρυθμό εγχάραξης μόνο προς την κατεύθυνση της πρόσκρουσης των ιόντων· κάθετα στο υπόστρωμα. Τα άτομα ή οι ρίζες που προσκολλώνται στην επιφάνεια, αλλά δεν σχηματίζουν πτητικά προϊόντα με τα επιφανειακά άτομα, δρουν ως αναστολείς της εγχάραξης σταματώντας τη τοπικά. Συνεπώς, κάθε τοπικός αναστολέας (inhibitor) της διεργασίας δρα ως «μικρομάσκα» και έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας δομής που ομοιάζει σε στήλη, δεδομένου ότι η ανισότροπη εγχάραξη εξελίσσεται γύρω από αυτή τη μικρομάσκα. Έτσι, σε χαμηλή πίεση λειτουργίας και παρουσία αναστολέων, συνήθως προερχόμενων από την επιφάνεια ηλεκτροδίου με ιοντοβολή, η ιοντική εγχάραξη οδηγεί σε σχηματισμό δομής στήλης [31]. Η δόμηση των στηλών αυτών που στο παρελθόν τους είχε δοθεί η ονομασία «γρασίδι» - “grass”, λόγω της μορφολογίας τους, αρχικά είχαν αντιμετωπιστεί σαν αρνητικές επιπτώσεις που προέκυπταν από διεργασίες εγχάραξης, ειδικά στον τομέα

της μικροηλεκτρονικής. Σε άλλους όμως τομείς όπου είναι αναγκαία η μικρο-νανοεπεξεργασία επιφανειών για διαφορετικές εφαρμογές, το επονομαζόμενο «γρασίδι» είχε μεγάλη σημασία καθώς προκαλούσε αύξηση της τραχύτητας των υλικών, παρέχοντας μοναδικές επιφανειακές ιδιότητες όπως αύξηση της υδροφοβικότητας ή υδροφιλικότητας [50], καθώς η αύξηση της τραχύτητας μιας επιφάνειας ενισχύει την προϋπάρχουσα επιφανειακή κατάσταση (η υδρόφοβη επιφάνεια γίνεται πιο υδρόφοβη κ.ο.κ).

Dry Etching

Problems with wet etching:

Isotropic → unable to achieve pattern size smaller than film thickness

Main Purpose of Developing Dry Etching is to Achieve Anisotropic Etching

Type of Dry Etching Technology

Physical Sputtering

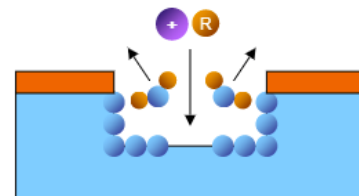
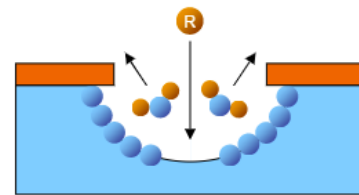
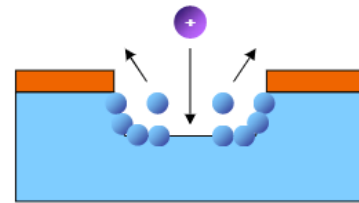
- Physical bombardment
 - Ion Mill
 - Plasma sputtering

Plasma Etching

- Plasma-assisted chemical reaction

Reactive Ion Etching (RIE)

- Chemical reaction + ion bombardment



Εικόνα 1.4-1. Μηχανισμοί εγχάραξης με πλάσμα

1.5 Εναπόθεση με πλάσμα

Μερικές από τις βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για διεργασίες εναπόθεσης με πλάσμα είναι: 1) Η χημική εναπόθεση υποβοηθούμενη από πλάσμα (PECVD ή PACVD - Plasma Enhanced/Assisted Chemical Vapor Deposition) [51]–[53] τα αντιδρώντα αέρια περνούν μέσα από μια εκκένωση πλάσματος χαμηλής πίεσης, όπου προκαλούνται αντιδράσεις διάσπασης, ιονισμού και αέριας φάσης, οι οποίες επιτρέπουν την εναπόθεση επικαλύψεων σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες υποστρώματος από ό,τι θα συνέβαινε εάν οι αντιδράσεις καθοδηγούνταν απλώς θερμικά από τα θερμά υποστρώματα. Οι εκκενώσεις οδηγούνται γενικά σε συχνότητες που κυμαίνονται από 300 Hz έως την περιοχή των μικροκυμάτων, με τα

13,56 MHz να είναι τα πιο συνηθισμένα. Ο βομβαρδισμός πλάσματος μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των αναπτυσσόμενων επικαλύψεων και τα υποστρώματα μπορούν να τοποθετηθούν ανάλογα. Η PECVD χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών και για την κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων άμορφου πυριτίου. Η διέλευση οργανικού αερίου υλικού μέσω μιας εκκένωσης πλάσματος χαμηλής πίεσης έχει γενικά ως αποτέλεσμα την εναπόθεση πολυμερικών υμενίων σε εκτεθειμένες επιφάνειες. Η διαδικασία αυτή, η οποία είναι γνωστή ως πολυμερισμός με τη βοήθεια πλάσματος [54] αποτελεί ειδική περίπτωση της PECVD. Ο πολυμερισμός με τη βοήθεια πλάσματος προάγεται από την ένωση ριζών εντός του πλάσματος για την παραγωγή ειδών υψηλότερου μοριακού βάρους τα οποία συμπυκνώνονται πάνω στα υποστρώματα και διασυνδέονται με το βομβαρδισμό με τα ιόντα του πλάσματος. 2) Ιοντοβολή [55], [56], κατά την οποία τα άτομα επικάλυψης εκτοξεύονται από ένα ηλεκτρόδιο-στόχο ως συνέπεια της ανταλλαγής ορμής που συνδέεται με τον βομβαρδισμό ιόντων από το πλάσμα εναποτίθενται σε κατάλληλα τοποθετημένα υποστρώματα. Αυτή αποτελεί μία από τις παλαιότερες εφαρμογές του πλάσματος στην επεξεργασία υλικών και έχει χρησιμεύσει ως πρόδρομος για πολλές από τις επόμενες διεργασίες. Γενικά χρησιμοποιείται πλάσμα αδρανούς αερίου χαμηλής πίεσης (0,1-10 Pa) (συνήθως αργό). Ωστόσο, η ιοντοβολή δραστικών ειδών (reactive sputtering), κατά την οποία τουλάχιστον ένα είδος μιας επικάλυψης πολλαπλών συστατικών εισάγεται στην αέρια φάση, αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία [56]. Η εφαρμοζόμενη ισχύς είναι γενικά συνεχής τάση - DC (Direct Current) για τα μέταλλα και RF – Radio Frequency (13,56 MHz) για τους μη αγωγίμους στόχους. Ένα δυναμικό (συνήθως 50-500 V) μπορεί να εφαρμοστεί στα υποστρώματα για να προκληθεί βομβαρδισμός ιόντων κατά την ανάπτυξη της επικάλυψης (bias sputtering).

Όλες οι διεργασίες εναπόθεσης περιλαμβάνουν τρία σημαντικά στάδια για το σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου σε ένα υπόστρωμα: α) δημιουργία ροής ειδών προς εναπόθεση (ουδέτερα άτομα και ιόντα), β) μεταφορά των ειδών που δημιουργούνται με αυτόν τον τρόπο από την πηγή στο υπόστρωμα και γ) ανάπτυξη υμενίου στο υπόστρωμα. Στην διαδικασία της ιοντοβολής, τα είδη για εναπόθεση δημιουργούνται από τα θετικά ιόντα ενός αδρανούς αερίου που βομβαρδίζουν την πηγή, η οποία ονομάζεται στόχος, και έτσι παράγονται άτομα-ιόντα του υλικού στόχου με μεταφορά ορμής. Ο ρυθμός ιοντοβολής εξαρτάται έτσι από την ισχύ που εισάγεται στο στόχο,

δηλαδή από την τάση και το ρεύμα καθόδου. Στην ιοντοβολή δραστικών ειδών, ωστόσο, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα φαινόμενα ρύπανσης του στόχου. Περαιτέρω, ο ρυθμός ιοντοβολής εξαρτάται επίσης από το πλάσμα κοντά στην επιφάνεια του στόχου [57].

1.6 Επεξεργασία πολυμερικών υλικών με πλάσμα

Τα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία, ωστόσο, η αδρανής φύση των περισσότερων πολυμερικών επιφανειών δημιουργεί προκλήσεις για εφαρμογές στις οποίες πρέπει να εφαρμοστούν επιστρώσεις πάνω στα πολυμερή. Μια συνήθης προσέγγιση για την προσαρμογή των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών είναι η έκθεσή τους σε ηλεκτρική εκκένωση ή πλάσμα για την τροποποίηση της επιφανειακής χημείας τους. Η προσέγγιση αυτή έχει εφαρμοστεί σε διάφορα πολυμερή για τη βελτίωση της πρόσφυσης [58], υδροφοβικότητας ή υδροφιλικότητας [25], τη βελτίωση της διαβροχής, εκτύπωσης και στην ανάπτυξη βιοϋλικών [59]. Επιπλέον, τεχνικές πλάσματος έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υπερυδρόφοβων επιφανειών μέσω της τροποποίησης τόσο της χημείας όσο και της επιφανειακής μορφολογίας πολυμερικών επιφανειών [60]–[62] μερικές φορές ακόμη και αντιστρέφοντας τις υδρόφιλες ιδιότητές τους [26].

Τροποποίηση επιφανειών γίνεται και με πολυμερισμό με πλάσμα προς εναπόθεση λεπτών στρωμάτων πάνω σε πολυμερικούς φορείς για τη δημιουργία επιλεκτικά διαπερατών μεμβρανών για εφαρμογές όπως ο διαχωρισμός αερίων [63], [64]. Παρόμοιες διεργασίες έχουν γίνει για τον έλεγχο βιοεναπόθεσης (biofouling) [65]. Μια χρήσιμη έννοια στην επεξεργασία πολυμερικών επιφανειών με πλάσμα (κυρίως σε περιπτώσεις που υπάρχει βομβαρδισμός από ιόντα του πλάσματος) είναι αυτή της συνολικής δόσης σωματιδίων/ιόντων (Dose) σε όρους $\frac{\text{αριθμός σωματιδίων}}{\text{cm}^2}$ [66].

1.7 Επεξεργασία μεμβρανών με πλάσμα

Η επεξεργασία με πλάσμα για την τροποποίηση της επιφάνειας των μεμβρανών, πιο συγκεκριμένα, έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της δυνατότητάς της να βελτιώσει την απόδοση και την αντοχή αυτών σε διάφορες εφαρμογές. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματά της είναι η ικανότητά της να τροποποιεί την επιφανειακή χημεία και μορφολογία της μεμβράνης με ελεγχόμενο και ακριβή τρόπο. Αυτό επιτρέπει τη ρύθμιση των ιδιοτήτων της ώστε να ταιριάζει

καλύτερα στην προβλεπόμενη εφαρμογή, όπως η αύξηση της υδρόφιλης ή υδροφοβικής της ιδιότητας ή η ενίσχυση των αντιρρυπαντικών της ιδιοτήτων. Επιπλέον, η επεξεργασία με πλάσμα είναι μια εξαιρετικά ευέλικτη, φιλική προς το περιβάλλον, χωρίς υγρά χημικά και τοξικά απόβλητα και οικονομικά αποδοτική τεχνική που μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα υλικών κατάλληλων για την κατασκευή μεμβρανών, συμπεριλαμβανομένων πολυμερικών, κεραμικών και σύνθετων υλικών. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων της μεμβράνης για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως ο διαχωρισμός υδατικών διαλυμάτων, ο διαχωρισμός αερίων αλλά και βιοϊατρικές εφαρμογές. Επιπρόσθετα, η επεξεργασία με πλάσμα προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής τροποποιημένων μεμβρανών σε μεγάλη κλίμακα με συνεπή και αναπαραγώγιμα αποτελέσματα. Αυτό την καθιστά μία ελκυστική επιλογή για τη βιομηχανική παραγωγή μεμβρανών υψηλής απόδοσης, οι οποίες αποτελούν κρίσιμα συστατικά σε πολλές σημαντικές βιομηχανίες, όπως η επεξεργασία νερού, η επεξεργασία τροφίμων και ποτών και η φαρμακευτική παραγωγή.

Οι σύνθετες πολυμερικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται ευρέως για το διαχωρισμό αερίων, αιωρούμενων και διαλυμένων υλικών σε διάφορες ιατρικές, βιομηχανικές, διατροφικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτές οι μεμβράνες έχουν καταστεί μια ανταγωνιστική και οικονομικά αποδοτική τεχνολογία σε σύγκριση με τις συμβατικές διεργασίες μονάδων διαχωρισμού, όπως η χημική και φυσική απορρόφηση, οι εναλλάκτες ιόντων και η κρυογονική απόσταξη [67]. Η τεχνολογία των μεμβρανών έχει διάφορα πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένων των εργασιών χωρίς την προσθήκη χημικών ουσιών, της σχετικά υψηλής απόδοσης, των ήπιων συνθηκών εργασίας, της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και της δυνατότητας ενσωμάτωσης με άλλες μεμβράνες σε διαδικασίες παραγωγής/διαχωρισμού [68].

Η απόδοση του διαχωρισμού με μεμβράνες μπορεί να περιγραφεί με όρους αποδοτικότητας (π.χ. ροή, διαπερατότητα μεμβράνης κ.α) και αποτελεσματικότητας (π.χ. απόρριψη, εκλεκτικότητας) που συνήθως καθορίζονται από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης και τις επιφανειακές ιδιότητες [69]. Παρόλο που η ροή διαπερατότητας και η απόρριψη μιας μεμβράνης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την φυσική παρεμπόδιση στοιχείων και σωματιδίων, τα επιφανειακά χαρακτηριστικά μιας πολυμερικής μεμβράνης παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο σε διεργασίες όπως η μικροδιήθηση ή η υπερδιήθηση και μειώνουν τη ρύπανσή της [70]. Έτσι, οι

τροποποιήσεις των επιφανειακών ιδιοτήτων μπορούν να αυξήσουν το εύρος των εφαρμογών, κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή ενός επιλεγμένου τύπου επιφανειακής επεξεργασίας, όπως η προσέγγιση ανάμιξης πολυμερών (polymer blending process), η επικάλυψη με ανόργανα πρόσθετα και η επεξεργασία με πλάσμα [71], [72]. Ειδικότερα, η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα (όταν το πλάσμα δεν είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας - non-equilibrium plasma) είναι μια ευέλικτη τεχνική που μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά για οποιοδήποτε πολυμερές υλικό χωρίς να το καταπονήσει ή να το καταστρέψει λόγω θέρμανσης [73].

Τα τελευταία χρόνια, η επεξεργασία πολυμερικών επιφανειών και πιο συγκεκριμένα μεμβρανών τέτοιας σύνθεσης όπως φθοριούχο πολυβινυλιδένιο PVDF (Polyvinylidene fluoride) , πολυπροπυλένιο PP (polypropylene), πολυαιθεροσουλφόνη PES (Polyethersulfone) , πολυτετραφθοροαιθυλένιο PTFE (Polytetrafluoroethylene) κ.α , που αποτελούν κάποιες από τις πιο συνήθεις σε χρήση, έχει αναπτυχθεί εντυπωσιακά. Έμφαση έχει δοθεί σε ένα εύρος εφαρμογών στις οποίες συμπεριλαμβάνεται η υπερυδροφοβικότητα [74], [75], ο διαχωρισμός υγρών και η γενική βελτίωση των αρχικών ιδιοτήτων τους όσον αφορά την αποτροπή ρύπανσης, διαβροχής κ.α [68], [76].

Ο πρωταρχικός στόχος στην κατασκευή νέων μεμβρανών είναι η αύξηση της αντοχής των επιφανειών τους στη διαβροχή, όπου απαιτείται διαχωρισμός υγρών [77], και η επίτευξη υπερυδροφοβικότητας ή υπερελαιοφοβικότητας ή πανφοβικότητας (omniphobicity). Ωστόσο, για να γίνει αυτό απαιτούνται συνήθως πολύπλοκες διαδικασίες κατασκευής ή εξοπλισμός υψηλής εξειδίκευσης, καθιστώντας τις παραγωγικά μη αποδοτικές [78]. Τέλος, η ανθεκτικότητα και η μακροχρόνια σταθερότητα αυτών των μεμβρανών είναι επίσης αμφισβητήσιμες και απαιτούν συστηματική έρευνα, ιδίως έναντι τροφοδοσιών υψηλής αλατότητας και διαφόρων οργανικών ρύπων [79]. Έτσι, με βάση τον στόχο της εξαιρετικής απόθησης υγρών, αναπτύσσονται διάφορες στρατηγικές για την κατασκευή μεμβρανών με ιδιαίτερη αντιδιαβροχική ιδιότητα. Ορισμένες από τις μεθόδους βασίζονται στις φυσικές και χημικές τροποποιήσεις της μορφολογίας της επιφάνειας και της μικροδομής της κατασκευασμένης μεμβράνης. Τα κύρια μειονεκτήματα των τεχνικών τροποποίησης της επιφάνειας είναι η αλλαγή της επιφανειακής διαβροχής της μεμβράνης χωρίς όμως να επηρεάζονται οι ιδιότητες διαβροχής του όγκου (bulk) [78].

Είναι καλά τεκμηριωμένο ότι η βιοαπόθεση ή απόθεση ρύπων (fouling) πάνω σε πολυμερικές μεμβράνες επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη χημεία και τη μορφολογία της μεμβράνης. Τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή πορωδών μεμβρανών έχουν επαρκή χημική και μηχανική σταθερότητα, αλλά είναι ως επί το πλείστον υδρόφοβα από τη φύση τους, γεγονός που τα καθιστά ιδιαίτερα ευαίσθητα στην προσρόφηση ρύπων (foulants) [80]. Οι εμπορικές προσεγγίσεις για τη μείωση της ρύπανσης επομένως περιλαμβάνουν κυρίως τον πολυμερισμό πλάσματος/προσθήκη υδρόφιλων μονομερών στην επιφάνεια της μεμβράνης για να αντιμετωπίσουν αυτή την ευαισθησία.

2 Βιβλιογραφική επισκόπηση στις τεχνικές διαχωρισμού διαλυμάτων και την αφαλάτωση νερού

Η τεχνολογία διαχωρισμού είναι ένα από τα σημαντικότερα θέματα της χημικής βιομηχανίας, το οποίο περιλαμβάνει διαδικασίες διαχωρισμού, καθαρισμού και συμπύκνωσης. Οι τρέχουσες διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού βασίζονται κυρίως σε ενεργοβόρες θερμικές διεργασίες, όπως η εξάτμιση και η απόσταξη. Στατιστικά, η κατανάλωση ενέργειας για το διαχωρισμό και τον καθαρισμό στη χημική βιομηχανία αντιπροσωπεύει το ήμισυ της συνολικής χρήσης ενέργειας, μεταξύ των οποίων το 80% δαπανάται για τη διαδικασία απόσταξης. Συνεπώς, η διερεύνηση ιδιαίτερα αποδοτικών τεχνολογιών διαχωρισμού με χαμηλό ενεργειακό κόστος είναι άκρως επιθυμητή [81].

2.1 Σημασία

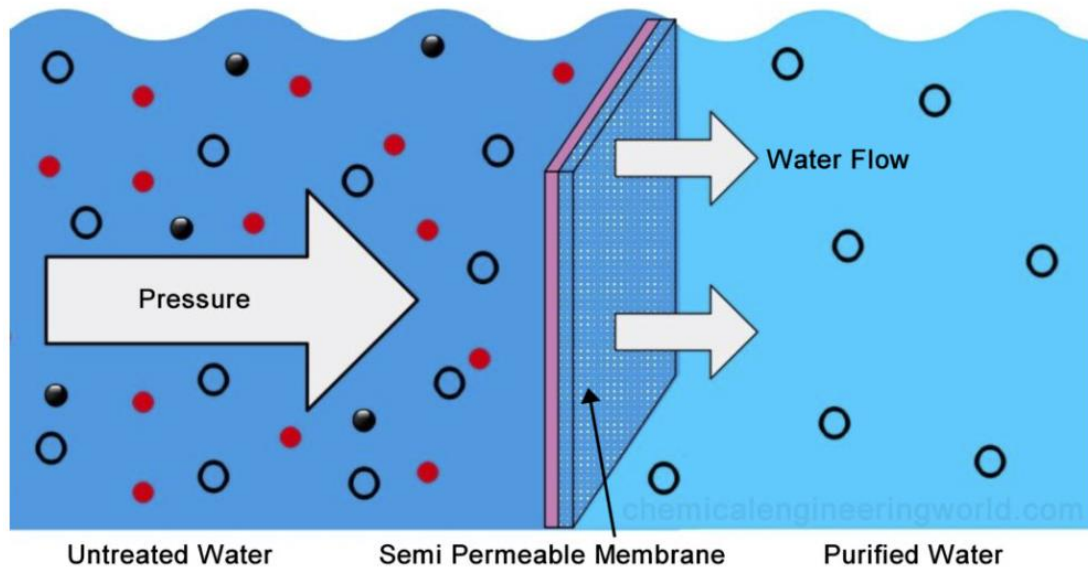
Ο διαχωρισμός διαλυμάτων, φάσεων και γενικά υδατικών μιγμάτων παρουσιάζει μεγάλη σημασία για τρεις βασικούς λόγους: α) Αφαίρεση ανεπιθύμητων σωματιδίων από τα μίγματα (π.χ μικροδιήθηση, φιλτράρισμα [82]), β) Για την ανάκτηση σημαντικών ουσιών από ένα από τα δύο μίγματα (π.χ την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση οξέων ή βάσεων μεγάλης αξίας σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις από λύματα [83]) και γ) απόκτηση καθαρών ουσιών ή διαλυμάτων (π.χ με αφαλάτωση για καθαρό νερό [3], [84], [85]).

Η Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ[86] διαπίστωσε ότι το 96,5% του νερού της Γης βρίσκεται στις θάλασσες και τους ωκεανούς και το 1,7% του νερού της Γης βρίσκεται στους πάγους. Περίπου το 0,8% θεωρείται ότι είναι γλυκό νερό. Το υπόλοιπο

ποσοστό αποτελείται από υφάλμυρο νερό, ελαφρώς αλμυρό νερό που βρίσκεται επιφανειακά σε εκβολές ποταμών και υπόγεια σε αλμυρούς υδροφόρους ορίζοντες. Έτσι, αυτή τη στιγμή πραγματοποιείται μια σημαντική ερευνητική προσπάθεια για την αφαλάτωση του νερού με χιλιάδες δημοσιεύσεις κάθε χρόνο και σχεδόν 16.000 εγκαταστάσεις αφαλάτωσης σε όλο τον κόσμο. Σχεδόν οι μισές (48%) από αυτές βρίσκονται στην Αφρική και τη Μέση Ανατολή, ενώ το 62,3% του νερού προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση και το 30,2% για βιομηχανική χρήση [87]. Εκτός από την αφαλάτωση, η μείωση της υδροληψίας στις βιομηχανίες τροφίμων, εξόρυξης, χαλυβουργίας και άλλες βιομηχανίες απαιτεί σημαντική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν [87], [88].

2.2 Τεχνικές διαχωρισμού και καθαρισμού νερού μέσω μεμβράνης

Η τεχνολογία διαχωρισμού με μεμβράνες είναι η πιο δημοφιλής τεχνολογία για το διαχωρισμό ενός ευρέος φάσματος ρευστών, συμπεριλαμβανομένου του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και του νερού. Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα της χρήσης μεμβρανών έναντι άλλων τεχνολογιών (όπως η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η ηλεκτροκροκίδωση κ.α [89]) περιλαμβάνουν σχετικά χαμηλή απαίτηση ενέργειας λειτουργίας, εύκολη αναβάθμιση, απλή λειτουργική διαδικασία και δεν απαιτούν πρόσθετες χημικές ουσίες. Με βάση την αρχή λειτουργίας που χρησιμοποιείται, οι διεργασίες με μεμβράνες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διεργασίες με ή χωρίς πίεση. Σε μία διεργασία χωρίς πίεση, η αρχή λειτουργίας μπορεί να είναι η τάση ατμών λόγω διαφοράς θερμοκρασίας όπως στην απόσταξη μέσω μεμβράνης (MD) ή το ηλεκτρικό δυναμικό όπως στην ηλεκτροδιάλυση (βλ. παρακάτω ED) [90]. Αντίστοιχα όταν η αρχή λειτουργίας της είναι ο διαχωρισμός μέσω εφαρμογής πίεσεως και το μέγεθος κατακράτησης εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, οι διαδικασίες διαχωρισμού με μεμβράνες χωρίζονται σε τέσσερις ομάδες, τη μικροδιήθηση (MF, 0,1-2,0 μm), την υπερδιήθηση (UF, 2-100 nm), τη νανοδιήθηση (NF, 1-10 nm) και την αντίστροφη όσμωση (RO, < 1 nm) [91] (Εικόνα 2.2-1).



Εικόνα 2.2-1 Βασική αναπαράσταση τεχνικών διαχωρισμού διαλυμάτων, καθοδηγούμενων από πίεση, με μεμβράνες

Με την πάροδο του χρόνου έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι αφαλάτωσης, μεταξύ των οποίων η αντίστροφη όσμωση, η ηλεκτροδιάλυση (βλ. παράγραφο 2.2.2) και η απόσταξη να αποτελούν τις πιο γνωστές και διαδεδομένες [87], [92]. Η απόσταξη μέσω μεμβράνης πιο συγκεκριμένα γίνεται όλο και πιο γνωστή και επιθυμητή στην προσπάθεια να γίνουν οι τεχνολογίες αυτές πιο ενεργειακά και οικονομικά αποδοτικές, τόσο για τον διαχωρισμό διαλυμάτων για βιομηχανική χρήση όσο και στην περίπτωση της αφαλάτωσης και τον καθαρισμό θαλασσινού νερού και υφάλμυρου νερού. Η αφαλάτωση είναι ένας γενικός όρος για τη διαδικασία αφαίρεσης αλατιού από το νερό για την παραγωγή γλυκού νερού. Ως γλυκό νερό ορίζεται αυτό για το οποίο η περιεκτικότητα σε άλατα ή ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) μικρότερη από 1000 mg/L. Πάνω από 1000 mg/L, ιδιότητες όπως η γεύση, το χρώμα, η διαβρωτική ικανότητα και η οσμή μπορούν να επηρεαστούν αρνητικά [93]. Οι διεργασίες αφαλάτωσης του νερού είναι συχνά ενεργοβόρες, καθώς καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες ηλεκτρικής ενέργειας ή θερμότητας υψηλής θερμοκρασίας [94], [95]. Η ελαχιστοποίηση της ενεργειακής κατανάλωσης των διεργασιών αφαλάτωσης και επεξεργασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική, δεδομένης της αλληλεξάρτησης μεταξύ της παραγωγής νερού και της παραγωγής ενέργειας. Οι τεχνολογίες αφαλάτωσης νερού διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που συνδέονται με την υπόγεια απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων μολυσμένης άλμης, όπως το παραγόμενο νερό από την εξόρυξη μη

συμβατικών υδρογονανθράκων ή οι άλμες από την αφαλάτωση υφάλμυρου νερού [96], [97].

2.2.1 Τεχνικές καθοδηγούμενες από πίεση

Η μικροδιήθηση (Microfiltration-MF), η υπερδιήθηση (Ultrafiltration-UF) και η νανοδιήθηση (Nanofiltration-NF) ουσιαστικά λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο, με την διαφοροποίηση τους να παρουσιάζεται στο μέγεθος των πόρων που χρησιμοποιούν σύμφωνα με το αποτέλεσμα που επιθυμεί η κάθε βιομηχανία. Οι τρεις αυτές διεργασίες είναι κατά κύριο λόγο διαδικασίες διαχωρισμού με μεμβράνες που βασίζεται στον αποκλεισμό μεγέθους και καθοδηγούνται, όπως αναφέρθηκε, με πίεση [98]–[100]. Η πίεση λειτουργίας, το μέγεθος και ο διαχωρισμός διαφορετικών ειδών αναλόγως του μοριακού τους βάρους κυμαίνεται ανάλογα την τεχνική που χρησιμοποιείται (Εικόνα 2.2-2 [Chiam 2011]) . Τα τυπικά απορριπτόμενα είδη περιλαμβάνουν βιομόρια, πρωτεΐνες και βακτήρια, πολυμερή και κολλοειδή σωματίδια, καθώς και γαλακτώματα και μικκύλια.

Micrometer (μm)	0.0001 μm	0.001 μm	0.01 μm	0.1 μm	1.0 μm	10 μm	100 μm	1000 μm
Molecular weight (Approx.)	<100	200	20,000	>500,000				
Membrane filtration		Reverse osmosis		Ultrafiltration			Conventional filtration	
		Nanofiltration			Microfiltration			
Typical size range of constituents	← Range of ions →		← High polymers →			← Range of particles →		
	← Dissolved organics →				← Colloids →			
	← Protein, bacteria →							

Εικόνα 2.2-2 Η επιλογή μιας διαδικασίας διήθησης εξαρτάται από τα μεγέθη ή τα μοριακά βάρη των συστατικών-στόχων. Οι διαχωρισμοί με μεμβράνες περιλαμβάνουν τη μικροδιήθηση, την υπερδιήθηση και τη νανοδιήθηση, ενώ η αντίστροφη όσμωση απομακρύνει τα αιωρούμενα στερεά που διαφεύγουν από τα συμβατικά φίλτρα [101].

Η μικροδιήθηση – MF είναι μία από τις παλαιότερες εμπορικές, καθοδηγούμενη από πίεση, εφαρμογές μεμβρανών [102] . Η MF είναι ικανή να απομακρύνει ύλη μεγέθους μικρομέτρων, όπως αιωρούμενα σωματίδια, παθογόνους μικροοργανισμούς, μεγάλα βακτήρια, πρωτεΐνες και κύτταρα ζύμης με βάση την αρχή του φυσικού διαχωρισμού. Η ικανότητα απόρριψης μιας σειράς ρύπων μεγάλης κλίμακας καθιστά την MF μια ευέλικτη διεργασία μεμβρανών [103] . Σε μια διεργασία μικροδιήθησης μια πορώδης

μεμβράνη χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό σωματιδίων με τυπικό μέγεθος μεταξύ 0,1 μm και 10 μm από ένα διάλυμα. Η μικροδιήθηση πραγματοποιείται συχνά σε λειτουργία διήθησης με ροή του καθαριζόμενου ρευστού παράλληλα στην μεμβράνη, και του καθαρού διηθήματος κάθετα προς αυτήν (crossflow-filtration), η οποία βελτιώνει την μεταφορά (back-transfer) των συγκρατούμενων σωματιδίων απομακρύνοντάς τα από την επιφάνεια της μεμβράνης προς τον όγκο του εναιωρήματος τροφοδοσίας (feed suspension), μέσω της διάτμησης ή υδροδυναμικής διάχυσης. Παρόλο που η μικροδιήθηση με ροή παράλληλα στην μεμβράνη βελτιώνει την απόδοση και χρησιμοποιείται με επιτυχία σε βιομηχανική κλίμακα, δεν αποτρέπει τη συσσώρευση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης ή κοντά σε αυτήν. Ως εκ τούτου, έχουν διερευνηθεί πολλά μέτρα για την περαιτέρω μείωση της πόλωσης συγκέντρωσης ή/και της συσσώρευσης σωματιδίων. Αυτό μπορεί να γίνει με επανασχεδιασμό των μονάδων μεμβράνης ή με την εισαγωγή εξωτερικής μηχανικής δράσης, π.χ. δονούμενες μεμβράνες ή παλλόμενη ροή του ρευστού [104]. Οι μεμβράνες MF έχουν διάμετρο πόρων της τάξης των 100-5000 nm. Τα σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 100nm διαχωρίζονται συνήθως από μια ανοικτή δομή μεμβράνης. Καθώς η υδροδυναμική αντίσταση είναι χαμηλή, οι μεμβράνες αυτές απαιτούν χαμηλές υδροστατικές πιέσεις (0.1 – 2.0 bar) [105] για υψηλή απόρριψη ρύπων και ροή διαλυτών [88]. Ωστόσο, το ευρύ φάσμα του μεγέθους των πόρων δίνει τη δυνατότητα στην MF να βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς, μεταξύ άλλων στα φαρμακευτικά προϊόντα [106], στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων [107], στην αφαλάτωση [108], στη βιοτεχνολογία [109] κ.α. Το νερό που έχει υποστεί προεπεξεργασία με τη διαδικασία μικροδιήθησης μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί άμεσα στις τριτογενείς διεργασίες καθαρισμού βαρέων μετάλλων, όπως προσρόφηση, ανταλλαγή ιόντων και διήθηση με μεμβράνες [110].

Τα βασικά λειτουργικά χαρακτηριστικά της MF ισχύουν και για τις UF και NF. Στην υπερδιήθηση όμως το εύρος της πίεσης που χρησιμοποιείται είναι συνήθως μεταξύ 0.1-5 bar με μεμβράνες μεγέθους πόρου 2-100 nm [105]. Λόγω της εφαρμοζόμενης πίεσης, ο διαλύτης εξαναγκάζεται να περάσει μέσα από τους πόρους. Ο διαλύτης μεταφέρει τα μόρια των διαλυμένων ουσιών προς τη μεμβράνη και σε ορισμένες περιπτώσεις μέσω της μεμβράνης. Συνήθως, επιτυγχάνεται ένας κορεσμός ροής στην UF, όπου η αύξηση της εφαρμοζόμενης πίεσης δεν αποδίδει αύξηση της ροής του καθαρού υγρού (permeate) μετά από ένα ορισμένο όριο.

Αντίστοιχα, στην νανοδιήθηση – NF το εύρος για την πίεση κυμαίνεται μεταξύ 3 - 20 bar χρησιμοποιώντας μεμβράνες με πόρο 0.5-2.0 nm [105]. Αποτελεί μια διεργασία μεμβρανών που βρίσκεται μεταξύ της υπερδιήθησης και της αντίστροφης όσμωσης όσον αφορά την ικανότητά της να απορρίπτει μοριακά ή ιοντικά είδη. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης, οργανικές μεμβράνες ή κεραμικές μπορεί να είναι είτε πυκνές είτε πορώδεις. Οι μεμβράνες νανοδιήθησης μπορεί να έχουν μεγαλύτερο ελεύθερο χώρο, μικρούς πόρους ή νανοκενά [100], [111], [112] διαθέσιμα για μεταφορά. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των μεμβρανών νανοδιήθησης είναι κυρίως ο συνδυασμός πολύ υψηλής απόρριψης για τα πολυσθενή ιόντα (>99%) με χαμηλή έως μέτρια απόρριψη για τα μονοσθενή ιόντα (~70%) και υψηλή απόρριψη (>90%) οργανικών ενώσεων. Ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή της μεμβράνης και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μεμβράνης και των μεταφερόμενων μορίων. Η αποτελεσματικότητα του διαχωρισμού διέπεται από το φαινόμενο του αποκλεισμού μεγέθους ή από τις ιδιότητες του διαλύματος και της διάχυσης των διαλυμένων μορίων. Στην περίπτωση φορτισμένων μορίων, το ηλεκτρικό πεδίο έχει καθοριστικό ρόλο στη μεταφορά. Τρεις παράμετροι είναι κρίσιμες για τη λειτουργία μιας μονάδας νανοδιήθησης: διαπερατότητα ή ροή διαλύτη μέσω της μεμβράνης, απόρριψη διαλυμένων ουσιών και απόδοση ή ανάκτηση [100].

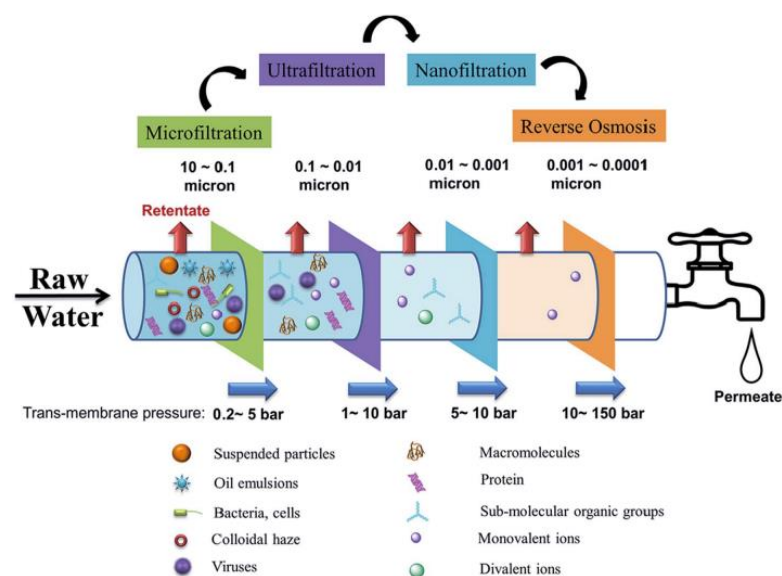
Τέλος, η αντίστροφη όσμωση RO είναι μια φυσική διαδικασία που χρησιμοποιεί το φαινόμενο της όσμωσης, δηλαδή τη διαφορά οσμωτικής πίεσης μεταξύ του αλμυρού νερού και του καθαρού νερού για την απομάκρυνση των αλάτων από το νερό [113]. Μια μονάδα αφαλάτωσης RO αποτελείται από τέσσερις κύριες διεργασίες: προεπεξεργασία νερού τροφοδοσίας, συμπίεση με αντλίες υψηλής πίεσης, διαχωρισμός μέσω μεμβράνης και μετ' επεξεργασία του καθαρισμένου διαλύματος [114]. Η προεπεξεργασία παίζει κρίσιμο ρόλο, καθώς καθιστά το νερό τροφοδοσίας συμβατό με τη μεμβράνη της RO. Κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας, το νερό τροφοδοσίας υφίσταται επεξεργασία με διαλογή, διήθηση, χλωρίωση, ρύθμιση του pH, μικροδιήθηση και υπερδιήθηση, καθώς και με προσθήκη χημικών ουσιών για τον έλεγχο της ρύπανσης και των αλάτων. Το πρώτο αυτό βήμα χρησιμοποιείται για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης και της διάρκειας λειτουργίας του συστήματος με τη βελτιστοποίηση της ροής του προϊόντος, της απόρριψης αλάτων, της ανάκτησης και του συνολικού κόστους λειτουργίας [115]. Οι αντλίες υψηλής πίεσης στη συνέχεια

παρέχουν την πίεση που απαιτείται για την άντληση του προεπεξεργασμένου νερού και την υπερνίκηση της οσμωτικής πίεσης, ώστε το νερό να μπορεί να περάσει από τη μεμβράνη. Η απαιτούμενη πίεση για τη διεργασία RO εξαρτάται από τον τύπο του νερού τροφοδοσίας που πρόκειται να υποστεί επεξεργασία, για παράδειγμα, η πίεση που απαιτείται για υφάλμυρο νερό κυμαίνεται από 15-25 bar και για θαλασσινό νερό κυμαίνεται από 50-80 bar. Η ημιπερατή μεμβράνη πρέπει να αντέχει την πτώση πίεσης που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Ο διαχωρισμός μέσω μεμβράνης αποτελεί το τρίτο και πιο θεμελιώδες μέρος του διαχωρισμού με βάση την RO. Αυτό είναι η διαδικασία διήθησης που πραγματοποιείται από μια ημιπερατή μεμβράνη η οποία επιτρέπει τη διέλευση καθαρού νερού, ενώ απορρίπτει τα άλατα, τα ιόντα και τα οργανικά μόρια του νερού τροφοδοσίας. Το μέγεθος του πόρου για αυτές τις μεμβράνες συνήθως είναι μικρότερο από 0.5 nm [105]. Οι μονάδες μεμβρανών RO που χρησιμοποιούνται για εφαρμογές σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας και οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες διαμορφώσεις είναι με σπειροειδή περιέλιξη (spiral wound module) και η μονάδα κοίλων ινών (hollow fiber module). Τέλος, στο στάδιο της μετ' επεξεργασίας, το καθαρισμένο υγρό (permeate) από τη μονάδα RO σταθεροποιείται και προετοιμάζεται για διανομή, ενώ η επεξεργασία εξαρτάται από την εφαρμογή του υγρού του προϊόντος. Η μεμβράνη απομακρύνει τα περισσότερα διαλυμένα στερεά από το διάλυμα τροφοδοσίας- ωστόσο, ένα μικρό ποσοστό αλάτων μπορεί να περάσει από τη μεμβράνη και να παραμείνει στο διαπερατό νερό. Εξαιτίας αυτού, απαιτείται μεταγενέστερη επεξεργασία για την επεξεργασία των υπόλοιπων ακαθαρσιών πριν από την παράδοση του προϊόντος στο σύστημα διανομής. Η διαδικασία μετ' επεξεργασίας περιλαμβάνει ρύθμιση του pH, απαέρωση του διοξειδίου του άνθρακα, προσθήκη ασβέστη και απολύμανση με υποχλωριώδες νάτριο και επαναμεταλλοποίηση [90].

Με βάση την ποιότητα της επεξεργασμένης εισροής, οι διεργασίες RO μπορούν να ομαδοποιηθούν σε μονάδες RO υφάλμυρου νερού (BWRO – Brackish Water RO) όπου η αλατότητα κυμαίνεται μεταξύ 500 mg/L και 10.000 mg/L και σε μονάδες RO θαλασσινού νερού (SWRO – Salt Water RO) όπου η αλατότητα είναι περίπου 30.000 mg/L. Οι μονάδες BWRO διακρίνονται περαιτέρω σε μονάδες χαμηλής αλατότητας που επεξεργάζονται νερό τροφοδοσίας με αλατότητα μεταξύ 500 και 2500 mg/L και σε μονάδες BWRO υψηλής αλατότητας που επεξεργάζονται νερό με αλατότητα μεταξύ 2500 και 10.000 mg/L. Επί του παρόντος, περίπου το 50% του αφαλατωμένου

νερού που διατίθεται παγκοσμίως παράγεται με τη χρήση RO [116]. Η απόδοση της RO εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των λειτουργικών παραμέτρων, της χρησιμοποιούμενης μεμβράνης και των χαρακτηριστικών του νερού τροφοδοσίας.

Η RO είναι σήμερα η πιο αξιόπιστη και σύγχρονη τεχνική για την αφαλάτωση θαλασσινού και υφάλμυρου νερού και έχει χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική πηγή για την παραγωγή καθαρού νερού προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το κόστος που σχετίζεται με την αφαλάτωση [117]–[119]. Η χρήση της RO για αφαλάτωση έχει αυξηθεί σημαντικά από τη δεκαετία του 1950 [120] σε σημείο που επί του παρόντος, αντιπροσωπεύει πάνω από το 60% της παγκόσμιας δυναμικότητας αφαλάτωσης [121]. Τα μειονεκτήματα της RO προκύπτουν από την ανάγκη για αρκετά υψηλότερες πιέσεις συγκριτικά με άλλες τεχνικές του κλάδου αλλά και στον αναπόφευκτο περιβαλλοντικό κίνδυνο που παρουσιάζουν τα τελικά υπερ-αλατισμένα διαλύματα τροφοδοσίας μετά τον καθαρισμό καθώς δεν υπάρχει κάποιος τρόπος απόρριψής τους ο οποίος να είναι φιλικός προς το περιβάλλον. Σε αυτά τα μειονεκτήματα εστιάζεται η έρευνα για εναλλακτικές τεχνικές καθαρισμού όπως η απόσταξη μέσω μεμβράνης (Membrane Distillation - MD).



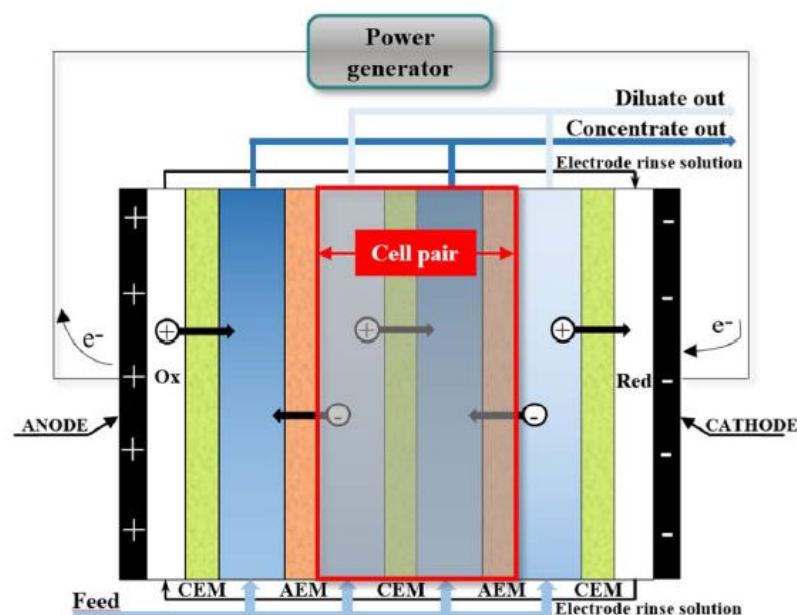
Εικόνα 2.2-3 Σχηματική αναπαράσταση ειδών διαχωρισμού ανάλογα την τεχνική διήθησης με μεμβράνες που χρησιμοποιείται [122]

2.2.2 Τεχνικές μη-καθοδηγούμενες από πίεση

Μία από τις παλαιότερες και πιο γνωστές μη-καθοδηγούμενες από πίεση τεχνικές διαχωρισμού είναι η ηλεκτροδιάλυση (Electrodialysis - ED). Η ED προτάθηκε για

πρώτη φορά το 1890 από τους Maigrot και Sabates [123]. Ωστόσο, δεν χρησιμοποιήσαν ποτέ τον όρο ηλεκτροδιάλυση, ο οποίος μπορεί να βρεθεί επίσημα για πρώτη φορά σε μια πατέντα του 1900 [124] και γενικά υποστηρίζεται ότι η τεχνική δεν κατανοήθηκε θεωρητικά στην πραγματικότητα μέχρι το 1911 [124], [125] όταν ο Donnay παρουσίασε την αρχή αποκλεισμού του, η οποία επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τον Teorell λίγα χρόνια αργότερα [126]. Σύμφωνα με την αρχή αυτή, είναι δυνατή η κατασκευή μεμβρανών επιλεκτικών προς τα κατιόντα χρησιμοποιώντας σταθερά αρνητικά φορτία και μεμβρανών επιλεκτικών προς τα ανιόντα χρησιμοποιώντας σταθερά θετικά φορτία. Το 1974, η ED παρουσίασε μεγάλη τεχνολογική επανάσταση με την ανάπτυξη της έννοιας της αντίστροφης ηλεκτροδιάλυσης (EDR) [124], [127]. Αυτή η νέα λειτουργική στρατηγική επέτρεψε στην ED να λειτουργεί με περιοδική αντίστροφη του ρεύματος, προσφέροντας το κύριο πλεονέκτημα του ελέγχου της ρύπανσης των μεμβρανών και δημιουργώντας μια επανάσταση στην εφαρμογή της ED σε μεγαλύτερη βιομηχανική κλίμακα.

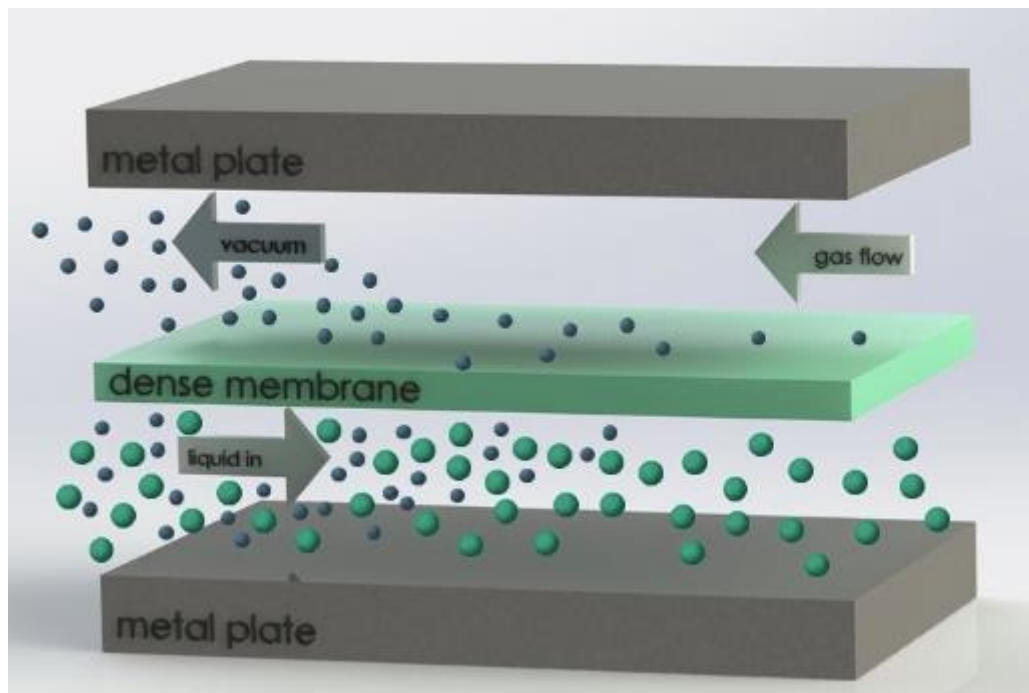
Η ηλεκτροδιάλυση - ED είναι μια ηλεκτρικά καθοδηγούμενη διεργασία. Μια μονάδα ED αποτελείται συνήθως από μια σειρά μεμβρανών ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων (AEMs, CEMs), οι οποίες διαδέχονται εναλλασσόμενα διαμερίσματα συμπυκνωμένου και αραιού διαλύματος και καταλήγουν και στις δύο πλευρές σε ένα διαμέρισμα ηλεκτροδίων (Εικόνα 2.2-4).



Εικόνα 2.2-4. Σχηματική διάταξη ηλεκτροδιάλυσης [126]

Όταν τα ηλεκτρόδια φορτίζονται ηλεκτρικά (συνδέοντάς τα με μια πηγή ενέργειας), ηλεκτρικό ρεύμα διαρρέει τη συστοιχία ED. Κατά συνέπεια, οι ηλεκτρικά φορτισμένες διαλυμένες ουσίες αναγκάζονται να κινηθούν σύμφωνα με το ηλεκτρικό πεδίο. Πιο συγκεκριμένα, τα ανιόντα μεταναστεύουν προς την άνοδο (θετικά φορτισμένα) και τα κατιόντα προς την κάθοδο (αρνητικά φορτισμένα). Η παρουσία των IEM, ως ιδανικά επιλεκτικών φραγμών για τα ιόντα, εξασφαλίζει ότι τα ανιόντα κινούνται ελεύθερα μέσω του πλησιέστερου AEM και εμποδίζονται από το πλησιέστερο CEM. Αντίστροφα, τα κατιόντα κινούνται μέσω των CEM και εμποδίζονται από τα AEM, γεγονός που οδηγεί στην εξάντληση της περιεκτικότητας σε άλατα στα αραιά διαμερίσματα και στον εμπλουτισμό του συμπυκνωμένου. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα της ED, δηλαδή το ζεύγος κυττάρων (cell pair) , αποτελείται από ένα AEM, ένα CEM, ένα κανάλι αραιού και ένα κανάλι συμπυκνώματος. Μια συστοιχία ED περιέχει μερικά ζεύγη κυττάρων (σε μονάδες εργαστηριακής κλίμακας) έως μερικές εκατοντάδες ζεύγη κυττάρων (γύρω στα 500 ζεύγη ή και περισσότερα σε βιομηχανικές μονάδες) και τα δύο ηλεκτρικά διαμερίσματα, τα οποία επιτρέπουν τη μετατροπή του ρεύματος των ιόντων σε ρεύμα ηλεκτρονίων που ρέει μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος [126]. Η ενεργός επιφάνεια μιας μεμονωμένης μεμβράνης κυμαίνεται από $\sim 0,01\text{m}^2$ έως $\sim 0,06\text{m}^2$ για μονάδες εργαστηριακής κλίμακας [128]–[130], ενώ φθάνει σε τιμές γύρω στο 1m^2 για μεγάλες μονάδες βιομηχανικής κλίμακας [131]. Η διεργασία της ED μπορεί να βελτιωθεί και να συνδυαστεί με άλλες διεργασίες [132]. Λόγω της εγγενούς υψηλής ανάκτησης νερού και της χαμηλής χρήσης χημικών ουσιών, η ED χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανική επεξεργασία νερού βαρέων μετάλλων [133]. Σήμερα η ερευνητική εστίαση στην ED είναι προς την κατεύθυνση της κατασκευής νέων τύπων IEM με χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση, βελτιωμένη διαπερατότητα και υψηλότερη εκλεκτικότητα για συγκεκριμένα ιόντα, και αυτά, σε συνδυασμό με υψηλότερη χημική, μηχανική και θερμική σταθερότητα, μπορούν να οδηγήσουν σε χαμηλότερο κόστος της διεργασίας [110] . Ωστόσο, η ED δεν είναι τόσο ανταγωνιστική από οικονομικής άποψη (από βιομηχανικής άποψης) ακόμα όσο άλλοι διαχωρισμοί με μεμβράνες, όπως η αντίστροφη όσμωση (RO), η υπερδιήθηση (UF) και η μικροδιήθηση (MF). Οι κύριοι λόγοι είναι το υψηλό κόστος των ηλεκτροδίων και των μεμβρανών ανταλλαγής ιόντων (ιδίως των διπολικών μεμβρανών) και ο σχετικά μικρός χρόνος ζωής των μεμβρανών όταν λειτουργούν σε ηλεκτρικό πεδίο υψηλής πυκνότητας [134] .

Η ατμοποίηση (Permporation – PV) είναι μια στρατηγική διαχωρισμού με μεμβράνες για μίγματα υγρών στην οποία η τροφοδοσία εξατμίζεται μερικώς μέσω μιας μεμβράνης, με αποτέλεσμα τη συλλογή των διαπερατών συστατικών σε μορφή ατμού [81]. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας ένα υγρό ρεύμα που περιέχει δύο ή περισσότερα αναμίξιμα είδη τοποθετείται σε επαφή με τη μία πλευρά μιας μεμβράνης μη πορώδους πολυμερούς ή ζεόλιθου [135] , ενώ μια αντλία κενού ή ένας αδρανής καθαρισμός χρησιμοποιείται συνήθως στην πλευρά του διαπερατού διαλύματος ως κινητήρια δύναμη [136] [87]. Η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά μέσω της μεμβράνης ατμοποίησης δίνεται από τη διαφορά χημικού δυναμικού των ειδών μεταξύ του ρευστού τροφοδοσίας και των ατμών του διαπερατού υγρού. Τα συστατικά προσροφώνται και διαχέονται, διαπερνώντας τη μεμβράνη, και μετά την εκρόφηση μεταπίπτουν στην αέρια φάση [137].



Εικόνα 2.2-5. Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ατμοποίησης - PV

Ο μηχανισμός μεταφοράς μέσω της μεμβράνης που προτάθηκε από τους Binning et al. [138] υποστηρίζει ότι η μεταφορά των διαπερατών συστατικών πραγματοποιείται σε τρία διαδοχικά στάδια: 1) επιλεκτική προσρόφηση των συστατικών τροφοδοσίας στο επιφανειακό στρώμα της μεμβράνης 2) διάχυση των διαλυμένων ειδών μέσω ενός διογκωμένου φιλμ, κατά μήκος της μήτρας της μεμβράνης και 3) εκρόφηση των συστατικών στην πλευρά του διαπερατού. Σε αυτή την περίπτωση, το πολυμερές υλικό της μεμβράνης επηρεάζει καθοριστικά την εκλεκτικότητα λόγω της συγγενείας

του με το συστατικό ενδιαφέροντος. Έτσι, παρατηρούνται διαφορετικοί ρυθμοί διάχυσης μέσω της μεμβράνης και ακόμη και ένα συστατικό με χαμηλή συγκέντρωση στην τροφοδοσία μπορεί να είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένο στο διαπερατό διάλυμα. Επομένως, τόσο η εκλεκτικότητα όσο και η ροή του διαπερατού ελέγχονται ουσιαστικά από τη μεμβράνη [139].

Σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες διαχωρισμού, η PV κληρονομεί τα πλεονεκτήματα των τεχνολογιών διαχωρισμού με βάση τις μεμβράνες όπως το μικρό αποτύπωμα, την απλότητα και την ευελιξία [140], [141]. Επιπλέον, θεωρείται ότι καταναλώνει λιγότερη ενέργεια, καθώς για τον διαχωρισμό απαιτείται μόνο η λανθάνουσα θερμότητα της εξάτμισης [136], [140], [141].

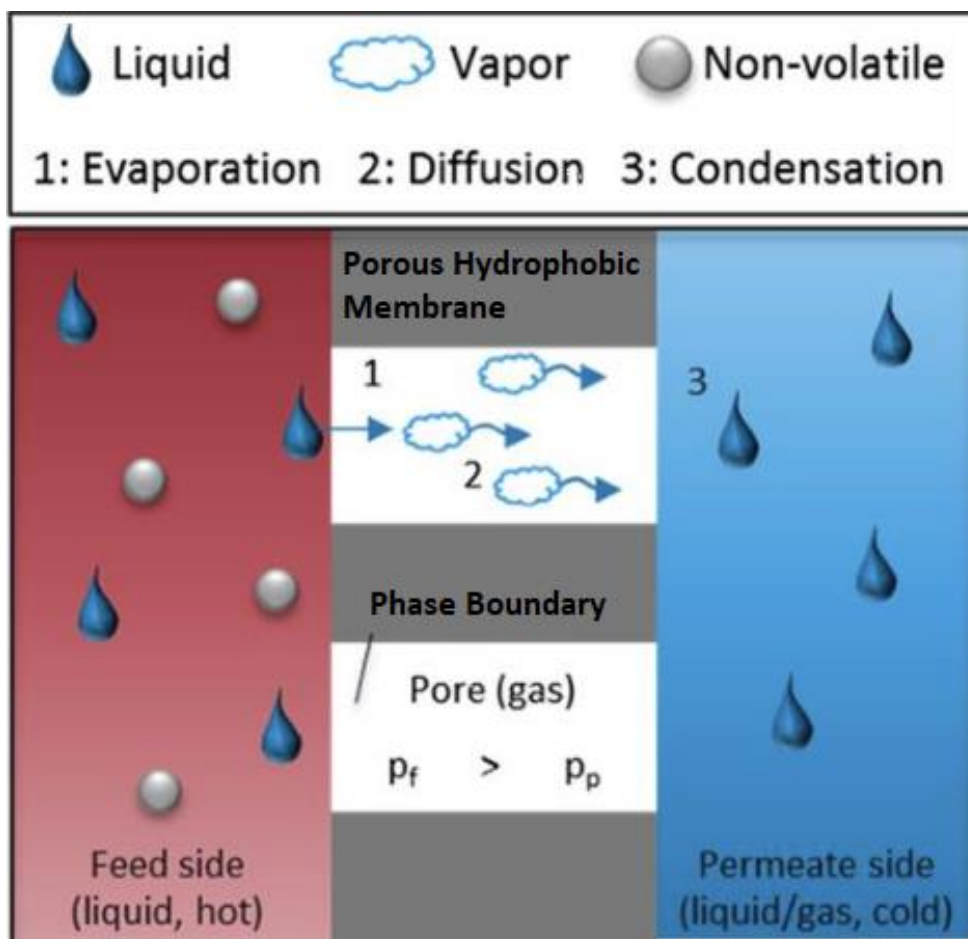
Μέχρι σήμερα, η PV έχει βρει βιώσιμες εφαρμογές [142] στους ακόλουθους τρεις τομείς: (i) αφυδάτωση οργανικών διαλυτών (ii) απομάκρυνση αραιών οργανικών ενώσεων από υδατικά ρεύματα (iii) διαχωρισμός οργανικών-οργανικών μειγμάτων [135] ενώ πιο συγκεκριμένα τις τελευταίες δύο δεκαετίες, έχει βρει ποικίλες σημαντικές εφαρμογές στο διαχωρισμό υγρών υδρογονανθράκων, στην απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων από το νερό, στην απομάκρυνση του νερού από τη γλυκερίνη και στην αφυδάτωση για την εντατικοποίηση της αντίδρασης εστεροποίησης [81].

2.3 Διαχωρισμός με απόσταξη μέσω μεμβράνης (MD)

Η τεχνική της απόσταξης μέσω μεμβράνης (Membrane Distillation - MD) συμπεριλαμβάνεται επίσης στην περίπτωση των μη-καθοδηγούμενων από πίεση διεργασιών και για την ακρίβεια είναι παρόμοια με τη διαδικασία ατμοποίησης (PV) που αναφέρθηκε. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δύο διαδικασιών είναι ο ρόλος της μεμβράνης που χρησιμοποιείται καθώς η υδρόφοβη μικροπορώδης μεμβράνη στην περίπτωση της MD δρα μόνο ως στήριγμα στη διεπιφάνεια υγρού-ατμού και δεν διακρίνει χημικά τα συστατικά του διαλύματος όπως γίνεται στην PV [139].

Η απόσταξη μέσω μεμβράνης (MD) αποτελεί μια θερμικά καθοδηγούμενη και μη-ισοθερμική διαδικασία διαχωρισμού που χρησιμοποιεί μια υδρόφοβη πορώδη μεμβράνη από την οποία μόνο μόρια ατμού μπορούν να περάσουν από ένα θερμό ρεύμα (feed) στη μία πλευρά σε ένα ψυχρό ρεύμα (permeate) στην άλλη [78], [143], [144]. Ως εκ τούτου, δεν λαμβάνει χώρα διαφορά εφαρμοζόμενης πίεσης, γεγονός που οδηγεί στην παγκόσμια διερεύνηση της τεχνικής MD ως εναλλακτική σε

συμβατικές μεθόδους (Αντίστροφη Όσμωση - RO , Απόσταξη, κ.α) λόγω του χαμηλού κόστους και της ενεργειακής απόδοσής της [88]. Έτσι, δεδομένου ότι χρησιμοποιεί χαμηλές θερμοκρασίες, έχει τη δυνατότητα να λειτουργήσει και με ηλιακή ενέργεια καθιστώντας τη μια προσιτή τεχνολογία αφαλάτωσης ή διαχωρισμού[143], [145]. Με την σταθερή αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού αυξάνεται και η ζήτηση παροχής καθαρού νερού καθιστώντας της διαδικασίες διαχωρισμού μέσω μεμβράνης ζωτικής σημασίας για τις διαδικασίες αφαλάτωσης. Συγκριτικά με άλλες μεθόδους βασισμένες σε μεμβράνες, η MD μπορεί να αποδώσει 100% (θεωρητική) απόρριψη ανόργανων ιόντων, μακρομορίων και άλλων μη πτητικών ενώσεων [143].



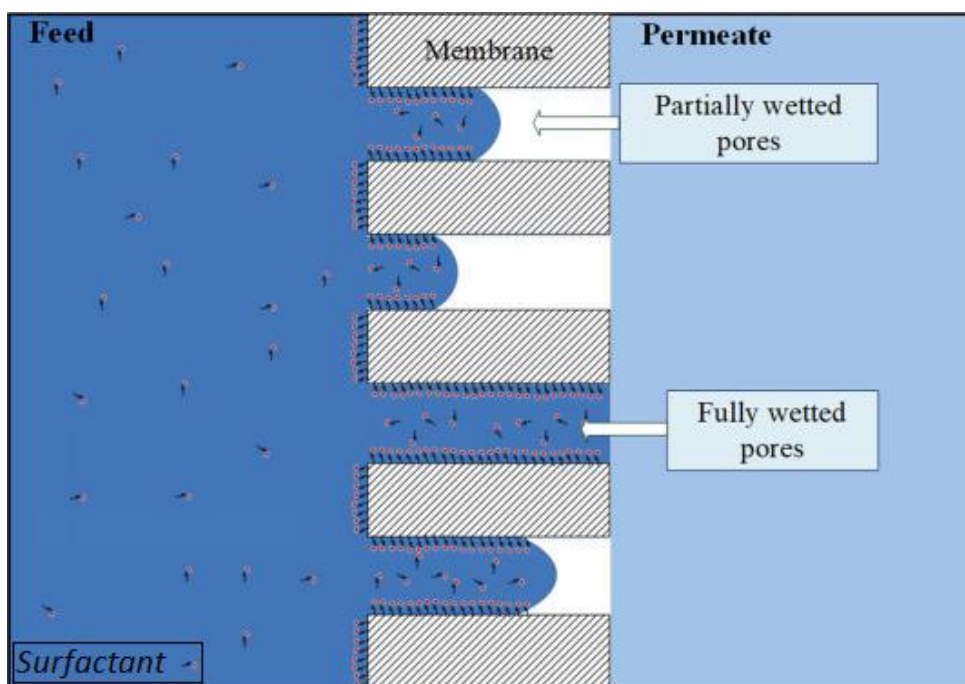
Εικόνα 2.3-1. Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας απόσταξης μέσω μεμβράνης (MD)

2.3.1 Προκλήσεις απόσταξης μέσω μεμβράνης

Παρά τα πολλά πλεονεκτήματα και τις πιθανές πρωτοποριακές διεργασίες που μπορεί να προσφέρει η απόσταξη μεμβράνης σε διαχωρισμό υγρών και αφαλάτωση [121], [146] , βιομηχανία τροφίμων και χημική βιομηχανία [147], υπάρχουν ακόμα

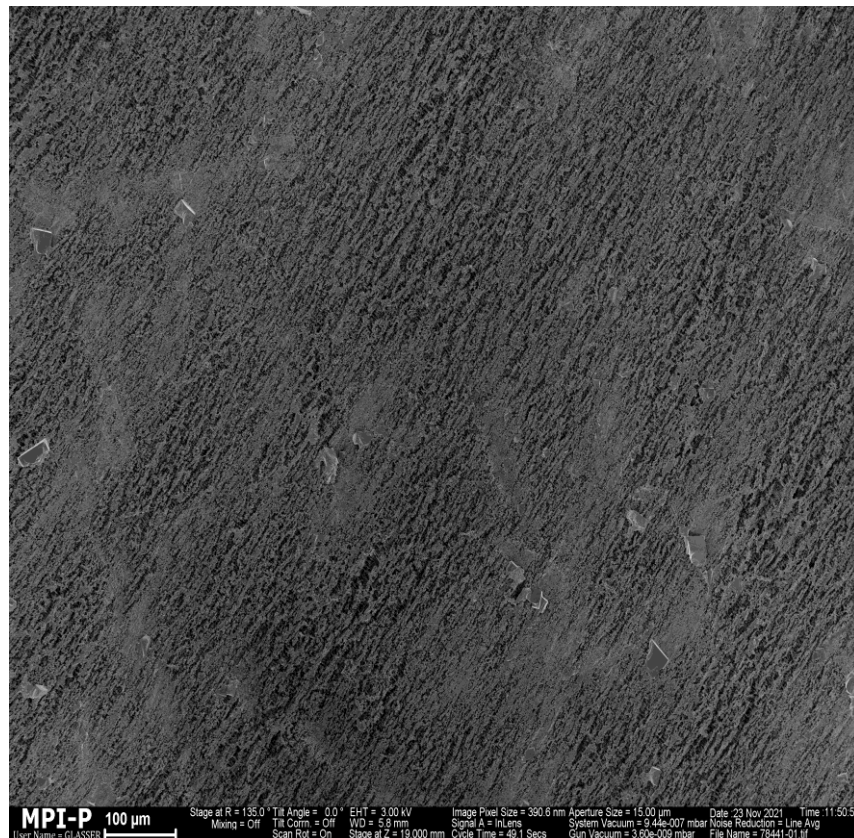
ορισμένες προκλήσεις που πρέπει να διευθετηθούν προτού η MD να γίνει μια βιώσιμη παγκόσμια βιομηχανική μέθοδος για την επεξεργασία νερού. Αυτές είναι κατά κύριο λόγο οι: i) Διαβροχή (Wetting) , ii) Επικάθιση αλάτων (Scaling) και iii) Ρύπανση (Fouling).

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίζει η MD είναι η διαβροχή των μεμβρανών. Υπάρχουν τέσσερα βασικά στάδια του φαινομένου αυτού, α) μη διαβροχή , β) επιφανειακή διαβροχή (όπου η διείσδυση υγρού συγκρατείται στις επιφάνειες και δεν περνά μέσα στη μεμβράνη, διατηρώντας ένα διάκενο ατμών), γ) μερική διαβροχή (το υγρό έχει διαπεράσει μερικούς από τους πόρους της μεμβράνης) και δ) πλήρης διαβροχή (το υγρό έχει περάσει τους περισσότερους πόρους και μπορεί να ρέει κανονικά μέσω αυτών) [148], [149]. Για να διατηρηθεί η μεμβράνη σε κατάσταση μη διαβροχής ή και επιφανειακής διαβροχής για μεγάλα χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια διαδικασιών αφαλάτωσης ή διαχωρισμού διαλυμάτων, και επομένως να αποδίδει τα βέλτιστα αποτελέσματα, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να εμποδίζουν ενεργά τη διέλευση μάζας υγρού μέσω των πόρων τους και τη τριχοειδή μορφή συμπύκνωσης του μέσα τους. Έτσι, στις πιο πρόσφατες έρευνες, υπερυδρόφοβες μεμβράνες με επαρκή πίεση υγρού εισόδου (Liquid Entry Pressure – LEP) έχουν προσελκύσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για την αντιμετώπιση της διαβροχής [143], [150]–[152].



Εικόνα 2.3-2. Απεικόνιση διαφορετικών σταδίων διαβροχής

Η επικάλυψη αλάτων (scaling) είναι εξαιρετικά σημαντική στη MD, καθώς οι πιο ευκαιριακές εφαρμογές της είναι για την επεξεργασία υπεραλατισμένων βιομηχανικών λυμάτων όπου η αντίστροφη όσμωση (RO) δεν είναι εφικτή [121]. Ανάλογα με τις μεθόδους επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται, τα υπεραλατισμένα λύματα συχνά περιέχουν ιόντα που σχηματίζουν διάσπαρτες διαλυτές ενώσεις (θειικά, ανθρακικά και πυριτικά άλατα). Κατά τη διάρκεια της MD, αυτές οι ενώσεις συγκεντρώνονται καθώς το νερό εξατμίζεται, γεγονός που τελικά οδηγεί στην ανάπτυξη ενός κατακρημνισμένου στρώματος αλάτων στην επιφάνεια της μεμβράνης, φαινόμενο επίσης γνωστό ως επικάλυψη αλάτων (Mineral scaling) [153] (Εικόνα 2.3-3). Η συσσώρευση αυτή μπορεί να συμβεί μέσω της εναπόθεσης των ιζημάτων που σχηματίζονται στο διάλυμα ή της άμεσης πυρήνωσης και ανάπτυξης των ιζημάτων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Σε κάθε περίπτωση, η επικάλυψη μειώνει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας ή οδηγεί σε αποτυχία αυτής και πρέπει να αντιμετωπιστεί κατάλληλα για να μεγιστοποιηθεί η δυνατότητα εφαρμογής MD για την αντιμετώπιση ευρύτερων προκλήσεων επεξεργασίας νερού [150], [154].

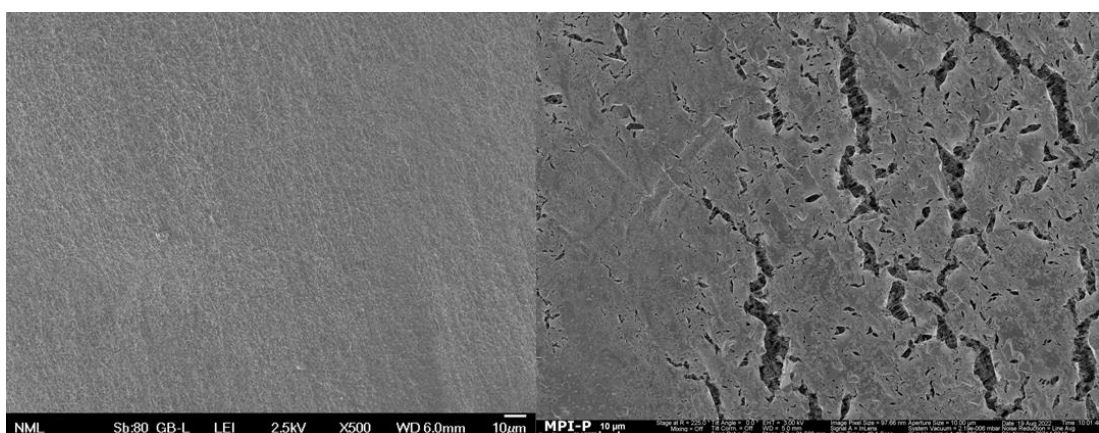
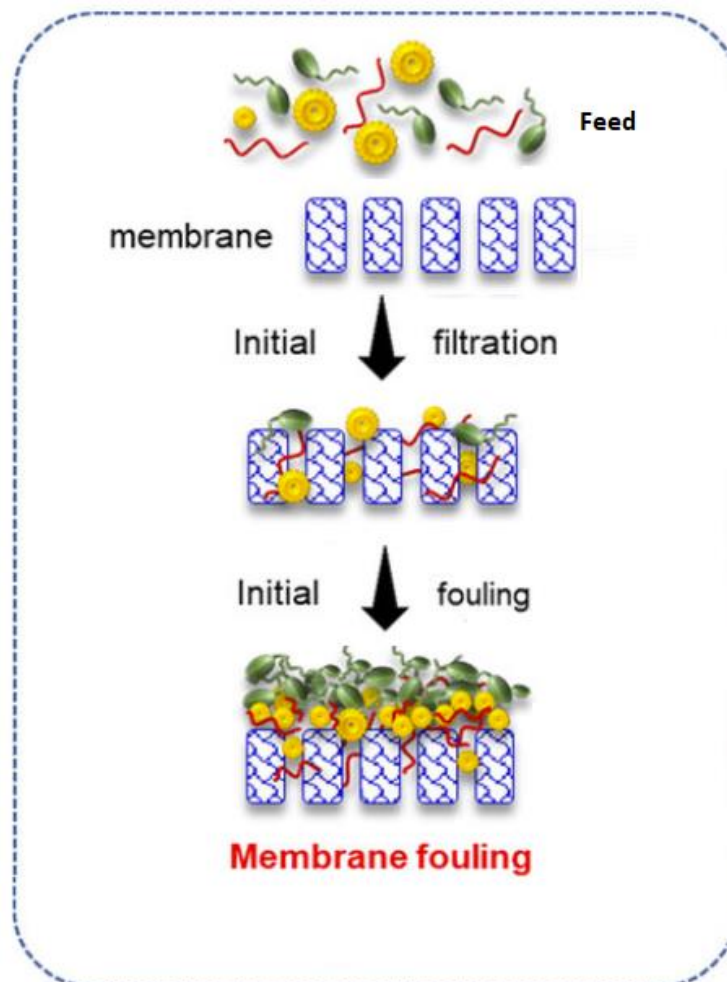


Εικόνα 2.3-3. Παράδειγμα μεμβράνης που έχει υποστεί επικάλυψη αλάτων (κρύσταλλοι αλατιού) (scaling [25])

Τέλος, η ρύπανση είναι ένα κοινό πρόβλημα σε όλες τις διεργασίες μεμβράνης και αποτελεί έναν όρο «ομπρέλα» που μπορεί να περιλαμβάνει οργανική ρύπανση, ανόργανη ρύπανση και βιολογική ρύπανση. Στις διεργασίες MD, η συσσώρευση αλάτων έχει αναφερθεί ως ανόργανη ρύπανση σε ορισμένες περιπτώσεις. Ωστόσο, η ανόργανη ρύπανση σε άλλες διεργασίες μεμβράνης συχνά περιλαμβάνει μόνο ανόργανα σωματίδια που υπάρχουν αρχικά στο νερό τροφοδοσίας (feed), εξαιρουμένης της συμπύκνωσης. Αυτός ο τύπος ανόργανης ρύπανσης (μερικές φορές αναφέρεται ως κολλοειδής ρύπανση) δεν αποτελεί σημαντική ανησυχία στην MD, καθώς τα ανόργανα σωματίδια μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν χρησιμοποιώντας απλές προεπεξεργασίες. Ως εκ τούτου, η οργανική και βιολογική ρύπανση θα συζητηθεί κυρίως σε αυτό το τμήμα. Σε γενικές γραμμές, η ρύπανση είναι μια αστοχία κοινή στην απόσταξη μεμβράνης και στις εφαρμογές της, όπου τα σωματίδια στο διάλυμα τροφοδοσίας συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης και μπλοκάρουν τους πόρους της (π.χ. πρωτεΐνες), μειώνοντας τη ροή διαπερατότητας και εγκυμονεί τον κίνδυνο διαβροχής των πόρων [150].

Από λειτουργικής απόψεως, η χαμηλή πίεση λειτουργίας στην MD μειώνει την τάση σχηματισμού ενός πυκνού, συμπαγούς, μη αναστρέψιμου στρώματος ρύπων σε σύγκριση με τις διεργασίες μεμβρανών που βασίζονται στην πίεση, όπως η RO, η MF ή η NF [155], [156]. Από την άποψη του υλικού, ωστόσο, οι μεμβράνες στην MD είναι εγγενώς επιρρεπείς σε οργανική ρύπανση λόγω της υδρόφοβης αλληλεπίδρασης μεγάλης εμβέλειας μεταξύ της υδρόφοβης μεμβράνης και πολλών κοινών υδρόφοβων οργανικών ρύπων [150], [157]. Η πιο κοινή μέθοδος για την ανίχνευση της ρύπανσης της μεμβράνης είναι η παρακολούθηση της ροής των υδρατμών η οποία μειώνεται καθώς η μεμβράνη ρυπαίνεται. Αρκετές μελέτες έχουν επίσης χρησιμοποιήσει τη φασματοσκοπία ηλεκτροαντίδρασης (electrical impedance spectroscopy) για την επιτόπια ανίχνευση της οργανικής ρύπανσης [158]–[161]. Εν συντομία, ο μηχανισμός λειτουργίας είναι ότι το στρώμα ρύπανσης προσθέτει ηλεκτρική αντίσταση στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτή η νέα τεχνική ανίχνευσης επιτρέπει τη διαλεύκανση των μηχανισμών και των χρονικών σταδίων της οργανικής ρύπανσης, η οποία με τη σειρά της επιτρέπει την έγκαιρη ανίχνευσή της, την αποδοτικότερη λειτουργία και τον αποτελεσματικότερο μετριάσμό αυτής στην πράξη. Οι οργανικοί ρύποι που σχετίζονται με την MD περιλαμβάνουν πρωτεΐνες, οργανικά οξέα και, σε ορισμένες περιπτώσεις, γαλακτωματοποιημένα σταγονίδια πετρελαίου. Η ρύπανση

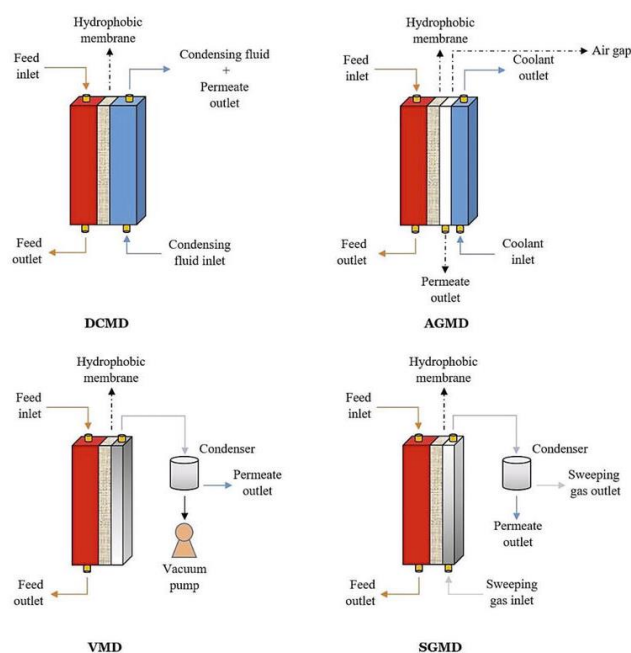
από πετρέλαιο είναι αρκετά σχετική με την MD, καθώς έχει διερευνηθεί ενεργά για την επεξεργασία υδατικών λυμάτων με πετρέλαιο και φυσικό αέριο [162]–[164]. Η βιολογική ρύπανση προκαλείται από την ανάπτυξη βακτηρίων, μυκήτων και φυκών, ιδίως με το σχηματισμό βιοφίλμ (Εικόνα 2.3-4).



Εικόνα 2.3-4. Σχηματική απεικόνιση ρύπανσης (πάνω) και εικόνες SEM μεμβράνης πριν (αριστερά) και αφού (δεξιά) υποστεί βιολογική ρύπανση (πρωτεΐνη BSA) [25]

2.3.2 Διατάξεις απόσταξης μέσω μεμβράνης

Υπάρχουν τέσσερις κύριες διατάξεις MD οι οποίες είναι η απόσταξη μεμβράνης άμεσης επαφής (DCMD – Direct Contact MD), με διάκενο (AGMD – Air Gap MD), με κενό αέρος (VMD – Vacuum MD) και με ροή αερίου στο διάκενο (SGMD – Sweeping Gas MD) [139] (Εικόνα 2.3-5). Στην άμεση επαφή τα δύο υδατικά διαλύματα (τροφοδοσίας-feed και διαπερατού-permeate) βρίσκονται όπως υποδηλώνει το όνομα σε επαφή με την πορώδη μεμβράνη, που τα χωρίζει, σε κάθε πλευρά. Η εξάτμιση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της μεμβράνης στη μεριά της τροφοδοσίας ενώ λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας της ροής στην αντίθετη μεριά συμβαίνει η συμπύκνωση που οδηγεί στην αύξηση της ροής διαπερατότητας. Οι θερμοκρασίες τροφοδοσίας κυμαίνονται συνήθως από 60 έως 80 °C, αλλά η MD μπορεί επίσης να λειτουργήσει ακόμα και με 40 °C εάν η διαφορά θερμοκρασίας είναι επαρκής. Ως αποτέλεσμα, η ηλιακή και γεωθερμική ενέργεια μπορούν να ενσωματωθούν σε διαδικασίες MD με τι αναγκαίες τροποποιήσεις [25]. Η διαμόρφωση MD άμεσης επαφής είναι η πιο μελετημένη σε εργαστηριακή κλίμακα λόγω της απλότητας στο σχεδιασμό και των υψηλών ροών που παρέχει, ενώ οι άλλες διαμορφώσεις παρουσιάζουν πλεονεκτήματα στην ενεργειακή απόδοση (AGMD) [165], αμελητέα αγωγή απώλεια θερμότητας (VMD) [166] ή μείωση της μεταφοράς θερμότητας μέσω αγωγιμότητας και μειωμένη αντίσταση στη μεταφορά μάζας (SGMD) [167].



Εικόνα 2.3-5. Βασικές διατάξεις απόσταξης μέσω μεμβράνης [168]

2.3.3 Θεωρητικές αρχές και μεγέθη της MD

Σε αυτό το υποκεφάλαιο θα αναφερθούν οι βασικοί τύποι, τα μεγέθη και η θεωρία των απαραίτητων αρχών που συμπεριλαμβάνονται σε μια διαδικασία απόσταξης μέσω μεμβράνης.

Η μεταφορά μάζας στην MD πραγματοποιείται με διάδοση θερμότητας και διάχυση των ατμών μέσω της μικροπορώδους μεμβράνης [169]. Ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας στους πόρους της μεμβράνης καθοδηγείται από τρεις βασικές διεργασίες. Αυτές είναι η διάχυση Knudsen (K), η ροή Poiseuille (P) και η μοριακή διάχυση (M) ή ένας συνδυασμός μεταξύ τους γνωστός ως μηχανισμός μετάβασης (transition mechanism). Η γενική έκφραση για τη μεταφορά μάζας στην MD είναι [170],

$$J_w \propto \Delta P_m \quad (2.1)$$

$$J_w = C_w \cdot \Delta P_m \quad (2.2)$$

όπου C_w είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας (δηλ. διαπερατότητα μεμβράνης) και $\Delta P_m = P_{mf} - P_{mp}$ είναι η διαφορά πίεσης ατμών στη μεμβράνη (που αποτελεί την κινητήρια δύναμη).

$$J_w = C_w \cdot (P_{mf} - P_{mp}) \quad (2.3)$$

Για καθαρό νερό, η πίεση P_m , προσδιορίζεται από την εξίσωση Antoine [171],

$$P_m = \exp \left(23.328 - \frac{3841}{T_m - 45} \right) \quad (2.4)$$

Ο αριθμός Knudsen (K_n) είναι η ποσότητα που παρέχει την κατευθυντήρια γραμμή για τον προσδιορισμό του τύπου μηχανισμού μεταφοράς μάζας που πρέπει να χρησιμοποιηθεί για κάθε πειραματική συνθήκη. Με βάση την κινητική θεωρία των αερίων, ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας στην περίπτωση της DCMD είναι με το μοντέλο Knudsen ή τη συνήθη μοριακή διάχυση ή το μοντέλο ροής Poiseuille ή ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων από τα μοντέλα. Στην DCMD, το μοντέλο ροής Poiseuille συνήθως παραμελείται επειδή τόσο τα διαλύματα τροφοδοσίας όσο και τα διαπερατά διαλύματα βρίσκονται σε άμεση επαφή με το υλικό της μεμβράνης υπό ατμοσφαιρικό περιβάλλον. Η συνολική πίεση είναι σταθερά ατμοσφαιρική και έτσι

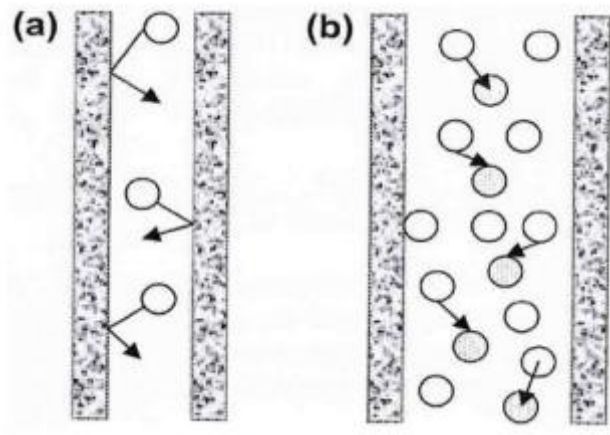
οδηγεί σε ροή με αμελητέο ιξώδες [169], [172]. Ο αριθμός Knudsen εκφράζεται ως εξής,

$$K_n = \frac{\lambda_w}{d_p} \quad (2.5)$$

όπου λ_w είναι η μέση ελεύθερη διαδρομή ενός μορίου νερού και d_p είναι το μέγεθος των πόρων (διάμετρος). Η μέση ελεύθερη διαδρομή του μορίου του νερού δίνεται από,

$$\lambda_w = \frac{K_B T}{\sqrt{2}\pi P_m (2.641 \cdot 10^{-10})^2} \quad (2.6)$$

όπου K_B είναι η σταθερά Boltzmann, P_m είναι η μέση πίεση εντός των πόρων της μεμβράνης, T είναι η απόλυτη μέση θερμοκρασία στους πόρους (Kelvin).



Εικόνα 2.3-6. (α) ροή τύπου Knudsen και β) συνήθους ροή μοριακού τύπου [171]

Όταν το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης είναι χαμηλό σε σύγκριση με τη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του νερού σε κατάσταση ατμού ($K_n > 10$ ή $d_p < 0.1\lambda_w$), τότε οι συγκρούσεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων των πόρων υπερσχύουν της σύγκρουσης μορίου-μορίου, οπότε το είδος ροής Knudsen είναι υπεύθυνο για το μηχανισμό μεταφοράς μάζας μέσω των πόρων της μεμβράνης. Με άλλα λόγια, όταν ο λόγος της ακτίνας των πόρων προς τη μέση ελεύθερη διαδρομή είναι μικρότερος από 0.05 ($\frac{r_p}{\lambda_w} < 0,05$), τότε χρησιμοποιείται το μοντέλο ροής τύπου Knudsen. Η διαπερατότητα της μεμβράνης (C_W^K) στην περιοχή Knudsen δίνεται ως εξής [171], [173], [174],

$$C_W^K = \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi M_w}\right)^{1/2} \frac{r_k^3}{\tau\delta} \quad (2.7)$$

και όταν οι πόροι της μεμβράνης θεωρείται ότι έχουν ομοιόμορφο μέγεθος, τότε χρησιμοποιείται η μέση ακτίνα πόρων και δίνεται ως [171], [174], [175],

$$C_w^K = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \bar{r}_k}{RT\tau\delta} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi M_w}\right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μεταφερόμενων μορίων νερού σε κατάσταση ατμού είναι μικρότερη από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης ($K_n < 0.01$ ή $d_p > 100\lambda_w$), τότε η σύγκρουση μορίου-μορίου υπερισχύει έναντι του μορίου προς το τοίχωμα των πόρων, οπότε η συνήθης μοριακή διάχυση είναι υπεύθυνη για τη μεταφορά μάζας, η οποία προκαλείται πρακτικά από τον στάσιμο αέρα στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης λόγω της χαμηλής διαλυτότητας του αέρα στο νερό. Στην περίπτωση αυτή, η παρακάτω έκφραση μπορεί να υιοθετηθεί για την αξιολόγηση της διαπερατότητας της μεμβράνης [171], [174].

$$C_w^D = \frac{\pi}{RT} \cdot \frac{PD_w}{P_a} \frac{r_D^2}{\tau\delta} \quad (2.9)$$

όταν οι πόροι της μεμβράνης θεωρείται ότι έχουν ομοιόμορφο μέγεθος, τότε χρησιμοποιείται η μέση ακτίνα πόρων και δίνεται ως [171], [174],

$$C_w^D = \frac{\varepsilon}{\tau\delta} \cdot \frac{PD_w}{P_a} \cdot \frac{M_w}{RT} \quad (2.10)$$

όπου P_a είναι η πίεση του αέρα στη μεμβράνη, P είναι η συνολική πίεση στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης και D_w είναι ο συντελεστής διάχυσης.

Τέλος, η περιοχή μετάβασης εμφανίζεται όταν έχουμε $0.01 < K_n < 10$ ($0.1\lambda_w < d_p < 100\lambda_w$). Στην περίπτωση αυτή, τα μόρια του νερού συγκρούονται μεταξύ τους και διαχέονται μέσω των μορίων του αέρα. Για τη μεταβατική περιοχή, ο συνδυασμός Knudsen - συνηθισμένος τύπος ροής μοριακής διάχυσης είναι υπεύθυνος για τη μεταφορά μάζας. Η διαπερατότητα της μεμβράνης για την περίπτωση αυτή προσδιορίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω σχέση [171], [174],

$$C_w^C = \frac{\pi}{RT} \cdot \frac{1}{\tau\delta} \cdot \left[\left(\frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_w} \right)^{\frac{1}{2}} r_t^3 \right)^{-1} + \left(\frac{PD_w}{P_a} \cdot r_t^2 \right)^{-1} \right]^{-1} \quad (2.11)$$

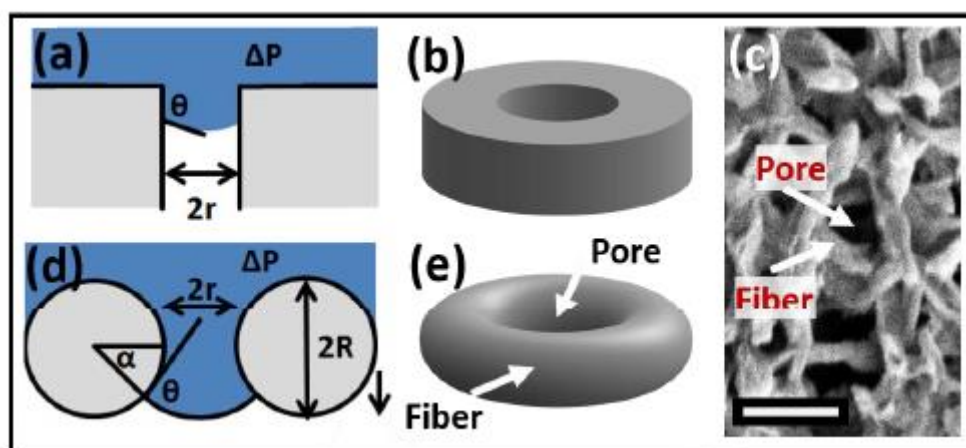
και όταν οι πόροι της μεμβράνης θεωρείται ότι έχουν ομοιόμορφο μέγεθος, τότε χρησιμοποιείται η μέση ακτίνα πόρων όπως εκφράζεται παρακάτω [171], [174], [175],

$$C_w^C = \frac{1}{RT\delta} \left[\frac{3}{2} \cdot \frac{\tau}{\epsilon r} \cdot \left(\frac{\pi M_w}{8RT} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{P_\alpha \tau}{\epsilon PD} \right]^{-1} \quad (2.12)$$

Η πίεση υγρού εισόδου (LEP) μιας πορώδους υδρόφοβης μεμβράνης είναι η ελάχιστη πίεση που πρέπει να εφαρμοστεί σε μια στεγνή μεμβράνη ώστε να επιτραπεί στο υγρό να διεισδύσει μέσω του μεγαλύτερου πόρου στο εσωτερικό της μεμβράνης [176]. Η LEP στην απόσταξη μεμβρανών ή τη διήθηση μπορεί να υπολογιστεί ως μια πρώτη παράμετρος για να δείξει το επίπεδο διαβροχής που παρουσιάζει μια μεμβράνη απέναντι σε διάφορα υγρά διαλύματα. Η LEP εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένου του μέγιστου μεγέθους των πόρων της μεμβράνης, της επιφανειακής τάσης του υγρού, της γωνίας επαφής του υγρού στην επιφάνεια της μεμβράνης και της γεωμετρικής δομής της μεμβράνης [78]. Στην απλούστερη μορφή της με βάση την εξίσωση Young-Laplace η LEP ορίζεται ως εξής:

$$LEP = - \frac{\beta \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r_{\max}} \quad (2.13)$$

όπου β είναι ένας συντελεστής γεωμετρίας πόρων (με $\beta = 1$ για κυλινδρικούς πόρους και $0 < \beta < 1$ για μη κυλινδρικούς πόρους) [177], γ είναι η επιφανειακή τάση του υγρού, θ είναι η γωνία επαφής που μετράται στην πλευρά του υγρού, όπου η διεπιφάνεια υγρού-ατμού συναντά την επιφάνεια της μεμβράνης, και r_{\max} είναι το μέγιστο μέγεθος πόρων της μεμβράνης (Εικόνα 2.3-7 [178]).



Εικόνα 2.3-7 α) και β) Κυλινδρικός πόρος (μοντέλο Young-Laplace). γ) Εικόνα SEM μιας νάλων μεμβράνης (η γραμμή κλίμακας είναι 1 μm). δ) και ε) Τοροειδής πόρος (μοντέλο Purcell)

Μεμβράνες με μικρό μέγεθος πόρων, στενή κατανομή μεγέθους πόρων, ιδανική κυλινδρική γεωμετρία πόρων, χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, υψηλή γωνία επαφής

και υψηλή τραχύτητα εμφανίζουν συνήθως υψηλότερη LEP άρα και μεγαλύτερη ροή διαπερατότητας. Έχει επίσης αποδειχτεί πως η παρουσία μιας δευτερεύουσας φάσης, όπως ο αέρας, στην επιφάνεια της μεμβράνης μπορεί να αυξήσει σημαντικά το LEP της μεμβράνης, ειδικά για λιγότερο υδρόφοβα υλικά [179]. Καθώς η διαβροχή είναι γενικά ανεπιθύμητη στην MD και αποτελεί αστοχία της μεμβράνης, ο σχεδιασμός και η έρευνα επικεντρώνονται στην αποφυγή της εμφάνισής της (π.χ. μέσω των συνθηκών λειτουργίας) [180] ή στην αντιστροφή της διαβροχής μετά την εμφάνισή της (π.χ. μέσω ανάπλυσης ή ξήρανσης της μεμβράνης) [181]. Οι επιφανειακές επιστρώσεις αποτελούν βασικό τρόπο βελτίωσης της LEP [182] καθώς είναι συνήθως ιδανικά ομοιόμορφες, προκαλούν πολύ υψηλές γωνίες επαφής και αποφεύγουν την απόφραξη των πόρων [183]. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η LEP είναι μια κρίσιμη παράμετρος στη MD, καθώς επηρεάζει τη ροή και την επιλεκτικότητα της διεργασίας. Εάν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι κάτω από την επιθυμητή LEP, κανένα υγρό δεν θα περάσει από τη μεμβράνη, ενώ εάν η εφαρμοζόμενη πίεση είναι πάνω από την LEP, θα γίνει διαβροχή της μεμβράνης ή ο ρυθμός ροής θα μειωθεί.

Το πορώδες (Porosity) είναι ένα μέτρο κενού χώρου μέσα σε ένα υλικό και χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή πορωδών μεμβρανών. Ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του κενού χώρου εντός του υλικού προς τον συνολικό όγκο του υλικού. Για μια μεμβράνη, το πορώδες εκφράζεται συνήθως ως ποσοστό και υπολογίζεται ως ο λόγος του όγκου των πόρων προς τον συνολικό όγκο της μεμβράνης. Το πορώδες μιας μεμβράνης είναι μια σημαντική παράμετρος καθώς επηρεάζει τη διαπερατότητα, την εκλεκτικότητα και τη μηχανική αντοχή της. Οι μεμβράνες υψηλού πορώδους έχουν συνήθως υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή αντίσταση στη διέλευση του ρευστού, ενώ οι μεμβράνες χαμηλού πορώδους έχουν χαμηλή διαπερατότητα και υψηλή αντίσταση στη διέλευση του ρευστού. Ένας τρόπος να μετρηθεί το πορώδες μιας μεμβράνης είναι με σχετική μέτρηση βάρους πριν και μετά την βύθισή της σε ισοπροπανόλη προκειμένου να εισέλθει υγρό από όλους τους πόρους της μεμβράνης, τότε μπορεί να υπολογισθεί το πορώδες ε σύμφωνα με τον τύπο:

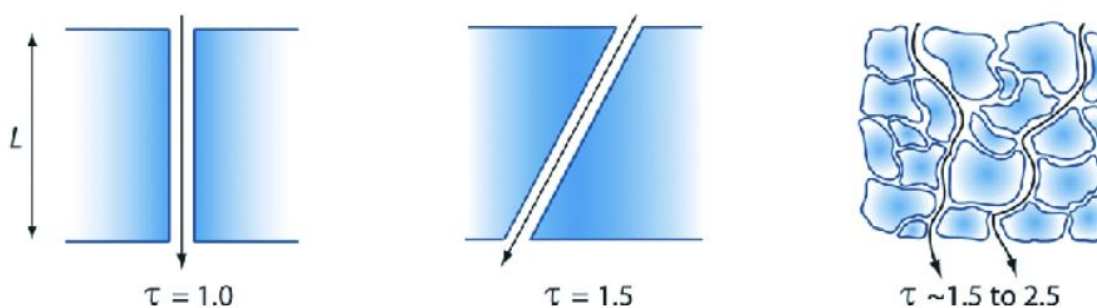
$$\varepsilon = \frac{\frac{w_{iso+pol} - w_{pol}}{\rho_{iso}}}{\frac{w_{iso+pol} - w_{pol}}{\rho_{iso}} + \frac{w_{pol}}{\rho_{pol}}} \quad (2.14)$$

όπου, w_{pol} είναι το βάρος του δείγματος της μεμβράνης, $w_{iso+pol}$ είναι το βάρος του δείγματος της μεμβράνης εμποτισμένου σε ισοπροπανόλη, ρ_{iso} είναι η πυκνότητα της ισοπροπανόλης και ρ_{pol} είναι η πυκνότητα του πολυμερούς του υλικού της μεμβράνης [176].

Η απόκλιση της δομής των πόρων από το ευθύγραμμο, κυλινδρικό σχήμα ονομάζεται δαιδαλώδες τ (Tortuosity). Συνήθως ποσοτικοποιείται ως ο λόγος του πραγματικού μήκους της διαδρομής προς την ευθεία απόσταση μεταξύ των ίδιων δύο σημείων και χρησιμοποιείται συχνά ως μέτρο της αποτελεσματικότητας μιας μεμβράνης στο διαχωρισμό διαφορετικών μορίων ή ιόντων. Η μεγάλη ελικοειδής διαμόρφωση μπορεί να δυσχεράνει την κίνηση των μορίων ή των ιόντων μέσω μιας μεμβράνης και μπορεί να οδηγήσει σε μειωμένη απόδοση της μεμβράνης, έτσι καθώς η τιμή αυτή αυξάνεται πέραν της ιδανικής τιμής 1, που αντιστοιχεί σε μεμβράνη με τέλεια κυλινδρικούς πόρους, η αντίσταση μεταφοράς μάζας αυξάνεται επίσης, ενώ η ροή διαπερατού υγρού μειώνεται [4] (Εικόνα 2.3-8). Αυτό μπορεί εύκολα να εξηγηθεί όταν οι εσωτερικές δομές των πόρων αποκλίνουν από ένα απλό κυλινδρικό σχήμα, η μεταφορά υδρατμών γίνεται δυσκολότερη, καθώς πρέπει να διανύσουν μεγαλύτερη απόσταση. Η ακόλουθη εξίσωση, η οποία προτάθηκε από τους Mackie και Meares [184] είναι η πιο ακριβής για τον υπολογισμό του δαιδαλώδους [169]:

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (2.15)$$

Το δαιδαλώδες μειώνεται μετά την επεξεργασία με πλάσμα, η οποία είναι συνέπεια της αύξησης του πορώδους, και ως εκ τούτου η ροή του διαπερατού αναμένεται επίσης να αυξηθεί [25].



Εικόνα 2.3-8. Σχηματική απεικόνιση πορώδων μεμβρανών με διαφορετικό δαιδαλώδες (τ) [185]

Η ροή διαπερατότητας (Distillation Flux) κατά τη διαδικασία της απόσταξης με μεμβράνη υπολογίζεται από τον τύπο [186]:

$$J = \frac{\text{Αύξηση βάρους διαπερατής ροής}}{\text{Εμβαδόν μεμβράνης} \cdot \text{Χρόνος}} \quad (2.16)$$

και μετριέται σε λίτρα ανά τετραγωνικά μέτρα ανά χρόνο ή αλλιώς γνωστό στην βιβλιογραφία ως LMH.

Χρησιμοποιώντας την αγωγιμότητα του παραγόμενου διαπερατού νερού και του νερού τροφοδοσίας, η απόρριψη αλάτων (Salt Rejection) υπολογίζεται από τον τύπο [25]:

$$\text{Απόρριψη αλάτων} = \left(1 - \frac{\text{Αγωγιμότητα διαπερατού νερού}}{\text{Αγωγιμότητα νερού τροφοδοσίας}} \right) \cdot 100\% \quad (2.17)$$

2.4 Σκοπός εργασίας

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η χρήση της τεχνολογίας πλάσματος και η ανάδειξη του πρωτοποριακού της χαρακτήρα στον τομέα των μεμβρανών και της απόσταξης μέσω μεμβράνης (MD). Πραγματοποιώντας επιφανειακή τροποποίηση σε εμπορικές μεμβράνες, αυτές καθίστανται υπερυδρόφοβες προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοσή τους στην συγκεκριμένη περίπτωση για αφαλάτωση ή διαχωρισμό διαλυμάτων μέσω απόσταξης μεμβράνης άμεσης επαφής (DCMD), ανεξάρτητα από τις αρχικές τους ιδιότητες διαβροχής. Αυτό σημαίνει πως με την τεχνολογία πλάσματος επιτυγχάνεται η υπερυδροφοβοποίηση σε εμπορικές μεμβράνες είτε είναι αρχικά υδρόφοβες, άρα ικανές για διαχωρισμό υγρών διαλυμάτων είτε είναι αρχικά υδρόφιλες, άρα μη χρησιμοποιήσιμες για τον σκοπό αυτό. Οι τομείς του διαχωρισμού διαλυμάτων και της αφαλάτωσης αυτή τη στιγμή κυριαρχούνται από της τεχνικές απόσταξης και αντίστροφης όσμωσης. Η απόσταξη μέσω μεμβράνης αποτελεί μια σχετικά νέα τεχνολογία που προσπαθεί να αντικαταστήσει τις συμβατικές τεχνικές και στην προσπάθεια αυτή η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην συνεχή βελτίωση της απόδοσης της είτε ανακαλύπτοντας συνήθως νέες τεχνικές κατασκευής μεμβρανών είτε πιο σπάνια με την επεξεργασία σε υπάρχουσες μεμβράνες για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους κατά την απόσταξη. Σε αυτό το πλαίσιο η καινοτομία της παρούσας εργασίας βασίζεται στην επεξεργασία εμπορικών μεμβρανών, για αποφυγή επιπλέον κόστους και πόρων για την κατασκευή νέων, έτσι ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους για

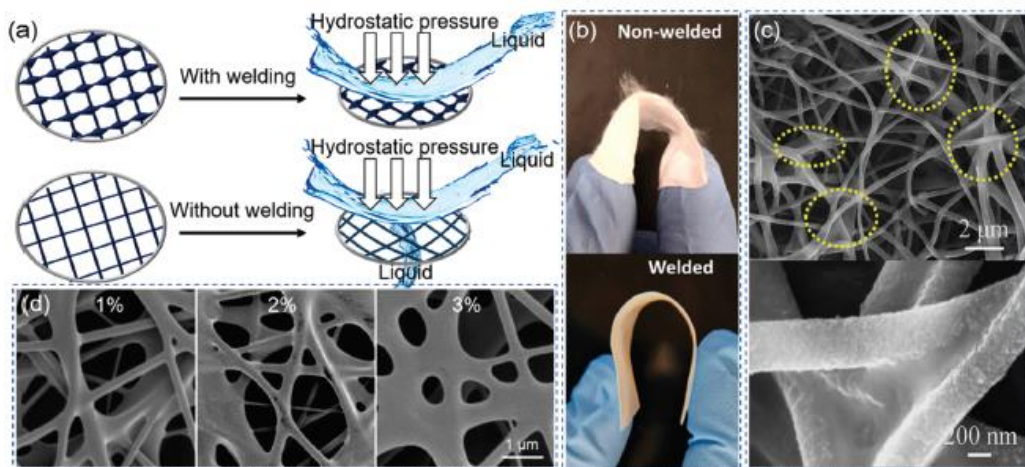
διεργασίες διαχωρισμού υγρών/διαλυμάτων και αφαλάτωσης αναδεικνύοντας ταυτόχρονα την σημασία της επιστήμης πλάσματος στον τομέα αυτό.

3 Βιβλιογραφική επισκόπηση της κατασκευής και χρήσης υπερυδρόφοβων μεμβρανών

Μια σύντομη ανασκόπηση στην πρόοδο της κατασκευής και τροποποίησης μεμβρανών δείχνει ότι πολλοί ερευνητές προσπαθούν να κατασκευάσουν υδρόφοβες ή υπερυδρόφοβες μεμβράνες για MD. Αρκετοί ερευνητές επιχείρησαν την εναπόθεση μιας τραχιάς υδρόφοβης επίστρωσης [187]–[189], ενώ άλλοι επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη νανοϊνών ή νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια της μεμβράνης [190]–[192]. Ωστόσο, τα κριτήρια της υπερυδροφοβικότητας σπάνια πληρούνται. Ταυτόχρονα, πολλά ερευνητικά εργαστήρια παγκοσμίως έχουν αρχίσει να παράγουν τις δικές τους μεμβράνες (υδρόφοβες και υπερυδρόφοβες) προκειμένου να βελτιώσουν τη ροή του ατμού καθώς και την ποιότητα του παραγόμενου νερού. Οι βελτιωμένες μεμβράνες MD με συγκεκριμένη μορφολογία και δομή είναι ιδιαίτερα απαιτητικές. Απαιτούνται μεμβράνες με διαφορετικά μεγέθη πόρων, πορώδες, πάχη, υλικά, μικρο- και νανοδομές, προκειμένου να πραγματοποιηθούν συστηματικές μελέτες MD για την καλύτερη κατανόηση της μεταφοράς μάζας σε διαφορετικές διατάξεις MD και συνεπώς τη βελτίωση της ροής ατμών [193]. Έτσι, σε ορισμένες πρόσφατες αναφορές κατασκευάστηκαν υπερυδρόφοβες μεμβράνες μέσω χύτευσης πολυμερών υλικών και διαμόρφωσης προτύπων/μοτίβων [194], σχηματισμού νανοϊνών [195], ηλεκτροϊνοποίηση (electrospinning) [196], επικάλυψης με ηλεκτροψεκασμό (electrospray) [197], ανάπτυξης νανοϊνών [198] και νανοαποτύπωσης [199]. Ορισμένες από αυτές τις υπερυδρόφοβες μεμβράνες παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά στην αντιμετώπιση της επικάθισης αλάτων και της ρύπανσης, ακόμη και παρουσία άλλων επιφανειοδραστικών ουσιών χαμηλής επιφανειακής τάσης [190], [195]. Κάθε μία από τις παραπάνω τεχνικές όμως ή δεν πετυχαίνει την ταυτόχρονη υπερυδροφοβικότητα, χαμηλή υστέρηση και αυξημένη ροή διαπερατότητας σε συνδυασμό με υψηλή απόρριψη αλάτων (>99.9%) ή έχει αρνητικά και προκλήσεις εν γένει σαν τεχνική.

Έτσι για παράδειγμα, στην περίπτωση της ηλεκτροϊνοποίησης οι μεμβράνες εν γένει έχουν χαμηλότερη μηχανική σταθερότητα, άρα και αντοχή για μεγάλο χρονικό διάστημα, από άλλες τεχνικές με αποτέλεσμα να είναι επίσης δύσκολη η

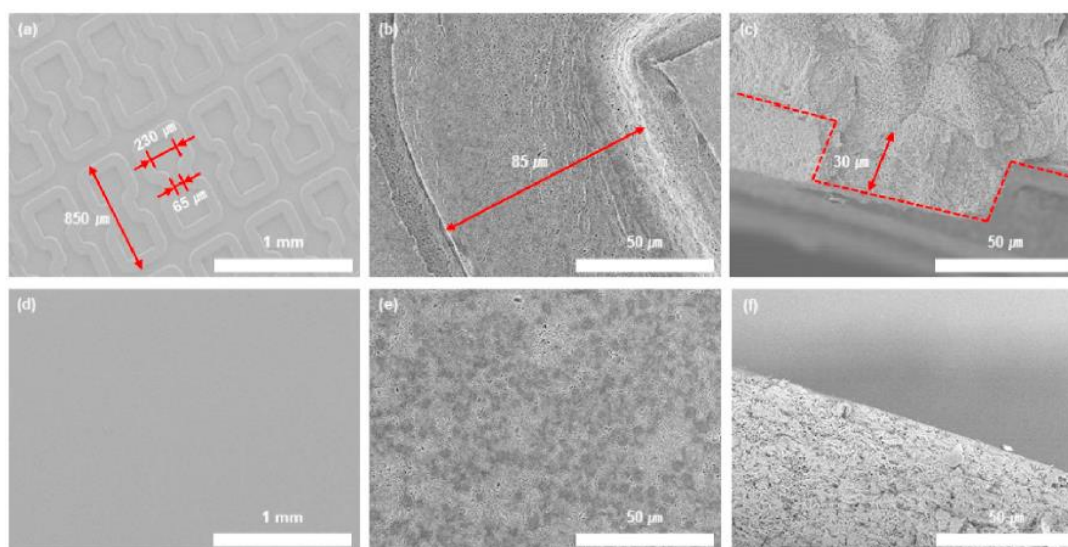
επαναχρησιμοποίησή τους [200]. Σύμφωνα όμως με τη μελέτη των Lingling et al [200] έχουν γίνει προσπάθειες ενίσχυσης της μηχανικής σταθερότητας των μεμβρανών με δύο τρόπους, α) hot pressing ή άσκηση πίεσης στις μεμβράνες σε υψηλές θερμοκρασίες και β) welding ή συγκόλληση. Στην περίπτωση της ασκούμενης πίεσης στις μεμβράνες ανάλογα με το αν η θερμοκρασία υπό την οποία συμβαίνει η πίεση είναι υψηλότερη ή χαμηλότερη από το σημείο τήξης προκύπτουν προβλήματα με την μορφολογία των ιών. Έτσι ορισμένες ερευνητικές ομάδες προσπαθούν να τροποποιήσουν τη διασταύρωση μεταξύ των ιών για να μειώσουν την παραμόρφωση των πόρων της μεμβράνης υπό πίεση (Εικόνα 3.1-1 (a)). Επιπλέον, τυπικές μέθοδοι για τη συγκόλληση της τομής μεταξύ των ιών περιλαμβάνουν τη συγκόλληση με ατμούς διαλύτη και την επικάλυψη με πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο ή αλλιώς PDMS (Εικόνα 3.1-1 (b)). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1-1 (c), οι Zhu et al ανέφεραν μια μεμβράνη με ηλεκτροϊονοποίησης για MD με αυξημένη σταθερότητα πόρων χάρη στην επικάλυψη με PDMS και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκολλημένη με PDMS μεμβράνη ενισχύει αποτελεσματικά την αντοχή στην διαβροχή [201]. Τέλος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1-1 (d), οι Wu et al ανέφεραν μια μέθοδο φωτοθερμικής συγκόλλησης με την εισαγωγή της χρωστικής “indocyanine green” (ICG) στο εγγύς υπέρυθρο και οι ναοΐνες μπορούν εύκολα να συγκολληθούν στη διασταύρωση μέσω της ισχυρής φωτοθερμικής επίδρασης της χρωστικής όταν εκτίθενται σε λέιζερ αντίστοιχου μήκους κύματος [202]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μηχανική αντοχή της μεμβράνης βελτιώθηκε σημαντικά μετά τη συγκόλληση.



Εικόνα 3.1-1. (a) Σχηματικό διάγραμμα για τη μηχανική απόδοση των μεμβρανών χωρίς συγκόλληση (πάνω) και με συγκόλληση (κάτω) υπό υδροστατική πίεση (b) Φυσική εμφάνιση υπερυδρόφοβης μεμβράνης PVDF πριν από τη συγκόλληση (επάνω) και μετά τη συγκόλληση

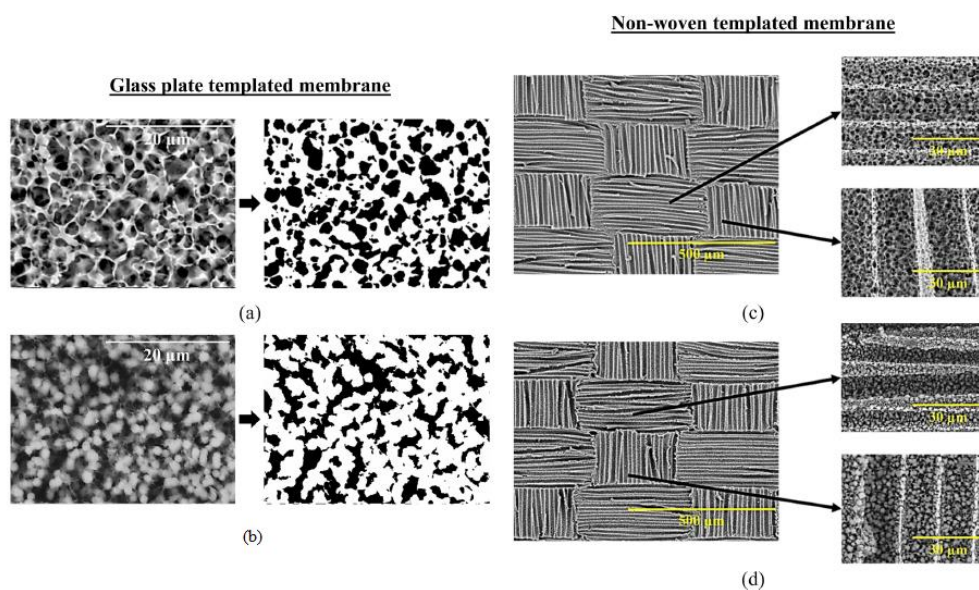
(κάτω) (c) Εικόνες SEM μεμβράνης κατασκευασμένη με ηλεκτροϊονοποίηση μετά την επικάλυψη με PDMS (d) Εικόνες SEM που δείχνουν τη μορφολογία νανοϊνών, της μεμβράνης από ηλεκτροϊονοποίηση, από διαλύματα που περιέχουν ICG σε συγκεντρώσεις 1%, 2% και 3% μετά από φωτοθερμική συγκόλληση.

Ταυτόχρονα τεχνικές με χρήση μοτίβων για την κατασκευή μεμβρανών είναι πιο απαιτητικές οικονομικά και παρουσιάζουν προβλήματα ρύπανσης και αποδοτικότητας όσον αφορά την μεταφορά μοτίβων [203], [204]. Στην μελέτη των Lee et al [205], κατασκευάστηκε μια μεμβράνη με μοτίβο από Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο-Χλωροτριφθοροαιθυλένιο) (PVDF-CTFE) με τη χρήση ενός προτύπου από αλουμίνιο που είχε δομές μικροσκοπικού μεγέθους στην επιφάνεια (Εικόνα 3.1-2). Επιπλέον, το PVDF-CTFE τροποποιήθηκε με 1H,1H-μεθακρυλικό υπερφθοροοκτύλιο (FOMA) μέσω ριζικού πολυμερισμού ατομικής μεταφοράς (ATRP) για την επίτευξη χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Για την αξιολόγηση του προβλήματος ρύπανσης της παρασκευασμένης μεμβράνης, επιλέχθηκαν χουμικό οξύ (HA), αλγινικό οξύ (AA) και η αλβουμίνη ορού βοοειδών (BSA) ως εκπρόσωποι των αντίστοιχων ουσιών. Το αποτέλεσμα ήταν να αυξηθεί η υδροφοβικότητα των μεμβρανών ξεπερνώντας το όριο υπερυδροφοβικότητας των 150° και βελτιώνοντας την αντίσταση διαβροχής και ρύπανσης σε απόσταξη μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής - DCMD για μακροπρόθεσμη απόδοση. Στην συγκεκριμένη μελέτη όμως δεν έγινε έλεγχος της υστέρησης των μεμβρανών που είναι ένα βασικό κριτήριο για τον χαρακτηρισμό μιας μεμβράνης ως υπερυδροφοβή.



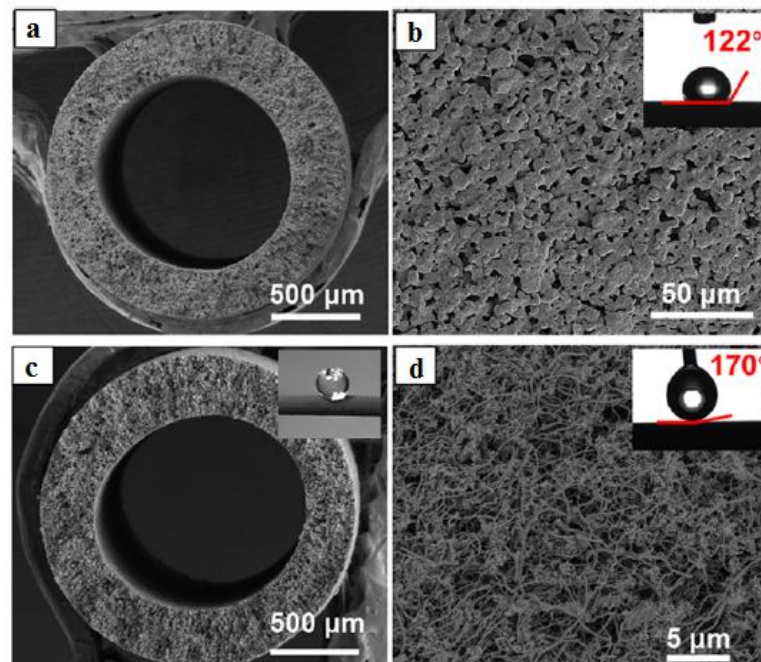
Εικόνα 3.1-2. Εικόνες SEM. (a) Επιφάνεια P-CTFE, (b) Μεγεθυμένη εικόνα του (a), (c) Εικόνα εγκάρσιας τομής του P-CTFE, (d) Επιφάνεια F-CTFE, (e) Μεγεθυμένη εικόνα του (d), (f) Εικόνα εγκάρσιας τομής του F-CFTFE.

Ακόμα στην περίπτωση της ναοαποτύπωσης έχουν υπάρξει περιπτώσεις που μειώνεται αισθητά το πάχος της μεμβράνης και το πορώδες της [206] το οποίο συνδέεται άμεσα με την αποδοτικότητα μιας μεμβράνης σε διαδικασίες MD. Στην δουλειά των Teoh et al [207] τροποποιήθηκαν υδρόφοβες PVDF μεμβράνες με ιεραρχική μικρο-τραχύτητα για να επιτευχθεί υπερυδροφοβικότητα (Εικόνα 3.1-3). Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι PVDF μεμβρανών με διαφορετικά μήκη πολυμερικών αλυσίδων και πυκνότητες πολυμερών (LV-, HV- PVDF). Στην περίπτωση των HV-PVDF μεμβρανών επιτεύχθηκε υπερυδροφοβικότητα με γωνία επαφής 151° και υστέρηση 13° αυξάνοντας παράλληλα και την ροή διαπερατότητας σε τρία πειράματα MD και χωρίς να αλλάζει σημαντικά το πορώδες των μεμβρανών. Ταυτόχρονα στην περίπτωση των LV-PVDF μεμβρανών, η γωνία επαφής μετρήθηκε στις 143° και υστέρηση άνω των 90° παρουσιάζοντας μια υδρόφοβη γωνία επαφής κοντά στο όριο της υπερυδροφοβικότητας αλλά με πολύ μεγάλη υστέρηση καθώς η σταγόνα «κολλούσε» πάνω στην επιφάνεια. Δεν έγινε όμως αναφορά στην επίδραση της ναοαποτύπωσης στο πάχος των μεμβρανών, ούτε πραγματοποιήθηκε πείραμα MD μεγάλου χρονικού διαστήματος ή διαφορετικών διαλυμάτων τροφοδοσίας ενώ η υπερυδροφοβικότητα που επιτεύχθηκε για την περίπτωση της HV-PVDF τόσο σε γωνία επαφής όσο και σε υστέρηση δεν είναι βέλτιστη με αποτέλεσμα να υπάρχουν ερωτήματα όσον αφορά την αντοχή της στον χρόνο σε MD σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που παρέχει. Επιπλέον δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον υπολογισμό της πίεσης υγρού εισόδου (LEP).



Εικόνα 3.1-3. Επιφανειακή μορφολογία SEM για μεμβράνες PVDF από την πλευρά της επιφανειακής εκτύπωσης (a και c) HV-PVDF και (b και d) LV-PVDF.

Μια ακόμα μέθοδος που έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή καινοτόμων μεμβρανών για υπερυδροφοβικότητα και αύξηση απόδοσης σε διεργασίες αφαλάτωσης είναι η εισαγωγή δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα όπως στην δουλειά των Sun et al [208] όπου παρέχουν ένα νέο πρωτόκολλο σχεδιασμού μεμβρανών και κατανόησης της μεταφοράς ατμών σε μοριακό επίπεδο για την επεξεργασία υπεραλατούχων υδάτων με διαδικασία απόσταξης μέσω μεμβράνης, κατασκευάζοντας πιο ανθεκτικές μεμβράνες με δίκτυο νανοσωλήνων άνθρακα (CNT-hollow fiber) (Εικόνα 3.1-4). Οι μεμβράνες που κατασκευάστηκαν παρείχαν υψηλή υπερυδροφοβικότητα με γωνία επαφής 170° και υστέρηση 8° , ανταγωνιστική τιμή κατασκευής συγκριτικά με εμπορικές μεμβράνες και υψηλή απόδοση σε VMD καταγράφοντας ροή διαπερατότητας 43.2 LMH με υψηλή απόρριψη αλάτων (99.9%). Στην συγκεκριμένη μελέτη όμως η ροή διαπερατότητας γρήγορα φαίνεται να φθίνει καθώς από τις πρώτες 1-2 ώρες φτάνει από την αρχική τιμή των 43.2 LMH σε τιμές <30 LMH μέχρι την 12^η ώρα του VMD. Επιπλέον, διερευνάται κυρίως η απόδοση για αφαλάτωση χωρίς να γίνεται κάποια αναφορά σε διαφορετικά επιφανειοδραστικά διαλύματα με χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια ή σε διαλύματα που μπορούν να επιφέρουν βιολογική ρύπανση. Τέλος, στην συγκεκριμένη έρευνα χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας $\Delta T=75^\circ\text{C}$ το οποίο δεν είναι ενεργειακά ωφέλιμο.

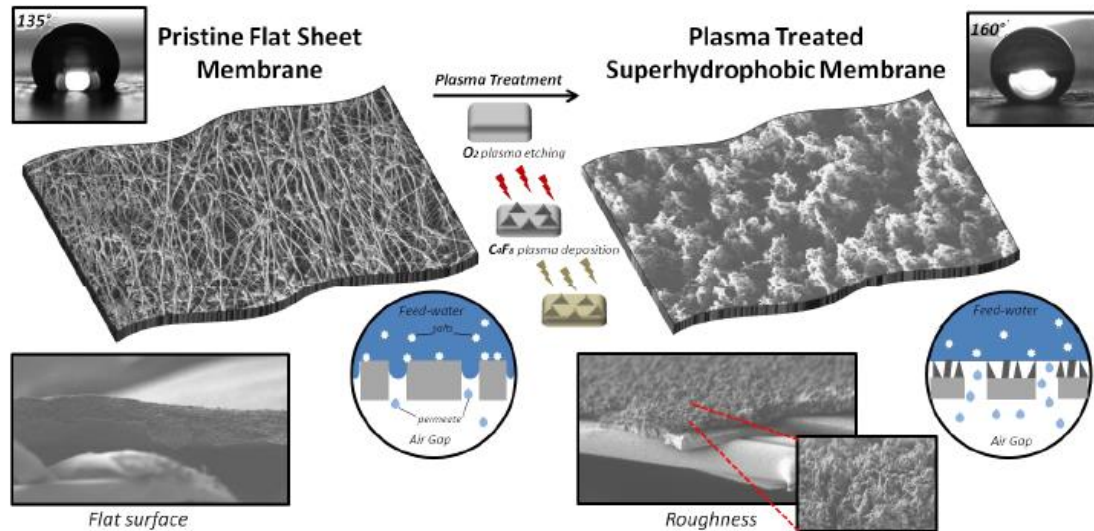


Εικόνα 3.1-4. Μορφολογία μεμβρανών δικτύου CNT με μεταλλική βάση. (a,c) Εικόνες SEM εγκάρσιας τομής και (b, d) εικόνες SEM εξωτερικής επιφάνειας του υποστρώματος από ανοξείδωτο χάλυβα (a, b) και της μεμβράνης δικτύου CNT (c, d).

Τέλος, στον τομέα της επιφανειακής τροποποίησης εμπορικών μεμβρανών η τεχνολογία πλάσματος έχει προσεγγιστεί από πολλές ομάδες ερευνητών και πολλές φορές συνδυάζεται με την κατασκευή νέων μεμβρανών. Έτσι για παράδειγμα οι Woo et al [74] ανέπτυξαν μια υπεραμφιφοβική μεμβράνη PVDF με ηλεκτροϊονοποίηση και στη συνέχεια τροποποίησαν την επιφάνειά της με πλάσμα CF_4 για να χρησιμοποιηθεί σε απόσταξη μέσω μεμβράνης με διάκενο αέρα (AGMD). Αν και δεν παρατηρήθηκαν αξιοσημείωτες αλλαγές στη μορφολογία της μεμβράνης μετά την επεξεργασία με πλάσμα, η βέλτιστη συνθήκη επεξεργασίας των 15 λεπτών παρουσίασε επιφάνεια μεμβράνης με φαινόμενο λωτού με αυξημένη πίεση υγρού εισόδου (LEP) 187 kPa (1.87 bar) σε σύγκριση με 142 kPa (1.42 bar) για την καθαρή μεμβράνη. Η απόδοση της AGMD έδειξε αύξηση από 8.5 LMH για την μη επεξεργασμένη μεμβράνη έως και 15,3 LMH και απόρριψη αλάτων (100%) ακόμη και με την προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας έως και 0,7 mM ενώ η εμπορική μεμβράνη PVDF υπέστη διαβροχή της μεμβράνης μετά την προσθήκη επιφανειοδραστικού παράγοντα 0,3 mM. Χρησιμοποιώντας όμως συνδυασμό τεχνικών κατασκευής μεμβρανών και επεξεργασίας μεμβρανών για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα δεν είναι οικονομικά αποδοτικό και στην συγκεκριμένη μελέτη δεν αναφέρεται το κόστος της παρασκευής των συγκεκριμένων μεμβρανών. Επιπλέον η AGMD δεν πραγματοποιήθηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα για την διερεύνηση της αντοχής των συγκεκριμένων μεμβρανών.

Στην παρούσα εργασία η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί συνέχεια της δουλειάς του Ioannou et al. [25] που αφορά την αύξηση της τραχύτητας επίπεδων πολυμερικών μεμβρανών χρησιμοποιώντας τεχνολογία πλάσματος με εγχάραξη από αέριο οξυγόνο O_2 και στη συνέχεια την εναπόθεση υπερυδρόφοβου υμενίου φθοράνθρακα χρησιμοποιώντας αέριο C_4F_8 (Εικόνα 3.1-5). Η συγκεκριμένη έρευνα εστιάζει στην καινοτόμα χρήση της τεχνολογίας πλάσματος για την επιφανειακή επεξεργασία μεμβρανών για αφαλάτωση νερού ως μια «πράσινη», οικονομική και φιλικότερη περιβαλλοντικά τεχνική στον τομέα του διαχωρισμού διαλυμάτων. Με αυτό τον τρόπο οι εμπορικές μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν (PTFE – αρχικά υδρόφοβη και Cellulose Acetate – αρχικά υδρόφιλη) έγιναν υπερυδρόφοβες με $CA > 150^\circ$ και υστέρηση $< 10^\circ$. Οι επεξεργασμένες μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν ως προς την διαβροχή τους (CA, LEP, πειράματα με διαφορετικά επιφανειοδραστικά υγρά) και χρησιμοποιήθηκαν σε απόσταξη μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής (DCMD) για

48 ώρες, όπου η PTFE μεμβράνη παρουσίασε 15% αύξηση στην ροή διαπερατότητας με τέλεια απόρριψη αλάτων (>99.9%) και η Cellulose Acetate μεμβράνη ενώ ήταν ακρησιμοποίητη σε πειράματα DCMD , λόγω της αρχικής της υδροφιλικότητας, παρουσίασε πολύ καλή απόρριψη αλάτων (>99.2%) και σταθερή ροή διαπερατότητας στα 7 LMH.



Εικόνα 3.1-5. Σχηματική απεικόνιση των επίπεδων μεμβρανών πριν και μετά την επεξεργασία με πλάσμα μαζί με τις αντίστοιχες εικόνες διατομής SEM και φωτογραφίες γωνίας επαφής με νερό [25].

4 Πειραματικές διατάξεις και υλικά για την κατασκευή και το χαρακτηρισμό υπερυδροφобων μεμβρανών

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη αναφορά και περιγραφή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας καθώς και πως έγινε ο εφοδιασμός των αναγκαίων υλικών και μεμβρανών για την πραγματοποίηση των σχετικών πειραμάτων.

4.1 Υλικά

Το πρώτο είδος μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν οι υδροφобες επίπεδες μεμβράνες από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF-Polyvinylidene Fluoride) με μέσο μέγεθος πόρων 0.45 μm , διάμετρο 142 mm και μέσο πάχος 100 μm (εφεξής αναφέρονται ως PVDF 0.45), οι οποίες αγοράστηκαν από την Dorsan. Η δομή των μεμβρανών αυτών αποτελείται από ένα παχύ στρώμα στήριξης ινών PVDF μεταξύ δυο λεπτών στρωμάτων πορώδους πολυμερούς PVDF

και διαθέτουν ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων, όπως χημική αντοχή, υψηλή αντοχή και εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Το δεύτερο είδος μεμβράνης ήταν υδρόφιλες μεμβράνες νάιλον (NY - Nylon) διαμέτρου 142 mm με μέσο μέγεθος πόρων 1.2 μm και μέσο πάχος 100 μm (εφεξής αναφέρονται ως NY 1.2) που προμηθεύτηκαν επίσης από την Dorsan. Η μορφολογία της είναι παρόμοια με αυτή της PVDF καθώς έχει μορφή «σάντουιτς» με ένα στρώμα στήριξης αποτελούμενο από μικροϊνες νάιλον να περιέχονται μεταξύ δύο λεπτών πορωδών στρωμάτων νάιλον που μοιάζουν με σφουγγάρια. Αυτός ο τύπος μεμβράνης χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφο πορώδες και υψηλή αντοχή στη θερμότητα. Τέλος, το τρίτο είδος μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε ήταν οι επίσης υδρόφιλες μεμβράνες από πολυαιθεροσουλφόνη (PES - Polyethersulfone) διαμέτρου 142 mm με μέσο μέγεθος πόρων 1.2 μm και μέσο πάχος 110-150 μm (εφεξής αναφέρονται ως PES 1.2) που προμηθεύτηκαν από την Sterlitech. Η μορφολογία της μεμβράνης αποτελείται από πορώδες πλέγμα που μοιάζει με ιστό σε όλη την έκτασή του και χαρακτηρίζεται από την ανθεκτικότητά της και τη χαμηλή δέσμευση πρωτεϊνών που παρουσιάζει.



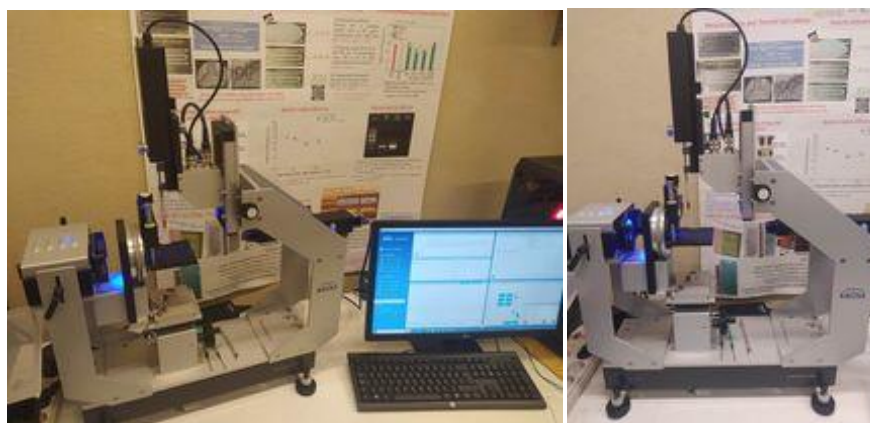
Εικόνα 4.1-1. Κυκλικές μεμβράνες NY και PVDF διαμέτρου 142 mm. Προμηθευτής είναι η Dorsan

4.2 Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής και υστέρησης

Η γωνία επαφής που δημιουργείται από ένα σταγονίδιο υγρού σε μια επιφάνεια μετράται με γωνιόμετρο, το οποίο καθορίζει τη σχετική διαβρεξιμότητα των επιφανειών. Η σχετική διαβρεξιμότητα μιας επιφάνειας μπορεί να μελετηθεί με τη μέτρηση των γωνιών υποχώρησης και προώθησης του νερού σε αυτή. Για την μέτρηση αυτή, αρχικά εναποτίθεται σταγόνα ορισμένου όγκου η οποία αυξάνεται με περεταίρω έγχυση υγρού. Το σύστημα μετράει τη γωνία επαφής οπότε εξάγεται η γωνία προώθησης (advancing) και στη συνέχεια γίνεται εισρόφηση της σταγόνας, μειώνοντας έτσι τον όγκο της και καταγράφοντας ταυτόχρονα την γωνία επαφής,

οπότε και εξάγεται η γωνία υποχώρησης (receding). Η προωθητική γωνία CA του νερού σχετίζεται με την υδροφοβικότητα της επιφάνειας, ενώ η γωνία υποχώρησης σχετίζεται με το βαθμό μοριακού αναπροσανατολισμού που είναι απαραίτητος για τη δημιουργία μιας νέας κατάστασης ισορροπίας με το υδατικό διάλυμα [209].

Για την μέτρηση των γωνιών επαφής των επιφανειών με σταγόνες νερού, χρησιμοποιήθηκε το Krüss DSA 100 Contact Angle Measurement System του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Το σύστημα αυτό εναποθέτει σταγόνες απιονισμένου νερού (DI – Deionized , με επιφανειακή τάση 72 mN/m - 3.0 μ L) στις επιφάνειες μέσω μιας μικρομετρικής σύριγγας, χωρητικότητας 0.5 mL, η οποία ελέγχεται από έναν σερβοκινητήρα, ρυθμιζόμενο μέσω κατάλληλου λογισμικού. Μία CCD κάμερα καταγράφει την επιφάνεια του δείγματος, την άκρη της σύριγγας και την διεπαφή υγρού-στερεού στην οποία το εύρος των μετρήσεων είναι μεταξύ 0-180° με ακρίβεια μέτρησης 0.1°. Μέσω κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος, μετράται η γωνία επαφής και από τις δύο πλευρές της σταγόνας και καθορίζεται η περίμετρος και το σχήμα της. Η διάταξη αυτή έχει επιπλέον την δυνατότητα και δυναμικής μετρήσεως, δηλαδή της μέτρησης της γωνίας υστέρησης (Hysteresis). Για την μέτρηση αυτή, αρχικά εναποτίθεται σταγόνα συγκεκριμένου όγκου (2.0 μ L) η οποία αυξάνεται μέσω περεταίρω έγχυσης υγρού (2.0 μ L / sec). Το σύστημα μετράει τη γωνία επαφής οπότε εξάγεται η γωνία προώθησης (advancing). Στη συνέχεια γίνεται εισρόφιση της σταγόνας, μέσω της σύριγγας, μειώνοντας έτσι τον όγκο της. Το σύστημα συνεχίζει και καταγράφει την γωνία επαφής, οπότε και εξάγεται η γωνία υποχώρησης (receding). Η αφαίρεση των δύο αυτών γωνιών οδηγεί στην εξαγωγή της γωνίας υστέρησης και η διαδικασία επαναλήφθηκε τουλάχιστον τρεις φορές για ελαχιστοποίηση σφαλμάτων.



Εικόνα 4.2-1. Όργανο μέτρησης γωνίας επαφής και υστέρησης

4.3 Αντιδραστήρας πλάσματος

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική είναι ένας DRIE (Deep reactive ion etching) αντιδραστήρας πλάσματος επαγωγικής σύζευξης (ICP) κατασκευασμένος στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας [31] (Εικόνα 4.3-1) εξοπλισμένος με πηγή ηλίου (στα 13,56 MHz). Ο αντιδραστήρας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP) είναι ένας τύπος γεννήτριας πλάσματος που χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητική επαγωγή για τη δημιουργία πλάσματος. Τα βασικά στοιχεία ενός αντιδραστήρα ICP περιλαμβάνουν μια γεννήτρια ισχύος ραδιοσυχνοτήτων (RF), έναν θάλαμο αντίδρασης και ένα σύστημα παροχής αερίου. Σε έναν αντιδραστήρα ICP, ένα αέριο, όπως το αργό, εισάγεται στο θάλαμο αντίδρασης. Η γεννήτρια ισχύος RF χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τη δημιουργία ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που ιονίζει το αέριο, δημιουργώντας πλάσμα. Το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο δημιουργείται με την περιέλιξη ενός πηνίου γύρω από το θάλαμο αντίδρασης και την εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος στο πηνίο. Αυτό δημιουργεί ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο που προκαλεί κυκλική κίνηση των ηλεκτρονίων στο πλάσμα, τα οποία με τη σειρά τους ιονίζουν το αέριο. Το πλάσμα που παράγεται σε έναν αντιδραστήρα ICP είναι συνήθως σε υψηλότερη θερμοκρασία και έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από τα πλάσματα που παράγονται σε άλλους τύπους γεννητριών πλάσματος, όπως τα χωρητικά συζευγμένα πλάσματα. Αυτό καθιστά τους αντιδραστήρες ICP ιδιαίτερα χρήσιμους για εφαρμογές όπως η φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (AES), η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS), η χημική εναπόθεση ατμών με πλάσμα (PECVD). Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν αλλάζουν ανάλογα με την επιθυμητή διεργασία (εγχάραξη, εναπόθεση, ενεργοποίηση κτλ) και θα γίνει ανάλυση αυτών στο επόμενο κεφάλαιο που αφορά την πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 4.3-1. Αντιδραστήρας πλάσματος (ICP) του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας

4.4 Ελλειψόμετρο

Για τον ακριβή καθορισμό του πάχους εναπόθεσης στις αντιστοιχες διεργασίες πλάσματος, με σκοπό την επαναληψιμότητα και την ακρίβεια, χρησιμοποιήθηκε το φασματοσκοπικό ελλειψόμετρο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Το ελλειψόμετρο αυτό είναι το M-2000F Spectroscopic Ellipsometer (Εικόνα 4.4-1).

Το φασματοσκοπικό ελλειψόμετρο είναι ένας τύπος οργάνου που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των οπτικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων και επιφανειών. Λειτουργεί με την εκπομπή φωτός σε ένα δείγμα υπό συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης και τη μέτρηση της προκύπτουσας αλλαγής στην πόλωση του φωτός. Αυτή η αλλαγή στην πόλωση, γνωστή ως ελλειψομετρία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του πάχους και του δείκτη διάθλασης ενός φιλμ, καθώς και της σύνθετης διηλεκτρικής συνάρτησης του φιλμ και της επιφάνειας. Τα βασικά εξαρτήματα ενός φασματοσκοπικού ελλειψομέτρου περιλαμβάνουν μια πηγή φωτός, έναν διαμορφωτή πόλωσης, έναν ανιχνευτή και μια βαθμίδα δείγματος. Η πηγή φωτός είναι συνήθως ένα μονοχρωματικό λέιζερ ή μια ευρυζωνική πηγή φωτός που διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα για την παραγωγή μιας στενής ζώνης μηκών κύματος. Ο διαμορφωτής πόλωσης χρησιμοποιείται για την αλλαγή της πόλωσης του φωτός πριν αυτό κατευθυνθεί στο δείγμα. Ο ανιχνευτής, ο οποίος μπορεί να είναι μια φωτοδίοδος ή ένας σωλήνας φωτοπολλαπλασιαστή, χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αλλαγής στην πόλωση του φωτός μετά την ανάκλαση ή τη μετάδοσή του από το δείγμα. Όταν το φως προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας, με αποτέλεσμα την αλλαγή της πόλωσης του φωτός. Αυτή η αλλαγή στην πόλωση, μπορεί να περιγραφεί από δύο παραμέτρους, γνωστές ως ψ και Δ . Οι παράμετροι αυτοί προσδιορίζονται με τη μέτρηση του λόγου των πλατών των δύο ορθογώνιων συνιστωσών του ηλεκτρικού πεδίου του φωτός μετά την ανάκλαση ή τη μετάδοση του από το δείγμα. Η ελλειψομετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση μιας μεγάλης ποικιλίας ιδιοτήτων λεπτών υμενίων, όπως το πάχος του υμενίου, ο δείκτης διάθλασης, ο συντελεστής εκχύλισης και η τραχύτητα της επιφάνειας. Επιπλέον, εκτελώντας ελλειψομετρία σε διαφορετικά μήκη κύματος ή γωνίες πρόσπτωσης, είναι δυνατόν να ληφθεί ένα ευρύ φάσμα πληροφοριών σχετικά με τις ηλεκτρονικές και χημικές ιδιότητες του δείγματος.



Εικόνα 4.4-1. Πειραματική διάταξη ελλειψόμετρου

4.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Για τον έλεγχο και χαρακτηρισμό της μορφολογίας/τοπογραφίας των επιφανειών που κατεργάστηκαν με πλάσμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM – Scanning Electron Microscopy) του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος (Εικόνα 4.5-1). Το μικροσκόπιο αυτό είναι το JEOL JSM-7401F FEG SEM, με διακριτική ικανότητα από σημείο σε σημείο κάτω από 1nm, τάση δέσμης 1-2 kV και ρεύμα δέσμης 2-10 μ A.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που παράγει εικόνες του υπό μελέτη δείγματος, πραγματοποιώντας σάρωση της επιφάνειας του μέσω εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα άτομα στο δείγμα, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται διαφόρων ειδών ηλεκτρόνια τα οποία με τη σειρά τους αποτελούν το σήμα που περιέχει πληροφορίες για την μορφολογία και τη σύνθεση της επιφάνειας του δείγματος. Τα δείγματα μπορούν να παρατηρηθούν σε υψηλό κενό ή σε συνθήκες χαμηλού κενού, μεταβαλλόμενης πίεσης και σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ενώ η διακριτική του ικανότητα μπορεί να ξεπεράσει το 1nm. Τα σήματα που χρησιμοποιούνται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης για την παραγωγή μιας εικόνας προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις της δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα σε διάφορα βάθη εντός του δείγματος. Οι τύποι σημάτων που παράγονται προκύπτουν από τα: α) Δευτερογενή ηλεκτρόνια, ενέργειας μικρότερης των 50 eV, που προέρχονται από στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια του δείγματος και εκπέμπουν χαμηλής ενέργειας ακτινοβολία που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα (καθοδοφωταύγεια), β) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, υψηλότερης ενέργειας προερχόμενα από μεγαλύτερα βάθη μέσα στο δείγμα και τα οποία μπορεί να έχουν, ενδεχομένως, υποστεί σκέδαση Rutherford από τους πυρήνες των ατόμων του δείγματος. Η ανάλυση των εικόνων που προκύπτουν από τα οπισθοσκεδαζόμενα είναι μικρότερη από αυτές που προκύπτουν από τα

δευτερογενή και γ) Ηλεκτρόνια Auger ή ακτινοβολία X, προερχόμενα από ακόμη μεγαλύτερα βάθη (εσωτερικές στοιβάδες των ατόμων) του δείγματος, λόγω του μικρού βαθμού απορρόφησής τους. Σε ένα τυπικό SEM, μια δέσμη ηλεκτρονίων εκπέμπεται θερμιονικά από ένα κανόνι ηλεκτρονίων εξοπλισμένο με μία κάθοδο από νήμα βολφραμίου. Το βολφράμιο χρησιμοποιείται σε θερμιονικά κανόνια ηλεκτρονίων επειδή έχει υψηλό σημείο τήξης και χαμηλότερη τάση ατμών από άλλα μέταλλα, επιτρέποντάς του έτσι να θερμανθεί ηλεκτρικά εκπέμποντας ηλεκτρόνια. Η δέσμη ηλεκτρονίων, ενέργειας κυμαινόμενη από 0,2 keV έως 40 keV, εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών σε ένα σημείο διαμέτρου περίπου 0,4 nm έως 5 nm. Η δέσμη διέρχεται μέσω πηνίων σάρωσης, στον τελικό φακό, που εκτρέπουν τη δέσμη στους άξονες x και y έτσι ώστε να γίνει η ανίχνευσή της. Σε συγχρονισμό με τη δέσμη των ηλεκτρονίων, η κηλίδα της οθόνης CRT, με την οποία είναι συνδεδεμένο το μικροσκόπιο, σαρώνει την οθόνη και αποδίδει φωτεινότητα ανάλογη εκείνης που προέρχεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Είναι δυνατόν, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους ανιχνευτές και την ίδια αρχή συγχρονισμού σάρωσης της ηλεκτρονικής δέσμης και της οθόνης CRT, να λάβουμε εικόνες που αντιστοιχούν σε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ή ακτίνες X.

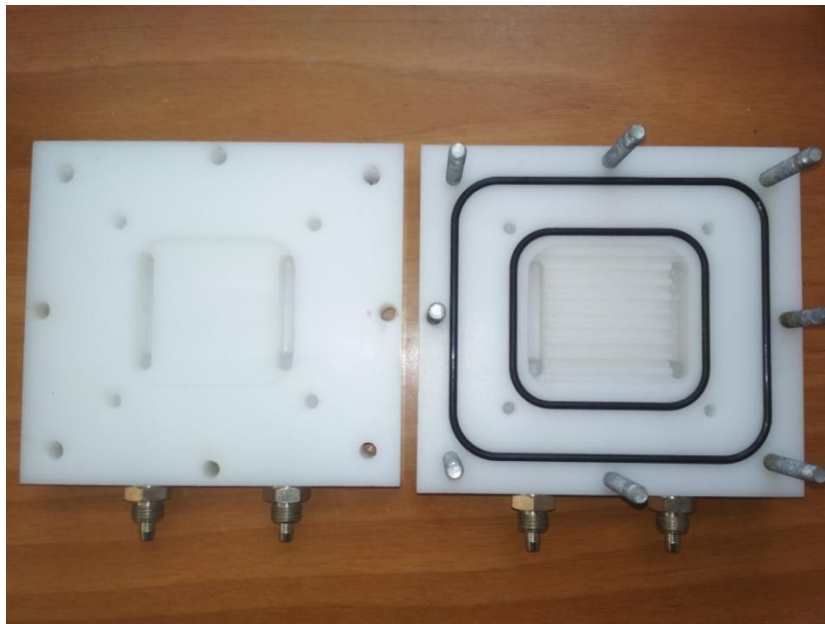
Προκειμένου να παρατηρηθούν τα δείγματα στο SEM, επιμεταλλώνονται με ένα στρώμα λευκόχρυσου ώστε να μη φορτίζεται η επιφάνεια τους από τα ηλεκτρόνια του μικροσκοπίου που προσπίπτουν σε αυτή. Η επιμετάλλωση με ιοντοβολή (sputtering) πραγματοποιείται μέσα σε μια διάταξη πλάσματος. Το πάχος της επιμετάλλωσης είναι περίπου 2-5 nm, και επιτυγχάνεται μετά από επιμετάλλωση διάρκειας 2 λεπτών.



Εικόνα 4.5-1. Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων JSM-7401-F που βρίσκεται στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας.

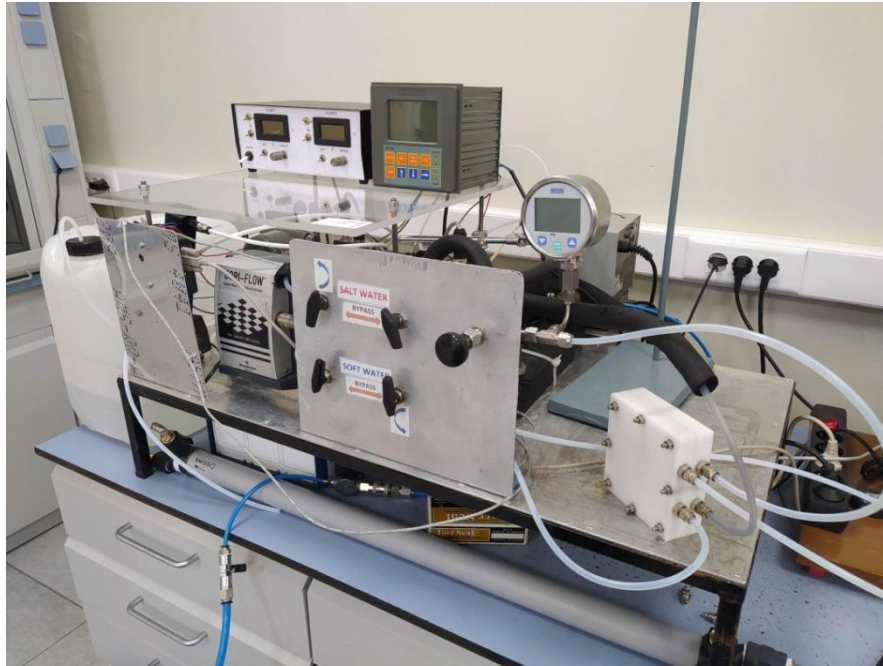
4.6 Διάταξη απόσταξης μέσω μεμβράνης και μέτρησης LEP

Η εργαστηριακή διάταξη για την απόσταξη μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής (DCMD) που χρησιμοποιήθηκε για να ελεγχθεί η απόδοση των μεμβρανών που έχουν υποστεί επεξεργασία με πλάσμα φαίνεται στην εικόνα 4.6-2. Η δοκιμαζόμενη μεμβράνη είναι τοποθετημένη σε μονάδα από ακετάλη, με ωφέλιμη επιφάνεια 21.02 cm² (Εικόνα 4.6-1).

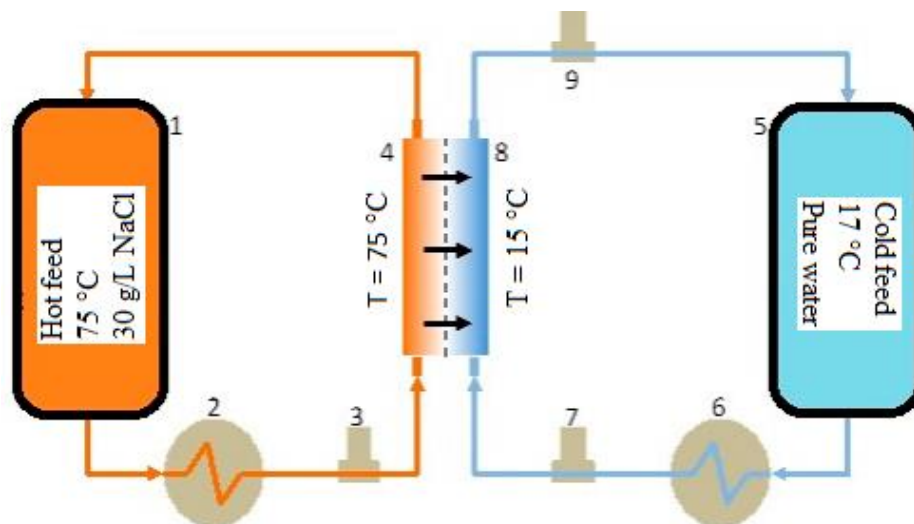


Εικόνα 4.6-1. Μονάδα ακετάλης με ωφέλιμη επιφάνεια μεμβράνης 21.02 cm²

Η διάταξη DCMD (Εικόνα 4.6-2) αποτελείται από τον ηλεκτρονικό εξοπλισμό για τον έλεγχο και τη μέτρηση της ροής του υγρού και στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Το σύστημα τροφοδοσίας αλατούχου νερού αποτελείται από δεξαμενή πολυπροπυλενίου 50 L, αντλία (ENM 25S Tellarini pompe) και ηλεκτρονικό μετρητή ροής μάζας. Έτσι, διατηρείται σταθερή ροή 100 ml/min θερμού αλατούχου νερού (τροφοδοσία) στη μία πλευρά της μεμβράνης. Ένα παρόμοιο σύστημα οδηγεί το ρεύμα κρύου νερού στην άλλη πλευρά της μεμβράνης με σταθερή ροή 100 ml/min. Τα ρεύματα τροφοδοσίας και διαπερατού θερμαίνονται και ψύχονται αντίστοιχα μέσω πλακοειδών εναλλακτών θερμότητας και λουτρών κυκλοφορίας θέρμανσης/ψύξης. Η ροή καθαρού νερού που εξέρχεται από την πλευρά διαπερατότητας της μεμβράνης μετράται με ηλεκτρονικό μετρητή ροής μάζας υψηλής ακρίβειας, ενώ η αλατότητα και των δύο ροών προσδιορίζεται με δύο μετρητές αγωγιμότητας [176]. Για την τυπική απόσταξη το διάλυμα τροφοδοσίας περιείχε 30 g/L NaCl [25].



Εικόνα 4.6-2. Πειραματική διάταξη για απόσταξη μέσω μεμβράνης DCMD



Εικόνα 4.6-3. Σχηματική αναπαράσταση διάταξης εργαστηρίου DCMD [176] που χρησιμοποιήθηκε όπου 1-Δεξαμενή ζεστού νερού τροφοδοσίας, 2-Εναλλάκτης θερμότητας τροφοδοσίας, 3- Ρυθμιστής της ροής μάζας της εισροής της μεμβράνης θερμού ρεύματος, 4- πλευρά μεμβράνης θερμής τροφοδοσίας, 5-Δεξαμενή νερού ψυχρής τροφοδοσίας, 6- Εναλλάκτης θερμότητας ψυχρής τροφοδοσίας, 7- Ρυθμιστής της ροής μάζας της εισροής της μεμβράνης ψυχρού ρεύματος, 8-πλευρά μεμβράνης ψυχρού ρεύματος, 9-Ρυθμιστής ροής μάζας της εκροής της μεμβράνης ψυχρού ρεύματος

Για τη μέτρηση της LEP, οι μεμβράνες κόπηκαν σε κυκλικούς δίσκους διαμέτρου 4 cm και στερεώθηκαν σε μια ειδική μονάδα πίεσης με είσοδο και έξοδο νερού στην επάνω πλευρά και μια πίσω επιφάνεια από διάτρητο διαφανές

πολυμεθυλομεθακρυλικό υλικό (Εικόνα 4.6-4). Κάθε φορά που η μεμβράνη διαπερνιόταν από νερό, σχηματίζονταν σταγονίδια που μπορούσαν να παρατηρηθούν στην πίσω-διάτρητη πλευρά. Η πίεση του υγρού ρυθμιζόταν μέσω μιας οδοντωτής αντλίας συνδεδεμένης με ψηφιακό μετρητή πίεσης με ανάλυση 0,01 bar. Κατά τις διαδοχικές αυξήσεις η LEP ορίστηκε ως η πίεση στην οποία παρατηρήθηκε τουλάχιστον ένα σταγονίδιο στην πίσω πλευρά της μονάδας. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τουλάχιστον 2-3 φορές για πιο ακριβή αποτελέσματα [25].



Εικόνα 4.6-4. Μονάδα πίεσης για καθορισμό του LEP κάθε μεμβράνης

5 Πειραματικά αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα από την επεξεργασία των εμπορικών μεμβρανών και τον χαρακτηρισμό τους προκειμένου να είναι έτοιμες για χρήση σε διεργασίες αφαλάτωσης με απόσταξη μέσω μεμβράνης.

5.1 Αξιολόγηση και χαρακτηρισμός εμπορικών μεμβρανών

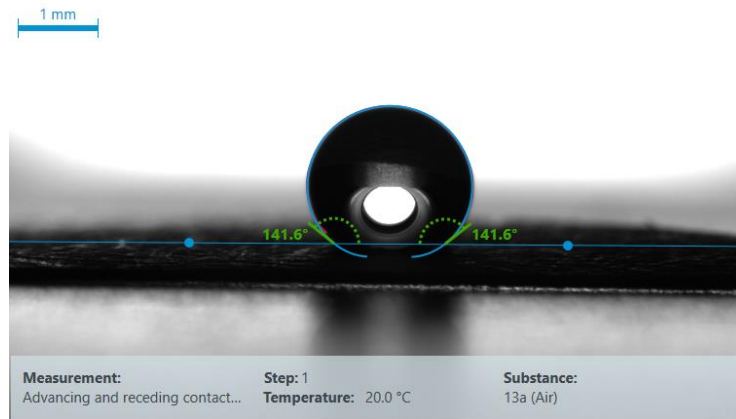
Όπως αναφέρθηκε, οι μεμβράνες που θα χρησιμοποιηθούν είναι η αρχικά υδρόφοβη PVDF και οι αρχικά υπερυδρόφιλες PES και NY εμπορικές μεμβράνες. Στο υποκεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί ο χαρακτηρισμός και η αξιολόγηση των μεμβρανών αυτών όσον αφορά την διαβροχή τους.

Το πρώτο πειραματικό βήμα είναι ο χαρακτηρισμός των εμπορικών μεμβρανών που θα χρησιμοποιηθούν. Αφού γίνει κοπή των μεγεθών που απαιτούνται από κάθε μεμβράνη, με την χρήση της διάταξης για την μέτρηση της γωνίας επαφής τοποθετούνται με τη σειρά οι μεμβράνες. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι τα αναμενόμενα γνωρίζοντας την φύση των μεμβρανών από τον κατασκευαστή και συνοψίζονται στον πίνακα 5.1.1.

Membranes	Mean pore size (μm)	Wetting Condition	CA - untreated
PVDF	0.45	Hydrophobic	$\sim 142^\circ$
PES	1.20	Superhydrophilic	0°
NY	1.20	Superhydrophilic	0°

Πίνακας 5.1.1. Αρχικά αποτελέσματα ιδιοτήτων διαβροχής μη επεξεργασμένων μεμβρανών

Από τα παραπάνω επιβεβαιώνεται λοιπόν πως η PVDF μεμβράνη είναι αρχικά υδρόφοβη καθώς η γωνία επαφής της είναι $\sim 142^\circ$ (μικρότερη από 150° αλλά μεγαλύτερη από 90° , εικόνα 4.1-1) και η υστέρησή της $\sim 15^\circ$ αντίστοιχα.



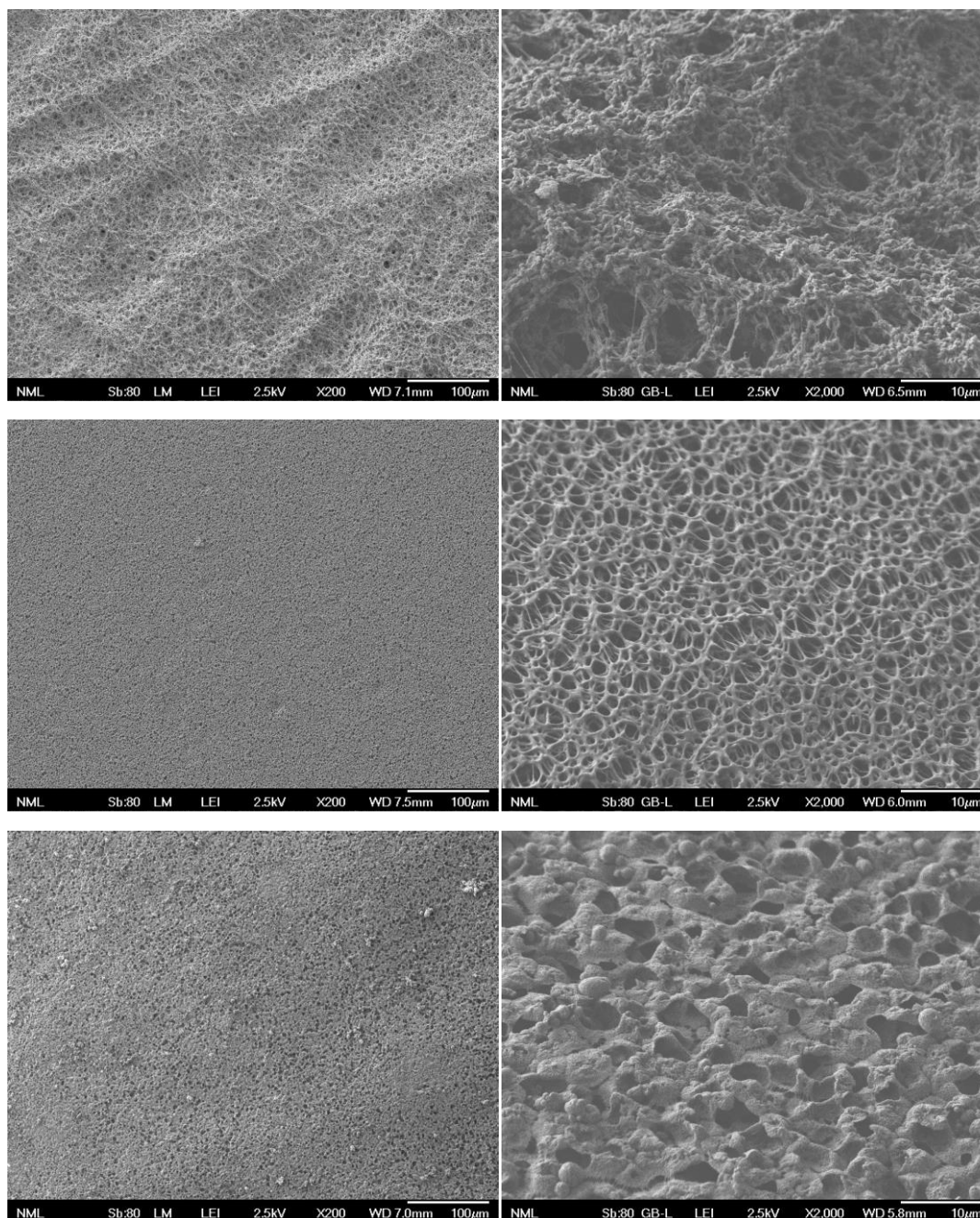
Εικόνα 5.1-1. Μέτρηση γωνίας επαφής για την μη-επεξεργασμένη PVDF με γωνιόμετρο

Επιπρόσθετα, οι μεμβράνες PES και NY είναι υπερυδρόφιλες καθώς η γωνία επαφής του είναι 0° και η μεμβράνη «ρουφάει» αμέσως την σταγόνα που παράγει η σύριγγα του γωνιομέτρου. Ταυτόχρονα, κατάλληλα δείγματα των τριών μεμβρανών ετοιμάζονται και τοποθετούνται σε ορείχαλκο με τη βοήθεια αγωγίμης ταινίας άνθρακα διπλής όψεως (Εικόνα 5.1-2).



Εικόνα 5.1-2. Τοποθέτηση δειγμάτων σε ορείχαλκο με ταινία άνθρακα διπλής όψεως κατάλληλη για ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

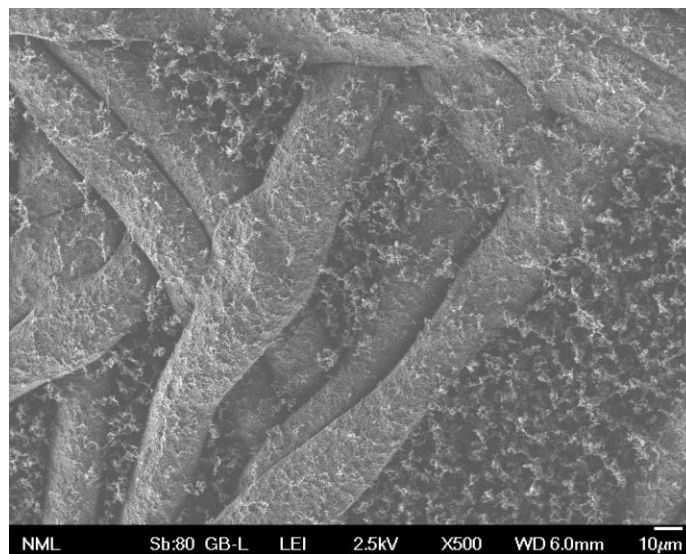
Το δείγμα εισάγεται στη συνέχεια στον θάλαμο της διάταξης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης – SEM. Οι εικόνες των μη επεξεργασμένων μεμβρανών φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 5.1-3. Αναπαράσταση με SEM για μη επεξεργασμένες μεμβράνες α) PVDF , β) PES και γ) ΝΥ. Αριστερή εικόνα κάτοψης – top down (90°) σε μεγέθυνση x200 , δεξιά εικόνα με κλίση (45°) σε μεγέθυνση x2000.

Από τις παραπάνω εικόνες επιβεβαιώνεται επίσης η τοπογραφία των μεμβρανών όπως είναι γνωστές από τον κατασκευαστή και αναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο με την PVDF να αποτελείται από ένα παχύ στρώμα ιών οι οποίες

διακρίνονται και στην παραπάνω εικόνα μεταξύ δυο λεπτών στρωμάτων πορώδους πολυμερούς PVDF. Αντίστοιχα η PES αποτελείται από πορώδες πλέγμα που μοιάζει με ιστό σε όλη την έκτασή του ενώ η μορφολογία της NY είναι παρόμοια με αυτή της PVDF καθώς έχει μορφή «σάντουιτς» με ίνες νάιλον να περιέχονται μεταξύ δύο λεπτών πορώδων στρωμάτων που μοιάζουν με σφουγγάρι. Στην περίπτωση της PES και της NY μεμβράνης δεν είναι εύκολα διακριτό το υπόστρωμα όπως στην PVDF όπου οι ίνες είναι διακριτές. Για να επιβεβαιωθεί λοιπόν η μορφολογία του εσωτερικού τους, καθώς δεν ήταν δυνατή μία φωτογραφία διατομής (cross-section) με τα εργαλεία που διαθέταμε, πραγματοποιήθηκε εγχάραξη με O₂ για μεγάλο χρονικό διάστημα (~ 4 λεπτά) με τα απαραίτητα διαλείμματα για να μην λιώσουν οι μεμβράνες ώστε να εμφανιστεί το εσωτερικό τους. Έτσι, παρατηρήθηκε πως η μορφολογία της PES δεν άλλαξε και είχε την ίδια μορφολογία σε όλη της την έκταση όπως αναφέρθηκε ενώ αντιστοίχως στην περίπτωση της NY εμφανίστηκαν ίνες όπως στην PVDF (Εικόνα 5.1-4).



Εικόνα 5.1-4. Διάκριση ιών στο υπόστρωμα της NY μεμβράνης μετά από εγχάραξη για μεγάλο χρονικό διάστημα

Τέλος, στην περίπτωση της PVDF γίνεται και μία αρχική μέτρηση της πίεσης υγρού εισόδου (LEP), καθώς μόνο σε εκείνη είναι εφικτό, για να έχουμε ένα σημείο αναφοράς και να παρακολουθείται η μεταβολή της τιμής αυτής στο διάστημα των διεργασιών που θα ακολουθήσουν. Το LEP που προέκυψε επομένως ήταν $\sim 1.20 \pm 0.05$ bar.

5.2 Επεξεργασία εμπορικών μεμβρανών με πλάσμα

Σε αυτή την ενότητα θα περιγραφούν όλες οι διαδικασίες που έλαβαν χώρα για την κατασκευή των υπερυδρόφοβων επιφανειών. Έχοντας καθορίσει το σημείο αναφοράς για τη σύγκριση μεταξύ των επεξεργασμένων και μη, μεμβρανών το επόμενο βήμα αφορά την επεξεργασία αυτών. Η «συνταγή» που θα χρησιμοποιηθεί αρχικά στην διπλωματική αυτή ως συνέχεια της δουλειάς του Ioannou et al. [25] αφορά την αύξηση της τραχύτητας των μεμβρανών χρησιμοποιώντας τεχνολογία πλάσματος εγχάρασσοντας με πλάσμα αερίου οξυγόνου O_2 και στη συνέχεια την εναπόθεση υπερυδρόφοβου υμενίου φθοράνθρακα χρησιμοποιώντας αέριο C_4F_8 (Teflon) ως μία διαδικασία 2-βημάτων (2-step process). Για τις τρεις δοκιμαζόμενες μεμβράνες, πριν πραγματοποιηθεί η 2-step διαδικασία, είναι αναγκαίο να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες των διεργασιών. Αυτό γίνεται προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη επιτρεπόμενη τραχύτητα χωρίς να λιώσουν ή να τρυπήσουν οι μεμβράνες ενώ στη συνέχεια κατά το δεύτερο βήμα να γίνει επαρκής εναπόθεση υμενίου ώστε να καλυφθεί χωρίς κενά η μεμβράνη αλλά να μην βουλώσουν οι πόροι των μεμβρανών, το οποίο θα φανεί σε περίπτωση πολύ μεγάλου LEP.

5.2.1 Εκτράχυνση μέσω εγχάραξης με αέριο O_2

Αρχικά, για την βελτιστοποίηση των συνθηκών πλάσματος που θα χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία των μεμβρανών, κόβονται μικρά κομμάτια από κάθε μεμβράνη στα οποία δοκιμάζονται διαφορετικοί χρόνοι, σχέση ισχύος (άρα και τάσης – bias ηλεκτροδίου) μεταξύ πηγής και ηλεκτροδίου, ροή αερίων και πίεση θαλάμου. Τα δείγματα μεταφέρονται και εισάγονται/κολλώνται (στις άκρες με κατάλληλη ταινία διπλής όψης για να παραμείνουν σταθερά καθ' όλη τη διάρκεια της εγχάραξης) όσο πιο κοντά στο κέντρο του αντιδραστήρα, τηρώντας παράλληλα το πρωτόκολλο εγχάραξης και αφήνοντας επαρκές διάστημα μεταξύ των δειγμάτων για να μην παρεμποδίζεται η δημιουργία μικρομάσκας που προέρχεται από ιοντοβολή του στόχου κατά την διάρκεια της εγχάραξης. Στη συνέχεια ακολουθεί η εγχάραξη με πλάσμα O_2 . Ύστερα από αρκετές δοκιμές οι συνθήκες του ICP αντιδραστήρα πλάσματος στις οποίες καταλήξαμε αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Τύπος διεργασίας	Συνεχής
Αέριο	O ₂
Ροή Αερίου	100 sccm
Πίεση αερίου	6 mTorr
Πηγή ισχύος	300 Watt
Ισχύς ηλεκτροδίου	300 Watt
Bias ηλεκτροδίου	200 Volt
Θερμοκρασία ηλεκτροδίου	15 °C
Συχνότητα λειτουργίας	13.56 MHz

Πίνακας 5.2.1. Συνθήκες εγχάραξης με πλάσμα αερίου O₂ σε αντιδραστήρα πλάσματος ICP

Οι συνθήκες για το πλάσμα παραμένουν ίδιες για όλα τα δείγματα με την διαφορά να παρουσιάζεται στους χρόνους κατεργασίας για κάθε μεμβράνη λόγω των διαφορετικών υλικών άρα και των αντοχών που παρουσιάζουν στις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τον βομβαρδισμό τους. Έτσι, η PVDF κατεργάστηκε για 3 συνολικά λεπτά σε κάθε πλευρά, η PES για 2 λεπτά σε κάθε πλευρά ενώ η NY για 1 λεπτό σε κάθε πλευρά. Για την αποφυγή ανάπτυξης μεγάλων θερμοκρασιών και την προστασία των μεμβρανών κάθε 1 λεπτό επεξεργασίας ακολουθούσε διάλειμμα 2-3 λεπτών. Οι χρόνοι κατεργασίας είναι οι τελικοί και βέλτιστοι χρόνοι που επιλέχθηκαν, ωστόσο έγιναν πολλά πειράματα δοκιμής όπως λ.χ 6 , 5 και 4 λεπτά εκτράχυνσης σε κάθε πλευρά της PVDF , 2 λεπτά σε κάθε πλευρά της NY κ.α τα οποία όμως πειράματα δεν έβγαζαν τα επιθυμητά αποτελέσματα στον χαρακτηρισμό τους στη συνέχεια αξιολογώντας την γωνία επαφής, την υστέρηση ή το LEP τους.

5.2.2 Εναπόθεση υπερυδροφόβου υμενίου με πλάσμα αερίου C₄F₈

Με το πέρας του πρώτου βήματος για την εκτράχυνση των μεμβρανών και την αλλαγή της τοπογραφίας τους, ακολουθεί το βήμα υπερυδροφοβοποίησής τους. Αυτό όπως αναφέρθηκε επιτυγχάνεται με την εναπόθεση ενός λεπτού υδροφόβου υμενίου μέσω πλάσματος αερίου φθοριωμένου κυκλοβουτανίου C₄F₈ και πραγματοποιείται επίσης σε αντιδραστήρα ICP. Τα δείγματα τοποθετούνται με τον ίδιο τρόπο στον αντιδραστήρα χωρίς να υπάρχει ανησυχία για τις μεταξύ τους αποστάσεις καθώς δεν πραγματοποιείται εκτράχυνση. Κατά την διαδικασία της εναπόθεσης, δεν

χρησιμοποιείται bias, με αποτέλεσμα οι ταχύτητες των ιόντων να είναι μικρότερες και επομένως η αύξηση της θερμοκρασίας να μην είναι τόσο μεγάλη όσο στην περίπτωση της εγχάραξης, συνεπώς δεν είναι αναγκαία η χρήση διαλειμμάτων. Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται στον αντιδραστήρα ICP για την εναπόθεση είναι οι παρακάτω:

Τύπος διεργασίας	Συνεχής
Αέριο	C ₄ F ₈
Ροή Αερίου	17.2 sccm
Πίεση αερίου	26 mTorr
Πηγή ισχύος	500 Watt
Ισχύς ηλεκτροδίου	0 Watt
Bias ηλεκτροδίου	0 Volt
Θερμοκρασία ηλεκτροδίου	15 °C
Συχνότητα λειτουργίας	13.56 MHz

Πίνακας 5.2.2. Συνθήκες εναπόθεσης με πλάσμα αερίου C₄F₈ σε αντιδραστήρα πλάσματος ICP

Πριν την τοποθέτηση των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τις παραπάνω συνθήκες πραγματοποιείται εναπόθεση σε δείγμα πυριτίου για 1 λεπτό προκειμένου να καθοριστεί το ακριβές πάχος που παρέχει η συγκεκριμένη συνταγή. Μεταφέροντας, μετά τη διεργασία, το πυρίτιο στην διάταξη του ελλειψόμετρου, μπορεί να καθοριστεί το πάχος του υμενίου που εναποτίθεται ανά λεπτό και προέκυψε 45-50 nm/min. Γνωρίζοντας αυτή την παράμετρο, τοποθετούνται τα δείγματα στον αντιδραστήρα και για την PVDF μεμβράνη, καθώς ήταν εξ αρχής υπερυδροφοβή και η εκτράχυνση ενίσχυσε αυτή την κατάσταση, κρίθηκε επαρκής εναπόθεση για 1:30 λεπτό σε κάθε πλευρά το οποίο αναλογεί σε ~75 nm υμενίου που καλύπτουν την τοπογραφία της μεμβράνης σαν πέπλο. Ταυτόχρονα, ο λόγος για τον οποίο ένα παχύ στρώμα υμενίου δεν επιδιώκεται στην συγκεκριμένη μεμβράνη είναι λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων της (0.45 μm) καθώς αυτοί μπορούν να «βουλώσουν» από το C₄F₈ και να οδηγηθούμε σε πολύ μεγαλύτερο από το επιθυμητό LEP με αποτέλεσμα την μείωση της ροής διαπερατότητας/απόσταξης. Αντίστοιχα στην περίπτωση των NY και PES μεμβρανών οι οποίες ήταν υπερυδροφιλικές αλλά είχαν και αρκετά μεγαλύτερο μέγεθος πόρου (1.2 μm), έτσι ώστε να μην υπάρχει η ανησυχία μήπως «βουλώσουν», έγινε εναπόθεση για 3 λεπτά σε κάθε πλευρά που αντιστοιχούν σε ~150 nm υμενίου.

Περίληπτικά φαίνονται στον πίνακα 5.2.3 τα αποτελέσματα για τις δοκιμές που έγιναν μέχρι την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών τόσο εγχάραξης όσο και εναπόθεσης μετά τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση των μεμβρανών (βλ. παράγραφο 5.2.3).

Membrane	Etching time (min)	Deposition time (min)	Contact Angle	LEP (bar)	Παρατηρήσεις
PVDF (0.45 μm)	6:00		168°	0.5/0.85/1.07	Μη αποδεκτό LEP
	5:00		169°	0.88/0.91	Μη αποδεκτό LEP
	4:00	1:30	170°	0.88/0.90	Μη αποδεκτό LEP
	3:00		168°	1.10/1.08	Αποδεκτές Συνθήκες
	2:00		168°	1.15/1.20	Δεν είχαμε τραχύτητα
NY (1.20 μm)	1:00	3:00	164°	1.10/1.11/1.10	Αποδεκτές Συνθήκες
	2:00	-	-	-	Έλιωσε
PES (1.20 μm)	2:00	3:00	164°	1.38/1.38	Αποδεκτές Συνθήκες

Πίνακας 5.2.3. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων διαφορετικών δοκιμών για κάθε μεμβράνη μέχρι την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών (πράσινα)

5.2.3 Χαρακτηρισμός επεξεργασμένων μεμβρανών

Μετά την επεξεργασία των μεμβρανών ακολουθεί ο χαρακτηρισμός αυτών ο οποίος χωρίζεται σε τέσσερα μέρη: α) Τον έλεγχο της υπερυδροφοβικότητας τους με την διάταξη της γωνίας επαφής και υστέρησης ενώ στην συνέχεια θα γίνουν και δοκιμές των μεμβρανών αυτών με βύθιση σε νερό και ύστερα με τη χρήση τεχνητών επιφανειοδραστικών υγρών με την ανάμιξη νερού και ισοπροπανόλης, β) Τον χαρακτηρισμό της τοπογραφίας των μεμβρανών στην διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για να εντοπιστούν οι αλλαγές που προκάλεσε η εκτράχυνση στα δείγματά μας, γ) Μετρήσεις για τον καθορισμό του LEP της κάθε μεμβράνης για να εντοπιστούν ανάλογα με την τιμή που προκύπτει τυχόν αστοχίες στους χρόνους εκτράχυνσης (<<1 bar) ή εναπόθεσης (>> 1 bar) και τέλος δ) Πείραμα καθορισμού του πορώδους των μεμβρανών για σύγκρισή τους με το αρχικό πορώδες των μεμβρανών.

5.2.3.1 Αξιολόγηση ιδιοτήτων διαβροχής

Έχοντας ως σημείο αναφοράς τις μετρήσεις διαβροχής που έγιναν για τις μη-επεξεργασμένες μεμβράνες, επαναλαμβάνονται τα πειράματα μέτρησης γωνιών επαφής με τον ίδιο τρόπο χρησιμοποιώντας αρχικά μόνο νερό με όγκο σταγόνας 5 μL . Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται συγκριτικά και με τα αρχικά στον παρακάτω πίνακα μαζί με τις αντίστοιχες εικόνες για τις γωνίες επαφής τους (Πίνακας 5.2.4. και Εικόνα 5.2-1).

Membranes	Mean pore size (μm)	Contact Angle		Hysteresis	
		Untreated / Treated	Untreated / Treated		
PVDF	0.45	$\sim 142^\circ / 168^\circ$	$\sim 15^\circ / < 5^\circ$		
PES	1.20	$0^\circ / 164^\circ$	$- / < 5^\circ$		
NY	1.20	$0^\circ / 164^\circ$	$- / < 5^\circ$		

Πίνακας 5.2.4. Συγκριτικά δεδομένα αξιολόγησης διαβροχής κατεργασμένων μεμβρανών



Εικόνα 5.2-1. Γωνίες επαφής επεξεργασμένων μεμβρανών PVDF (αριστερά) , PES (δεξιά) και NY (κάτω) μετά από εγχάραξη με πλάσμα O_2 και εναπόθεση με πλάσμα C_4F_8

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι εμφανές πως το πρώτο και σημαντικότερο βήμα επετεύχθη καθώς όλες οι μεμβράνες, συμπεριλαμβανομένων και των

υπερυδρόφιλων NY και PES, μετατράπηκαν σε υπερυδρόφοβες ($WCA > 150^\circ$) και με πολύ χαμηλή υστέρηση ($Hysteresis < 5^\circ$).

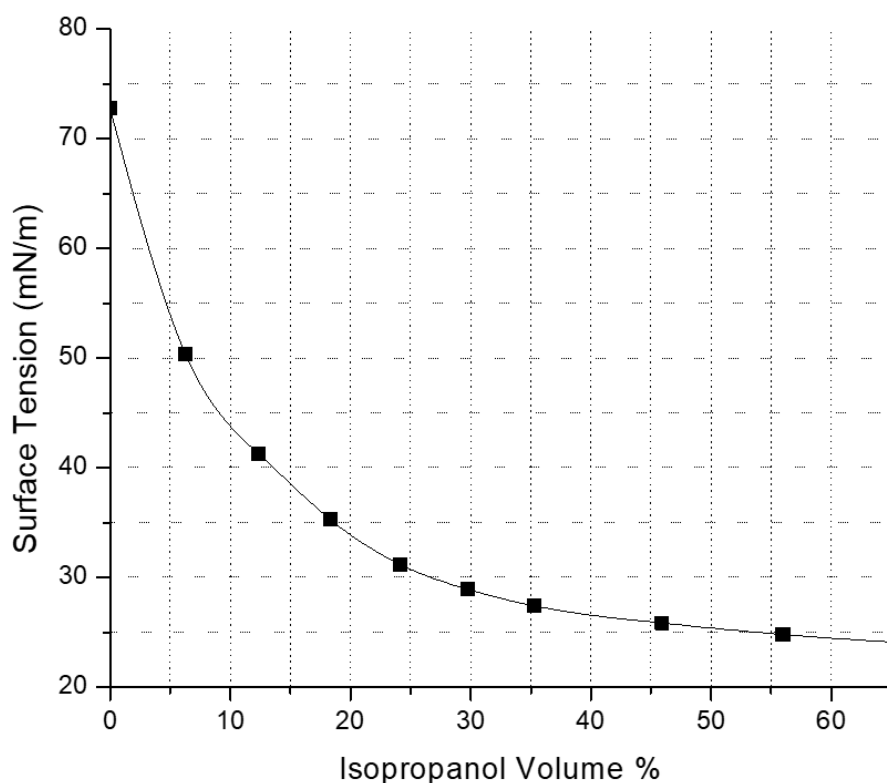
Ωστόσο, για την περαιτέρω διερεύνηση της υπερυδροφοβικότητας, οι μεμβράνες αυτές βυθίζονται σε νερό για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου ενώ παραμένουν για επιπλέον 3 ώρες βυθισμένες σε νερό που ζεσταίνεται στους 80°C για προσομοίωση του περιβάλλοντος στο οποίο θα έρχεται σε επαφή η μεμβράνη με τη ροή τροφοδοσίας (Εικόνα 5.2-2). Καθ' όλη τη διάρκεια της βύθισης παρατηρώντας πλάγια το ποτήρι ζέσεως οι μεμβράνες φαίνονται σαν καθρέπτης, πράγμα το οποίο οφείλεται στην αλλαγή του δείκτη διάθλασης από νερό σε αέρα λόγω του στρώματος αέρα της υπερυδρόφοβης κατάστασης.



Εικόνα 5.2-2. Εικόνες πειράματος βύθισης (immersion test)

Μετά την αφαίρεσή τους οι μεμβράνες παρέμειναν στεγνές και ακολούθησε ξανά μέτρηση της γωνίας επαφής τους και της υστέρησής τους δίνοντας τα ίδια αποτελέσματα (εντός λογικών σφαλμάτων).

Τέλος, γίνονται δοκιμές με διαφορετικά τεχνητά επιφανειοδραστικά διαλύματα. Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2-3 η επιφανειακή τάση που παρουσιάζει το απιονισμένο νερό είναι $\sim 72 \text{ mN/m}$ και προσθέτοντας συγκεκριμένες ποσότητες ισοπροπανόλης (που έχει επιφανειακή τάση 22.4 mN/m) μπορούν να προκύψουν διαλύματα με ενδιάμεσες επιφανειακές τάσεις.



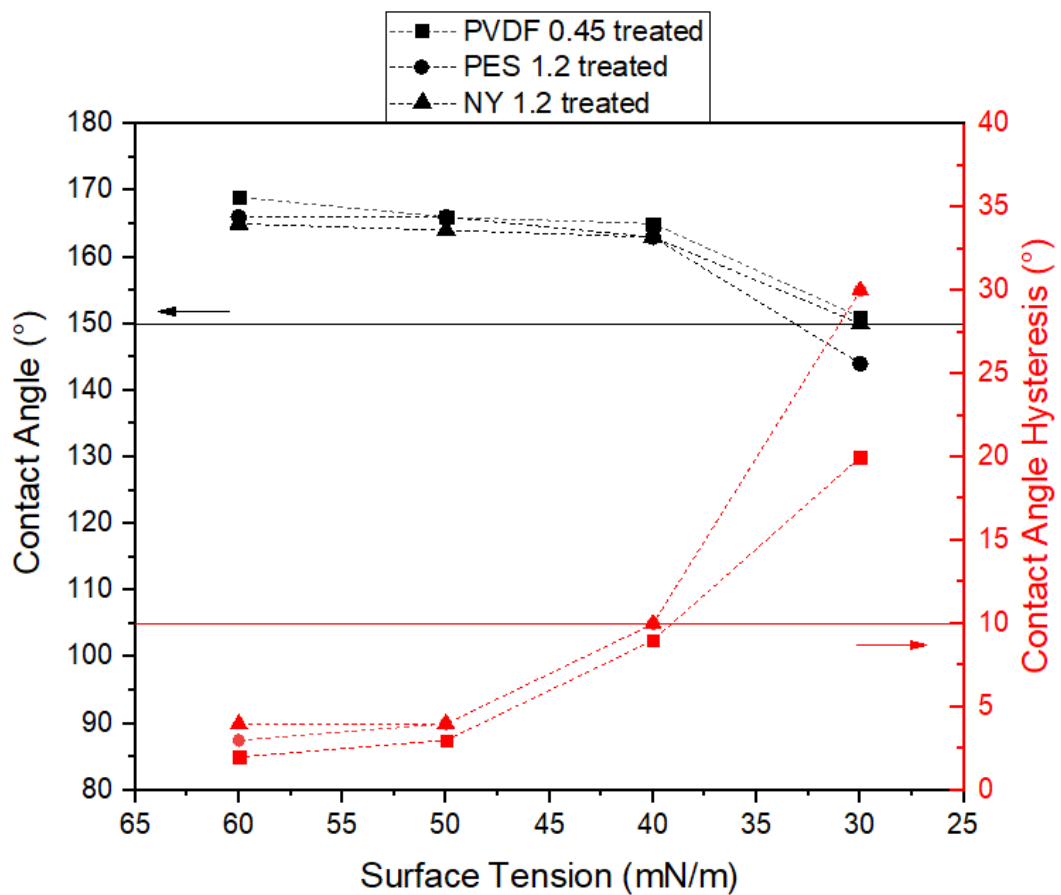
Εικόνα 5.2-3. Σχηματική απεικόνιση επιφανειακής τάσης διαλυμάτων αναλογικά με ποσοστό περιεχόμενης ισοπροπανόλης

Στην συγκεκριμένη περίπτωση κατασκευάσαμε διαλύματα με 4% , 6%, 14% και 27% v/v ισοπροπανόλη που αντιστοιχούσαν σε επιφανειακές τάσεις με ~60 , 50 , 40 και 30 mN/m. Το νερό που περιείχε η σύριγγα της διάταξης για την μέτρηση της γωνίας επαφής αντικαταστάθηκε σε κάθε περίπτωση από το αντίστοιχο διάλυμα που δοκιμαζόταν και πραγματοποιούταν το σχετικό πείραμα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

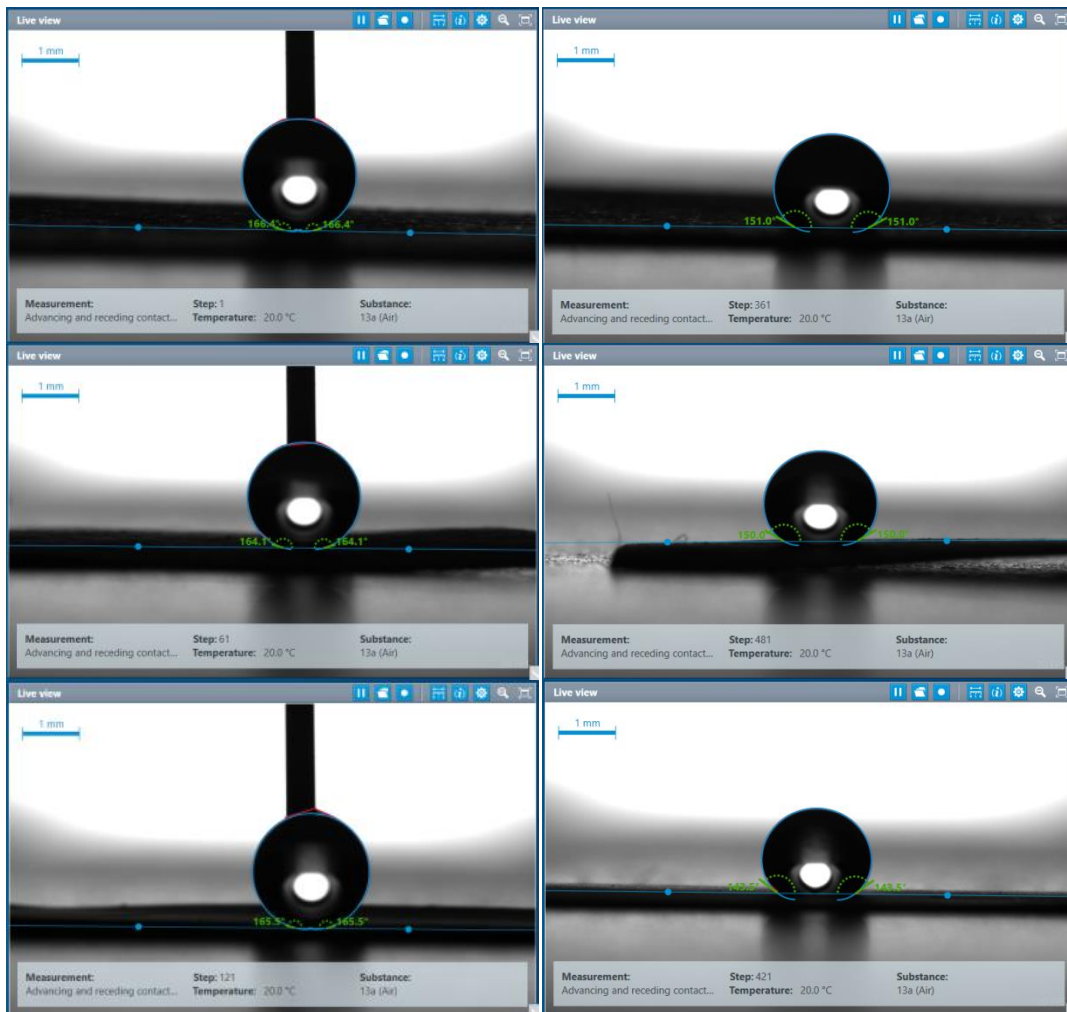
Treated Membranes	4% v/v (60 mN/m)	6% v/v (50 mN/m)	14% v/v (40 mN/m)	27% v/v (30 mN/m)
	CA / Hysteresis	CA / Hysteresis	CA / Hysteresis	CA / Hysteresis
PVDF (0.45μm)	169° / 2°	166° / 3°	165° / 9°	151° / ~20°
PES (1.20μm)	166° / 3°	166° / 4°	163 / 10°	144° / ~30°
NY (1.20 μm)	165° / 4°	164° / 4°	163 / 10°	150° / ~30°

Πίνακας 5.2.5. Δεδομένα μετρήσεων γωνιών επαφής και υστέρησης για διαφορετικά επιφανειοδραστικά διαλύματα

Έτσι, από τα παραπάνω συμπεραίνουμε πως οι τροποποιημένες επιφάνειες διατηρούν εύκολα την υπερυδροφοβικότητά τους μέχρι και το διάλυμα με 14% ισοπροπανόλη που αντιστοιχεί σε υγρά με επιφανειακή τάση ~40 mN/m με μία μικρή αύξηση στην υστέρησή τους αλλά παραμένοντας σε αποδεκτό επίπεδο ($\leq 10^\circ$). Αντίθετα, παρατηρείται έντονη μείωση στην γωνία επαφής και ειδικότερα μεγάλη αύξηση στην υστέρηση των μεμβρανών όταν μεταβαίνουμε στο τελευταίο διάλυμα που αφορά υγρά με επιφανειακή τάση ~30 mN/m. Παρ' όλα αυτά όλες συνεχίζουν να παρουσιάζουν μια σχετικά καλή γωνία επαφής μεταξύ 140° - 150° .



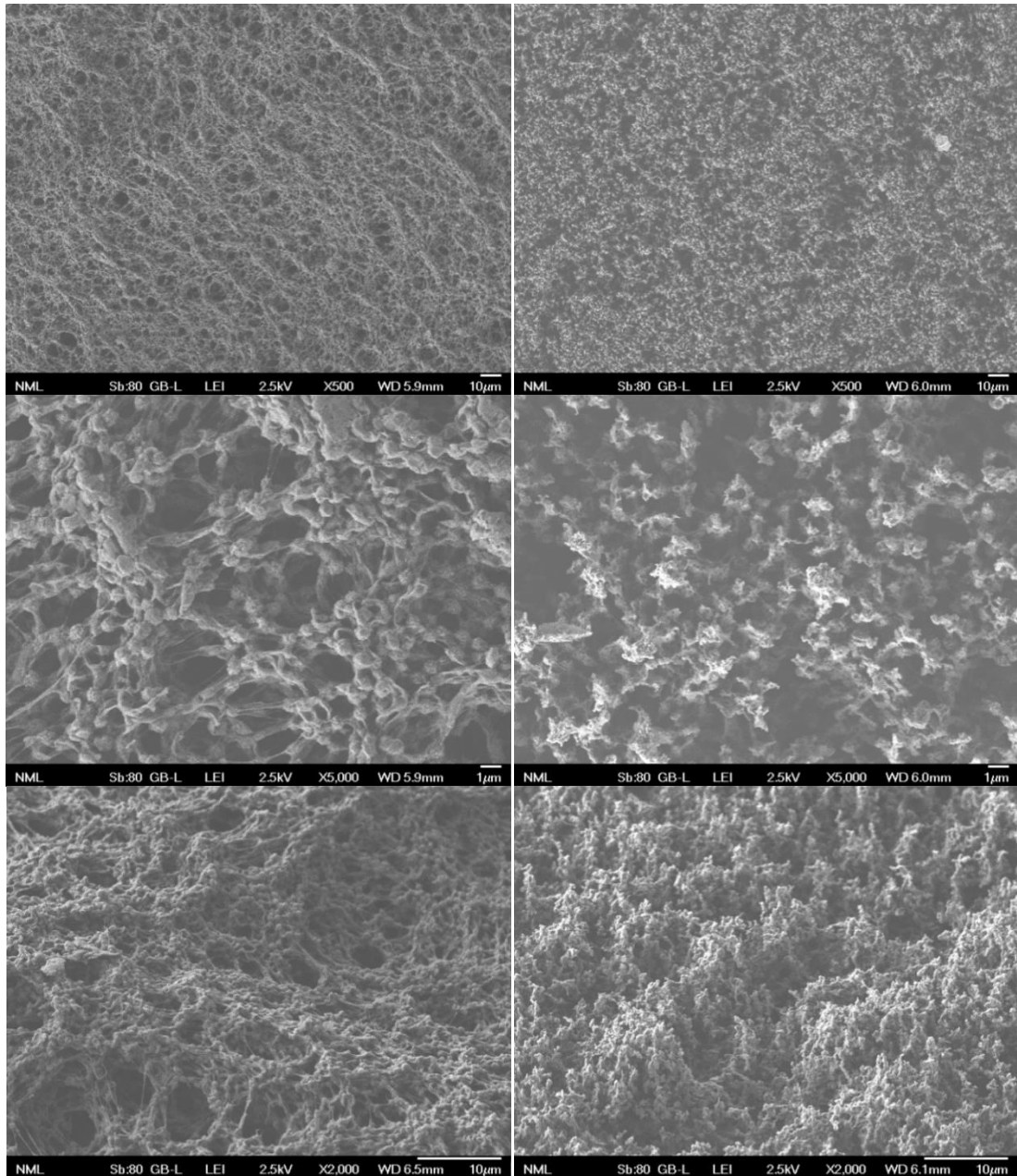
Εικόνα 5.2-4. Γραφική απεικόνιση τελικών αποτελεσμάτων για γωνίες επαφής και υστέρηση μεμβρανών με επιφανειοδραστικά διαλύματα διαφορετικής επιφανειακής τάσης



Εικόνα 5.2-5. Παραδείγματα μετρήσεων CA για διαφορετικά επιφανειοδραστικά διαλύματα (PVDF, NY , PES 6% αριστερά κ PVDF, NY , PES 27% δεξιά)

5.2.3.2 Χαρακτηρισμός επιφανειακής τοπογραφίας μεμβρανών

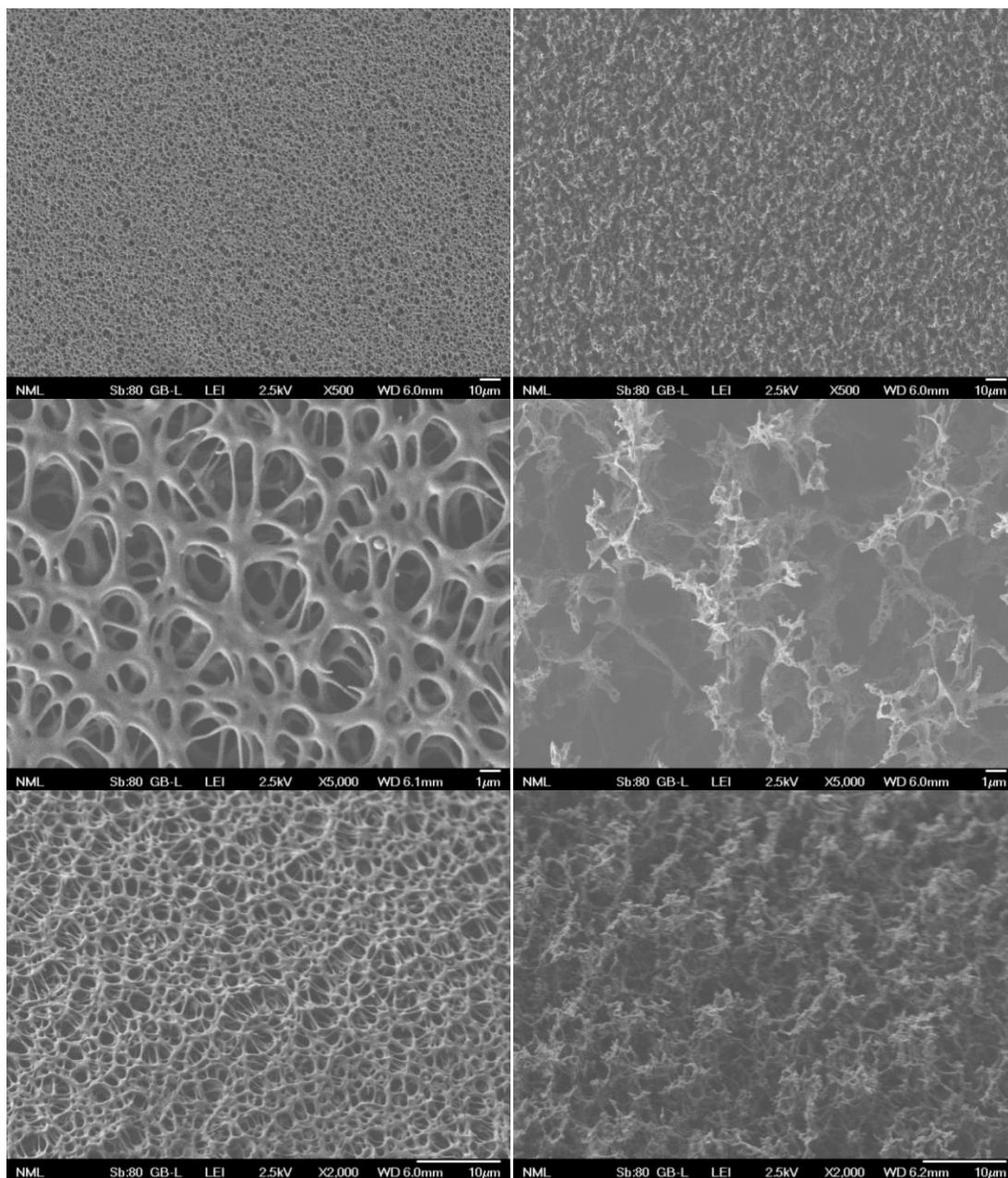
Στη συνέχεια, για τον έλεγχο της τοπογραφίας των επιφανειών μετά από την κατεργασία με πλάσμα O_2 και την επίστρωσή τους με ένα λεπτό υμένιο φθοράνθρακα μέσω πλάσματος C_4F_8 , έγινε η εξέτασή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Τα δείγματα τοποθετούνται κατάλληλα όπως έχει προαναφερθεί και γίνεται λήψη εικόνων σε κλίσεις 0° (κάτοψη - top down) και 45° σε ποικίλες μεγεθύνσεις (x100, x200, x500, x1000, x2000 και x5000 για top down και x500, x1000 και x2000 για κλίση 45°). Οι εικόνες των βέλτιστων μεμβρανών που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω σε σύγκριση με την αντίστοιχη μη-επεξεργασμένη εικόνα, που χρησιμοποιείται ως σημείο αναφοράς, σε ίδιες μεγεθύνσεις (x500 και x5000 κάτοψη και x2000 σε κλίση 45°). Η πρώτη σύγκριση αφορά την αρχικά υπερυδρόφοβη PVDF όπως φαίνεται στην εικόνα 5.2-6.



Εικόνα 5.2-6. Εικόνες SEM μη επεξεργασμένης (αριστερά) και κατεργασμένης (δεξιά) PVDF σε κάτοψη με μεγεθύνσεις x500 και x5000 και σε κλίση 45° x2000.

Από την εικόνα 5.2-6 παρατηρούμε πως η μορφολογία της επιφάνειας της PVDF που κατεργάστηκε για 3 λεπτά στον αντιδραστήρα πλάσματος οξυγόνου παρουσιάζει πυκνές δομές με μικρές αποστάσεις ανάμεσα στις κορυφές. Οι αριστερές εικόνες αφορούν την μη επεξεργασμένη περίπτωση ενώ οι δεξιάς είναι οι κατεργασμένες με επιλεγμένες, από τις εικόνες που πήραμε από το SEM, τις μεγεθύνσεις x500 και x5000 κάτοψης προκειμένου να φαίνεται τόσο η γενική τοπογραφία της μεμβράνης όσο και εστιασμένη η τραχύτητα που επιτεύχθηκε. Αντίστοιχα για κλίση 45° επιλέχθηκε η μεγέθυνση x2000 όπου φαίνεται προσεγγιστικά το ύψος στο οποίο ανέρχονται οι νανοδομές που

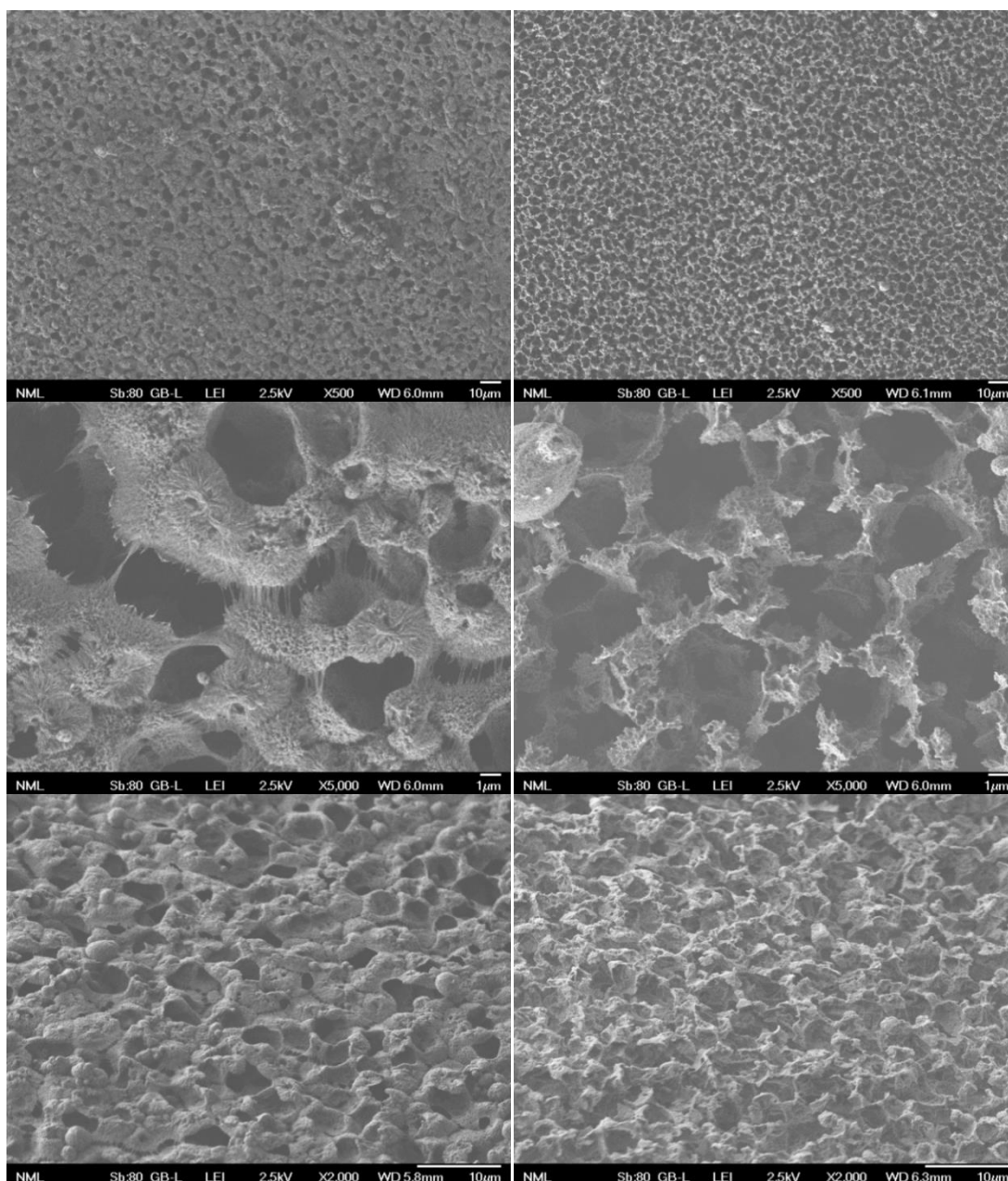
κατασκευάσαμε, φτάνοντας $\sim 1\mu\text{m}$ σε αυτήν τη περίπτωση. Σε κάθε περίπτωση γίνεται εμφανής η ομοιογενής κατανομή της νανοϋφανσης της επιφάνειας του δείγματος. Επιπλέον από τη μπάρα που βρίσκεται στην κάτω δεξιά περιοχή των εικόνων και που υποδεικνύει μια απόσταση ως μέτρο σύγκρισης, εξάγεται το συμπέρασμα πως η μέση απόσταση ανάμεσα στις κορυφές των δομών είναι περίπου 1-2 μm .



Εικόνα 5.2-7. Εικόνες SEM μη επεξεργασμένης (αριστερά) και κατεργασμένης (δεξιά) PES σε κάτοψη με μεγεθύνσεις x500 και x5000 και σε κλίση 45° x2000.

Στην εικόνα 5.2-7 φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας της PES που κατεργάστηκε για 2 λεπτά στον αντιδραστήρα πλάσματος οξυγόνου και παρουσιάζει επίσης πυκνές δομές με μικρές αποστάσεις ανάμεσα στις κορυφές. Από την κλίση των 45° διακρίνεται

προσεγγιστικά το ύψος στο οποίο ανέρχονται οι νανοδομές, φτάνοντας $>1\mu\text{m}$ σε αυτήν τη περίπτωση. Στην περίπτωση της PES η ομοιογενής κατανομή της νανοϋφανσης φαίνεται καλύτερη από την περίπτωση της PVDF η οποία λόγω των ινών στο υπόστρωμα παρουσίαζε κάποια κενά και «λόφους» στην έκτασή της. Παράλληλα, από τη μπάρα της απόστασης, η μέση απόσταση ανάμεσα στις κορυφές των δομών υπολογίζεται $\sim 2\text{-}3\mu\text{m}$.



Εικόνα 5.2-8. Εικόνες SEM μη επεξεργασμένης (αριστερά) και κατεργασμένης (δεξιά) NY σε κάτοψη με μεγεθύνσεις x500 και x5000 και σε κλίση 45° x2000.

Τέλος, στην εικόνα 5.2-8 φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας της NY που κατεργάστηκε για 1 λεπτό στον αντιδραστήρα πλάσματος οξυγόνου και παρουσιάζει όπως και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, πυκνές δομές με μικρές αποστάσεις

ανάμεσα στις κορυφές οι οποίες υπολογίζονται, με τη βοήθεια της κλίμακας για την απόσταση, στα ~2-3 μm . Από την κλίση των 45° το ύψος των νανοδομών, εκτιμάται να φτάνει ~400-500nm. Όπως και στην περίπτωση της PES, η NY παρουσιάζει πολύ καλή ομοιογένεια της νανοϋφανσης σε όλη την έκτασή της. Είναι λογικό οι δομές να έχουν μικρότερο ύψος δεδομένου του μειωμένου χρόνου κατεργασίας της συγκεκριμένης μεμβράνης. Κατά τη διαδικασία βελτιστοποίησης των συνθηκών έγινε η προσπάθεια αύξησης του χρόνου εγχάραξης αλλά η μεμβράνη εμφάνιζε σημεία στα οποία έλιωνε. Ίσως με ακόμα μεγαλύτερα διαλλείματα και μικρότερους χρόνος εγχάραξης μεταξύ αυτών να ήταν εφικτό να αυξηθεί ο συνολικός χρόνος εγχάραξης, καθώς με αυτή την τεχνική επιτεύχθηκε η συνολική εγχάραξη της NY για 4 λεπτά προκειμένου να δούμε το εσωτερικό της, όμως τότε δημιουργείται θέμα με το LEP όπως θα φανεί παρακάτω.

5.2.3.3 Πίεση υγρού εισόδου - LEP

Το τελευταίο βήμα χαρακτηρισμού αφορά την μέτρηση της πίεσης υγρού εισόδου – LEP κατά την οποία ελέγχεται αν οι χρόνοι επεξεργασίας είτε στην εκτράχυνση είτε στην εναπόθεση ήταν οι βέλτιστοι για τις μεμβράνες αυτές. Η ιδανική τιμή την οποία επιδιώκουμε είναι το 1 bar (gauge pressure). Αν η LEP είναι αισθητά υψηλότερη από την τιμή αυτή τότε θεωρούμε πως ο χρόνος της εναπόθεσης ήταν μεγαλύτερος από όσο έπρεπε και βουλώσαμε τους πόρους της μεμβράνης με αποτέλεσμα να χρειάζεται υποβοήθηση με μεγάλη πίεση προκειμένου το νερό να διαπεράσει τη μεμβράνη, το οποίο μεταφράζεται σε μειωμένη ροή διαπερατότητας κατά τη διάρκεια του MD. Αντίθετα, αν η τιμή είναι αρκετά μικρότερη τότε ο χρόνος της εγχάραξης είναι αντίστοιχα μεγαλύτερος από τον βέλτιστο, καθώς με την διαδικασία αυτή αναγκαστικά διευρύνονται οι πόροι, και σημαίνει λοιπόν πως έχουμε «τρυπήσει» τις μεμβράνες, καθιστώντας τις ευάλωτες σε φαινόμενα διαβροχής και μόλυνσης του διαπερατού άρα αποτυχία της MD διαδικασίας. Επομένως, η κάθε μεμβράνη αφού κόπηκε σε κατάλληλα κυκλικά δείγματα και τοποθετήθηκε στην ειδική μονάδα, πραγματοποίησε το σχετικό πείραμα LEP. Για κάθε μεμβράνη το πείραμα επαναλήφθηκε 2-3 φορές. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Μεμβράνη	Πίεση υγρού εισόδου – LEP (bar)
PVDF (0.45μm)	1.09 ± 0.01
PES (1.2μm)	1.38 ± 0.01
NY (1.2μm)	1.10 ± 0.01

Πίνακας 5.2.6. Αποτελέσματα πίεσης εισόδου υγρού – LEP μετά την επεξεργασία των μεμβρανών PVDF, PES και NY με εγχάραξη O₂ και εναπόθεση C₄F₈

Τα αποτελέσματα για τις συγκεκριμένες μεμβράνες δείχνουν πως οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, σε συνέχεια των δύο προηγούμενων χαρακτηρισμών, ήταν σχεδόν οι βέλτιστες καθώς και για τις τρεις περιπτώσεις το LEP προκύπτει πολύ κοντά στο επιθυμητό 1 bar. Στην περίπτωση της PES και της NY το πείραμα μέτρησης LEP δεν ήταν δυνατό προηγουμένως καθώς ήταν υπερυδροφίλες και βρέχονταν αμέσως ενώ τώρα καθίσταται δυνατή και η μέτρηση του LEP τους αλλά πετυχαίνουν και μία πολύ ικανοποιητική τιμή πολύ κοντά στο 1 bar. Σε αυτό το σημείο να αναφερθεί πως όπως φαίνεται στην NY με μόλις 1 λεπτό εγχάραξης με O₂ και 3 λεπτά C₄F₈, που αντιστοιχεί σε ~140-150 nm, το LEP είναι ~1.1 bar. Για αυτόν τον λόγο είπαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο πως αυξάνοντας τον χρόνο εγχάραξης για την περίπτωση της NY δημιουργεί θέματα με το LEP και επομένως δεν θα ήταν οι βέλτιστες συνθήκες. Από την άλλη, για την PVDF το σημείο αναφοράς της μη επεξεργασμένης μεμβράνης ήταν ήδη αρκετά κοντά στο 1 bar (~1.2 bar) αλλά φαίνεται πως προσεγγίστηκε με ακόμα μεγαλύτερη ακρίβεια μετά την επεξεργασία με πλάσμα φτάνοντας ~ 1.09 bar.

5.2.3.4 Μέτρηση πορώδους και υπολογισμός δαιδαλώδους

Για τον υπολογισμό του πορώδους (βλ. 2.3.3) πραγματοποιήθηκε μέτρηση του βάρους κάθε μεμβράνης πριν την βύθισή της. Στη συνέχεια οι μεμβράνες βυθίζονται σε ισοπροπανόλη προκειμένου να εισέλθει υγρό από όλους τους πόρους της και η περίσσεια ισοπροπανόλης αφαιρέθηκε με χαρτί από κάθε πλευρά. Μετά ξαναγίνεται μέτρηση των βρεγμένων μεμβρανών ώστε να υπολογισθεί τελικά το πορώδες τους σύμφωνα με τον τύπο (2.14):

$$\varepsilon = \frac{\frac{W_{iso+pol} - W_{pol}}{\rho_{iso}}}{\frac{W_{iso+pol} - W_{pol}}{\rho_{iso}} + \frac{W_{pol}}{\rho_{pol}}}$$

όπου, w_{pol} είναι το βάρος του δείγματος της μεμβράνης, $w_{iso+pol}$ είναι το βάρος του δείγματος της μεμβράνης εμποτισμένου σε ισοπροπανόλη, ρ_{iso} είναι η πυκνότητα της ισοπροπανόλης και ρ_{pol} είναι η πυκνότητα του πολυμερούς του υλικού της μεμβράνης [176]. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνολικά 3 φορές για κάθε μεμβράνη ώστε να βρεθεί ο μέσος όρος του πορώδους και το σφάλμα του. Έτσι οι παραπάνω μετρήσεις οδηγούν στα παρακάτω αποτελέσματα για το πορώδες κάθε μεμβράνης. Χρησιμοποιώντας τον τύπο 2.5 για τον αριθμό Knudsen βρίσκουμε πως στην περίπτωσή μας βρισκόμαστε στην περιοχή μετάβασης (transition phase) για $0.01 < K_n < 10$ ($0.1\lambda_w < d_p < 100\lambda_w$). Έτσι γνωρίζοντας την περιοχή στην οποία βρισκόμαστε όσον αφορά την διαπερατότητα της μεμβράνης και το πορώδες, μπορεί επίσης τώρα εύκολα να υπολογιστεί το δαιδαλώδες που συνδέεται άμεσα με το πορώδες από τον τύπο (2.15).

Τύπος μεμβράνης	Πορώδες ε (%)	Δαιδαλώδες τ
PVDF 0.45 μ m	66.5 \pm 0.8	2.68
PVDF 0.45 μ m 3 min O ₂ + 1:30 min C ₄ F ₈	66.6 \pm 0.3	2.67
PES 1.20 μ m	83.9 \pm 0.2	1.61
PES 1.20 μ m 2 min O ₂ + 3:00 min C ₄ F ₈	86.3 \pm 0.2	1.50
NY 1.20 μ m	58.0 \pm 1.5	3.47
NY 1.20 μ m 1 min O ₂ + 3:00 min C ₄ F ₈	62.9 \pm 1.0	2.99

Πίνακας 5.2.7. Αποτελέσματα μέτρησης πορώδους για τις επεξεργασμένες, και μη, μεμβράνες και υπολογισμών για το δαιδαλώδες

6 Απόσταση μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής - DCMD για αφαλάτωση

Οι μεμβράνες που κρίθηκαν βέλτιστες, βάσει του χαρακτηρισμού που προηγήθηκε, θα χρησιμοποιηθούν για τα πειράματα αφαλάτωσης με την τεχνική της απόσταξης μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής.

6.1 Απόσταση μέσω μεμβράνης μη επεξεργασμένων μεμβρανών

Προκειμένου να γίνει σύγκριση του τελικού αποτελέσματος από την επεξεργασία των μεμβρανών αυτών πρέπει να υπάρχει ένα σημείο αναφοράς για την απόδοση των μεμβρανών στην αφαλάτωση. Η διαδικασία της απόσταξης με χρήση μεμβράνης

(MD) είναι δυνατή μόνο με υδρόφοβες ή ακόμα καλύτερα υπερυδρόφοβες μεμβράνες. Αρχίζοντας από αυτό το προαπαιτούμενο, είναι προφανές πως οι PES και NY, που είναι από τη φύση τους υπερυδρόφιλες, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για MD. Έτσι, αν τελικά μετά την επεξεργασία τους μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν, είναι ανθεκτικές και δίνουν ικανοποιητική ροή διαπερατότητας (Distillation Flux) θα έχει επιτευχθεί ο στόχος της παρούσας διπλωματικής για αυτές. Ομοίως, για να επιτευχθεί ο στόχος αυτός για την περίπτωση της PVDF η οποία είναι εξ αρχής υδρόφοβη, πραγματοποιείται πείραμα DCMD με την εμπορική μεμβράνη για να καταγραφεί η απόδοσή της η οποία θα είναι το σημείο αναφοράς το οποίο θα πρέπει να ξεπεράσει η επεξεργασμένη μεμβράνη στη συνέχεια.

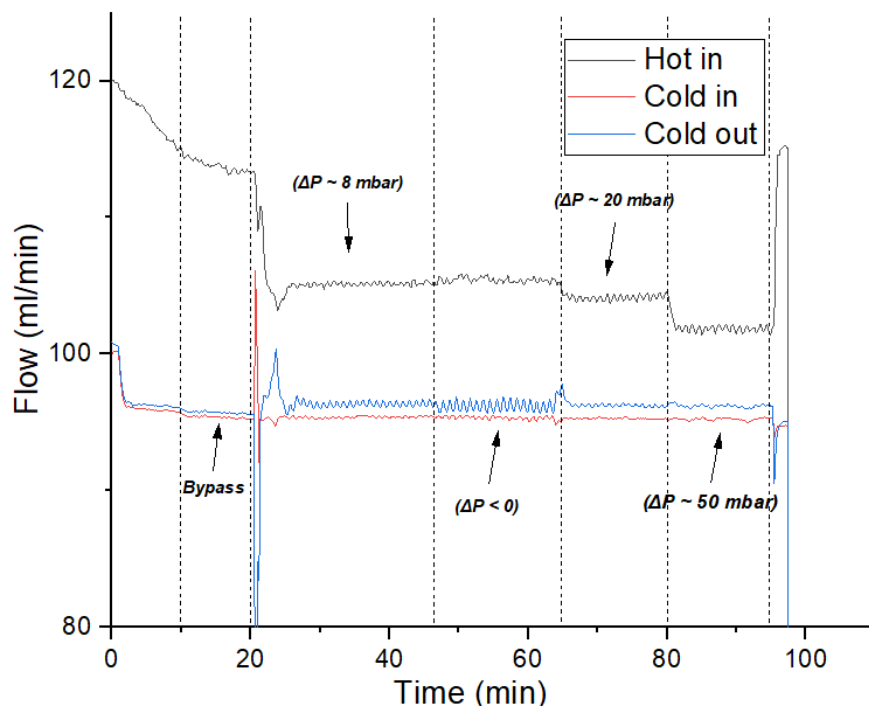
Για την διαδικασία αυτή αρχικά κόβεται κατάλληλα κομμάτι της μη επεξεργασμένης PVDF με ωφέλιμη επιφάνεια όσο το εμβαδόν της μονάδας (module), δηλαδή 21.02 cm^2 , που χρησιμοποιείται για MD μαζί με ένα λεπτό υδρόφιλο φορέα σε επαφή με το καθαρό νερό (permeate carrier) που θα είναι υπεύθυνο για την αποτελεσματικότερη συμπύκνωση των υδρατμών στην πλευρά του διαπερατού. Η μεμβράνη τοποθετείται έτσι ώστε να έρχεται σε επαφή με το αλατούχο νερό σε ένα κανάλι ροής τροφοδοσίας στην μπροστινή πλευρά. Ένα λουτρό κυκλοφορίας νερού με θερμοστάτη θέρμινε το αλατούχο νερό τροφοδοσίας στην απαιτούμενη θερμοκρασία των $\sim 75^\circ\text{C}$. Το αλατούχο νερό περιέχει σε κάθε περίπτωση 30 g/L NaCl . Μετρητής αγωγιμότητας μετρούσε την αλατότητα και μια αντλία νερού με μαγνητική σύζευξη χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη του ρυθμού ροής που χρειαζόταν για το πείραμα. Το ζεστό αλατούχο νερό (θα αναφερόμαστε σε αυτό ως ροή τροφοδοσίας) επέστρεφε στο δοχείο τροφοδοσίας αφού περνούσε πάνω από την επιφάνεια της μεμβράνης. Λόγω της βαθμίδας πίεσης κατά μήκος της μεμβράνης, που προκλήθηκε από τη διαφορά θερμοκρασίας σε κάθε πλευρά, οι υδρατμοί περνάνε μέσα από τους πόρους της μεμβράνης και συμπυκνώνονται με τη βοήθεια του υδρόφιλου φορέα στην πλευρά του διαπερατού όπου υπάρχει συνεχόμενη ροή κρύου νερού. Η θερμοκρασία της κυκλοφορίας του ψυκτικού μέσου, στους $\sim 15^\circ\text{C}$, ρυθμιζόταν αντίστοιχα από κυκλοφορητή ψυχρού υδατόλουτρου (F25-HE, Julabo) έτσι ώστε η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ τροφοδοσίας και διαπερατού να είναι σταθερά στους $\Delta T = 60^\circ\text{C}$. Η ροή απόσταξης και η αγωγιμότητα μετρούνταν συνεχώς με αγωγιμόμετρο, αισθητήρες θερμοκρασίας, μετατροπείς πίεσης και μετρητές ροής που ήταν εγκατεστημένοι στη διάταξη. Η απόρριψη άλατος, η παροχή και η πίεση

στην τροφοδοσία και στον βρόχο ψυκτικού παρακολουθούνταν καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Για την πίεση μεταξύ των ροών από τις δύο πλευρές της μεμβράνης λόγω κατασκευαστικού σφάλματος της διάταξης είναι αναγκαίως ο «στραγγαλισμός» της ροής τροφοδοσίας ώστε να παραμένει η $\Delta P = P_{\text{hot in}} - P_{\text{cold in}} = \sim 50 \text{ mbar}$ υπέρ της τροφοδοτούμενης ροής. Όλα τα μετρούμενα δεδομένα παρακολουθούνται σε πραγματικό χρόνο και αποθηκεύονται σε υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό. Η διαχείριση τόσο της εμπορικής PVDF όσο και για όλες τις επεξεργασμένες μεμβράνες στη συνέχεια των πειραμάτων (PVDF, NY, PES) γίνεται με τον ίδιο τρόπο όσον αφορά την απόσταξη μέσω μεμβράνης.

6.1.1 Αρχικά αποτελέσματα MD εμπορικής μεμβράνης PVDF

Η διαδικασία της απόσταξης διήρκησε 65 λεπτά με σταθερή διαφορά θερμοκρασίας $\Delta T \sim 60^\circ\text{C}$. Οι ροές της τροφοδοσίας και του διαπερατού παρέμεναν περίπου σταθερές σε τιμές $\sim 103 \text{ mL/min}$ και $\sim 95 \text{ mL/min}$ αντίστοιχα. Επιπλέον μετά τον στραγγαλισμό της τροφοδοτούμενης θερμής ροής η διαφορά πίεσης ήταν $\Delta P = P_{\text{hot in}} - P_{\text{cold in}} = \sim 45 \text{ mbar}$. Καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος η αγωγιμότητα του διαπερατού παρέμεινε κάτω από 5 mS/cm . Ο τύπος με τον οποίο υπολογίζεται η ροή διαπερατού είναι $J = \frac{\text{Αύξηση βάρους διαπερατής ροής}}{\text{Εμβαδόν μεμβράνης} \cdot \text{Χρόνος}}$ όπου το εμβαδόν της μεμβράνης/ωφέλιμης επιφάνειας για την μονάδα ακετάλης είναι $\sim 21.02 \text{ cm}^2$, ενώ η αύξηση στο βάρος του διαπερατού αφορά την διαφορά μεταξύ των όγκων που εισέρχονται (feed) και εξέρχονται (permeate) από την μονάδα $V_{\text{out}} - V_{\text{in}} - V_{\text{bypass}}$ όπου στην συγκεκριμένη διάταξη το V_{bypass} αναφέρεται σε λειτουργική διαφορά όγκου μεταξύ των δύο ροών πριν την έναρξη της MD, σαν «συστηματικό» σφάλμα το οποίο υπολογίζεται στην αρχή κάθε πειράματος MD ώστε να αφαιρείται κατάλληλα.

Με το πέρας του πειράματος αναφοράς γίνεται λήψη των δεδομένων μέσω του, συνδεδεμένου με την διάταξη, λογισμικού προκειμένου να πραγματοποιηθεί η επεξεργασία των δεδομένων. Τα αποτελέσματα αυτά αναπαριστώνται γραφικά σε περιβάλλον Origin στην εικόνα 6.1-1.



Εικόνα 6.1-1. Γραφική απεικόνιση δεδομένων MD για την μη επεξεργασμένη PVDF

Η επεξεργασία των δεδομένων (η οποία θα επαναληφθεί και στα επόμενα παρόμοια πειράματα DCMD) γίνεται αρχικά διαχωρίζοντας την περιοχή που η διάταξη βρίσκεται σταθερά σε bypass δηλαδή από το λεπτό 10 έως το λεπτό 20 των μετρήσεων (Εικόνα 6.1-1), ώστε να υπολογισθεί το συστηματικό σφάλμα όγκου, και την περιοχή που πραγματοποιείται το πείραμα απόσταξης μέσω μεμβράνης (από το λεπτό 30 έως 95) για τη λήψη των υπόλοιπων δεδομένων. Όπως φαίνεται στο γράφημα της εικόνας 6.1-1 δοκιμάστηκαν ποικίλες τιμές διαφοράς πίεσης ΔP μεταξύ των ροών τροφοδοσίας και διαπερατού ώστε να καταλήξουμε πως τα βέλτιστα αποτελέσματα με τις μικρότερες αυξομειώσεις προκύπτουν για τιμές ΔP μεταξύ 20-50 mbar όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 6.1-2).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	Time (min)	Hot in (ml/min)	Cold in (ml/min)	Cold out (ml/min)		Bypass (min 10-20)			MD (min 30-95)				
2	0.000000	120.033370	99.988850	100.884060		Cold in Avg	Cold out Avg	Vbypass	Cold in Avg	Cold out Avg	Vout-Vin	Flux	SR %
3	0.169260	120.105000	100.127280	100.788150		95.396	95.739	0.343	95.245	96.191	0.9458	17.19	99.99975
4	0.335940	119.909160	100.196100	100.712550									
5	0.519260	119.887310	100.221110	100.649370									
6	0.702590	119.884230	100.215100	100.599080									
7	0.869270	119.781700	100.246480	100.601210									
8	1.052590	119.407360	99.382060	99.778840									
9	1.219270	119.232770	98.116810	98.488400									
10	1.402600	119.314640	97.365520	97.731850									

Εικόνα 6.1-2. Επεξεργασία δεδομένων πειράματος αναφοράς για αφαλάτωση μέσω MD με την μη επεξεργασμένη μεμβράνη PVDF

Για τους χρόνους αυτούς επομένως υπολογίζεται ο μέσος όρος της ροής που εισέρχεται στο διαπερατό (Cold in) και αντίστοιχα της ροής διαπερατού που εξέρχεται μαζί με τους υδρατμούς από την τροφοδοσία λόγω τάσης ατμών (Cold out). Τότε το V_{bypass} υπολογίζεται από την διαφορά του μέσου όρου αυτών των ροών στο διάστημα που η διάταξη βρίσκεται σε bypass ενώ η διαφορά όγκου $V_{\text{out}} - V_{\text{in}}$ υπολογίζεται από τους μέσους όρους των ροών για το διάστημα που πραγματοποιείται το πείραμα MD. Έτσι, ο τύπος για τη ροή διαπερατότητας μετά από τις αντίστοιχες μεταβολές και υπολογισμούς προκειμένου να βγαίνει σε μονάδες LMH = $\frac{\text{L}}{\text{m}^2\text{h}}$ είναι [176]:

$$\text{Flux} = \frac{V_{\text{out}} - V_{\text{in}} - V_{\text{bypass}}}{A_{\text{mem}}} \cdot \rho_{\text{cw}} \quad (6.1)$$

Όπου το εμβαδόν της μεμβράνης στην μονάδα ακετάλης είναι $A_{\text{mem}} = 21.02 \text{ cm}^2$ και η πυκνότητα του νερού είναι $\rho_{\text{cw}} = 0.9982 \text{ g/mL}$. Έτσι, για το συγκεκριμένο πείραμα η διαφορά όγκων βγαίνει $V_{\text{out}} - V_{\text{in}} - V_{\text{bypass}} = 0.343 \text{ mL/min}$ και προκύπτει τελικά ότι η ροή διαπερατότητας είναι $\text{Flux} = 17.19 \text{ LMH}$. Τέλος, πρέπει να γίνει υπολογισμός της απόρριψης αλάτων (SR) μέσω του τύπου:

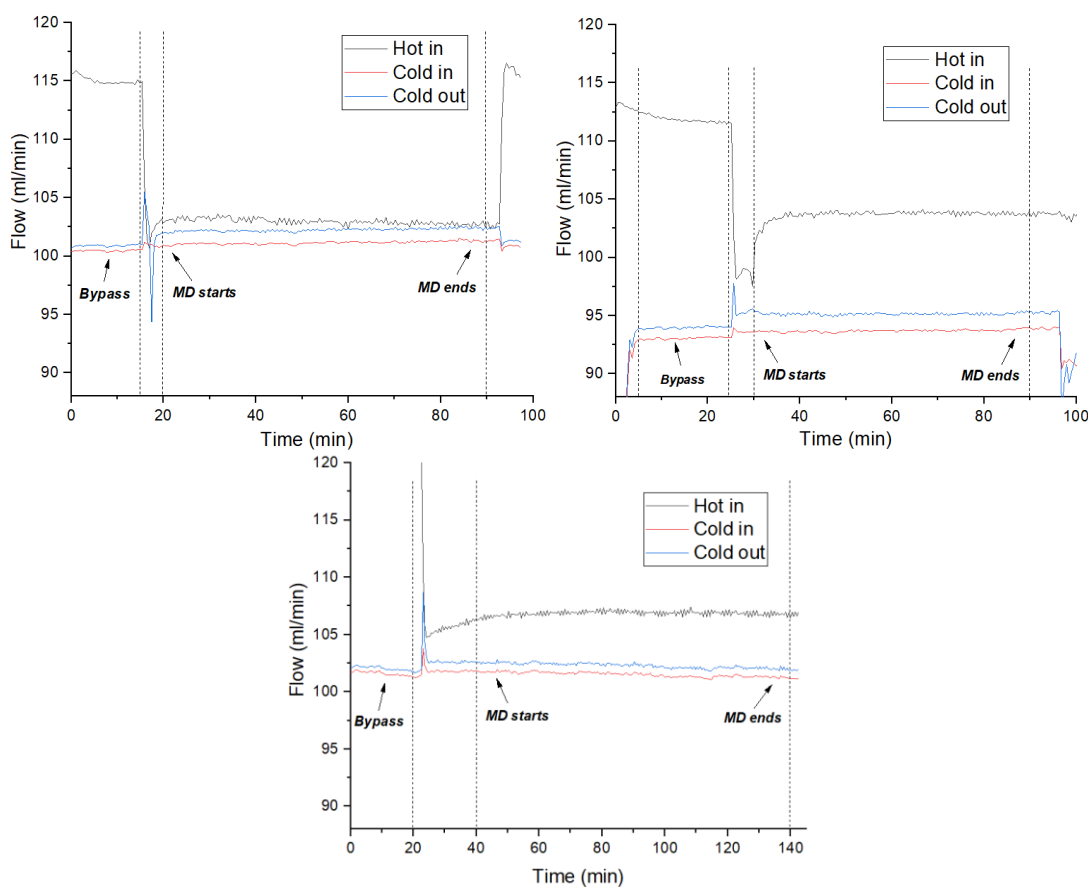
$$\text{SR} = \left(1 - \frac{\text{Αγωγιμότητα διαπερατού νερού}}{\text{Αγωγιμότητα νερού τροφοδοσίας}} \right) \cdot 100\% \quad (6.2)$$

Η οποία προκύπτει $\text{SR} > 99.99. \%$ υποδεικνύοντας πως το πείραμα ήταν επιτυχημένο με τέλεια απόρριψη αλάτων, επομένως δεν υπήρξε διαβροχή της μεμβράνης με οποιονδήποτε τρόπο.

Από το πείραμα αναφοράς που έγινε επομένως για την PVDF υπάρχουν τώρα κάποιες τιμές ορόσημα όσον αφορά την ροή και την απόρριψη αλάτων. Ήταν αναμενόμενο πως η τελευταία θα ήταν πολύ υψηλή καθώς η PVDF ήταν σχεδόν υπερυδροφοβή εξ αρχής (με $\text{CA} = 142^\circ$ και $\text{Hysteresis} \sim 9^\circ$).

6.2 Απόσταση μέσω μεμβράνης επεξεργασμένων μεμβρανών

Οι τρεις πλέον υπερυδροφοβες μεμβράνες κόβονται σε κατάλληλα μεγέθη (παραλληλόγραμμα μεγαλύτερα από την ωφέλιμη επιφάνεια της μονάδας ακετάλης, δηλ. $> 21.02 \text{ cm}^2$) και σε κάθε περίπτωση πραγματοποιείται το πείραμα αφαλάτωσης όπως έχει περιγραφεί για την περίπτωση της μη επεξεργασμένης PVDF (βλ. 6.1). Τα γραφήματα του MD για τις τρεις περιπτώσεις φαίνονται στην εικόνα 6.2-1.



Εικόνα 6.2-1. Γραφική απεικόνιση δεδομένων MD για τις μεμβράνες PVDF (αριστερά), PES (δεξιά) και NY (κάτω)

Αναλύοντας τα δεδομένα που καταχωρήθηκαν μέσω του λογισμικού που είναι ενσωματωμένο στην διάταξη MD, παρατηρείται πως οι συνθήκες για κάθε μεμβράνη παρέμειναν σταθερές με μικρές αλλαγές να υπάρχουν στο V_{bypass} το οποίο καθορίζεται εκ νέου για κάθε πείραμα και είναι συστηματικό σφάλμα της διάταξης. Στην αρχή κάθε πειράματος το σύστημα αφήνεται να σταθεροποιηθεί για τουλάχιστον 15-20 λεπτά σε Bypass ώστε να υπολογιστεί το V_{bypass} . Στη συνέχεια γίνεται έναρξη της MD διαδικασίας για την οποία επιθυμούμε τουλάχιστον 60 λεπτά σταθερής λειτουργίας για την λήψη αποτελεσμάτων. Οι ροές διαπερατότητας παρέμειναν κοντά στα 100 ml/min και η διαφορά πίεσης μεταξύ τροφοδοσίας και διαπερατού μέσα από δοκιμές πριν τα πειράματα αφαλάτωσης κρίθηκε πως είναι βέλτιστη όταν κυμαίνεται μεταξύ 20-50 mbar το οποίο και συνέβη σε κάθε περίπτωση με μικρές διακυμάνσεις.

6.2.1 Τελικά αποτελέσματα MD επεξεργασμένων μεμβρανών

Με το πέρας των πειραμάτων αφαλάτωσης και χρησιμοποιώντας τους τύπους για την ροή διαπερατότητας (Distillation Flux) και την απόρριψη αλάτων (SR) σε κάθε περίπτωση προκύπτει, όπως φαίνεται από την ανάλυση δεδομένων της εικόνας 6.2-2, για την επεξεργασμένη PVDF ροή Flux = 19.15 LMH , ενώ στις περιπτώσεις των αρχικά υπερυδρόφιλων PES και NY προκύπτει 15.33 και 9.31 LMH αντίστοιχα. Όσον αφορά την περίπτωση της απόρριψης αλάτων, σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε τέλεια απόρριψη > 99.99 % .

i)												
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Time (min)	Hot in (ml/min)	Cold in (ml/min)	Cold out (ml/min)		Bypass (min 1-14)			MD (min 20 - 90)				
					Cold in Avg	Cold out Avg	Vbypass	Cold in Avg	Cold out Avg	Vout-Vin	Flux	SR %
1	0.00000	115.61313	100.39532	100.68783								
2	0.51508	115.68369	100.42754	100.81645	100.462	100.899	0.437	101.140	102.249	1.109	19.15	99.999761
3	1.01509	115.91363	100.47355	100.88831								
4	1.53175	115.70313	100.45435	100.89241								
5	2.04842	115.55383	100.50947	100.93283								
6	2.56508	115.36924	100.37816	100.79661								
7	3.06509	115.27254	100.48984	100.90187								
8	3.58175	115.22765	100.51260	100.93415								
9	4.09842	115.24435	100.52592	100.95528								
10												
ii)												
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Time (min)	Hot in (ml/min)	Cold in (ml/min)	Cold out (ml/min)		Bypass (min 5-24)			MD (min 30-90)				
					Cold in Avg	Cold out Avg	Vbypass	Cold in Avg	Cold out Avg	Vout-Vin	Flux	SR %
1	0.00000	112.87499	84.83661	85.54152								
2	0.51611	113.30548	84.93587	85.81698	93.045	93.962	0.916	93.690	95.145	1.4545	15.33	99.999696
3	1.01612	113.31485	84.95877	85.87370								
4	1.53279	113.21490	84.91138	85.84962								
5	2.04945	112.93669	85.00067	85.93135								
6	2.56611	112.96291	89.01377	89.88586								
7	3.06613	112.77885	92.06435	92.95922								
8	3.58279	112.81531	91.36282	92.25223								
9	4.09945	112.63570	92.57527	93.47860								
10												
iii)												
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Time (min)	Hot in (ml/min)	Cold in (ml/min)	Cold out (ml/min)		Bypass (min 1-20)			MD (min 40-140)				
					Cold in Avg	Cold out Avg	Vbypass	Cold in Avg	Cold out Avg	Vout-Vin	Flux	SR %
1	0.00000	121.69154	101.70776	102.15350								
2	0.50700	121.73304	101.69436	102.11755	101.574	102.022	0.448	101.535	102.310	0.775	9.31	99.999542
3	1.02366	121.69704	101.80873	102.22946								
4	1.52367	121.79350	101.89812	102.30930								
5	2.04033	121.92142	101.89500	102.32047								
6	2.55700	121.91203	101.81921	102.24457								
7	3.07366	121.77079	101.78378	102.21277								
8	3.59032	121.71828	101.72984	102.16644								
9	4.09033	121.76496	101.74461	102.17407								
10												

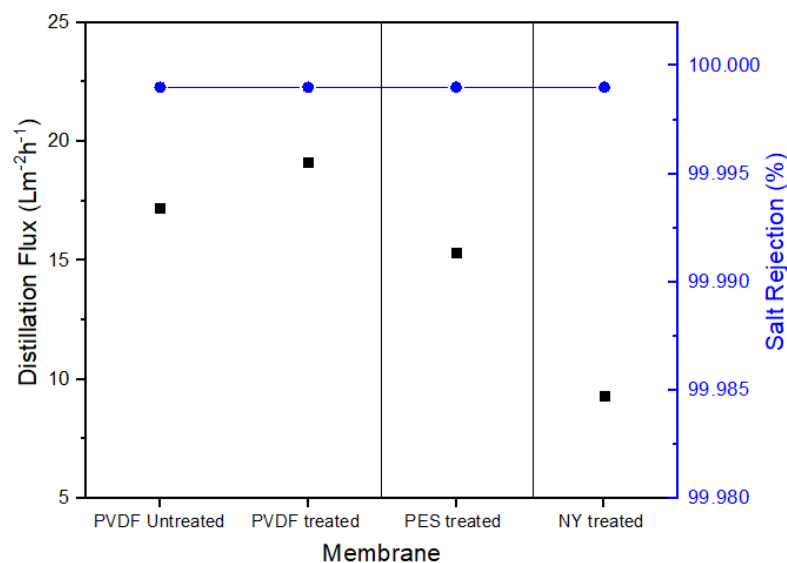
Εικόνα 6.2-2. Ανάλυση δεδομένων απόσταξης μέσω μεμβράνης για τις επεξεργασμένες μεμβράνες i) PVDF , ii) PES και iii) NY

Το σημείο αναφοράς μας για αυτές τις μεμβράνες ήταν πως οι υπερυδρόφιλες μεμβράνες δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για καθαρισμό νερού λόγω της φύσης τους ως προς την διαβροχή ενώ η περίπτωση της αρχικά υδρόφοβης PVDF παρουσίασε ροή διαπερατότητας 17.19 LMH και εξαιρετική απόρριψη αλάτων. Συγκρίνοντας λοιπόν τις μεμβράνες πριν και μετά την επεξεργασία με πλάσμα, οι NY και PES όχι μόνο έγιναν υπερυδρόφοβες αλλά κατάφεραν να χρησιμοποιηθούν για

καθαρισμό νερού με απόσταξη μέσω μεμβράνης άμεσης επαφής δίνοντας στην περίπτωση της PES και ιδιαίτερα καλή ροή διαπερατότητας. Στην περίπτωση της NY ενώ η ροή δεν είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακή σε σχέση με τα άλλα δύο παραδείγματα δεν επηρεάζει το βασικό ζητούμενο που ήταν να είναι χρήσιμη για τη διαδικασία της αφαλάτωσης καθώς παρείχε όπως και οι υπόλοιπες μεμβράνες τέλεια απόρριψη αλάτων. Ένας πιθανός λόγος για τη μεγάλη διαφορά σε ροή της NY μπορεί να είναι, κρίνοντας και από της εικόνες του SEM, ο μειωμένος χρόνος εγχάραξης άρα και η μικρότερη τραχύτητα που επιτεύχθηκε όπως αναφέρθηκε στο αντίστοιχο υποκεφάλαιο (βλ. 5.2.3.3). Ταυτόχρονα, στην περίπτωση της PVDF, λόγω της αρχικής της υδροφοβικότητας ήταν ήδη χρήσιμη σε διεργασίες MD, φαίνεται όμως πως με την επεξεργασία με πλάσμα η ροή διαπερατότητας αυξήθηκε από 17.19 LMH σε 19.15 LMH παρουσιάζοντας αύξηση ~11.4% ενώ η απόρριψη αλάτων της παρέμεινε στα ίδια υψηλά επίπεδα > 99,99% .

Τύπος μεμβράνης	LEP (bar)	Πορώδες ε (%)	Δαιδαλώδες τ	Ροή διαπερατότητας (LMH)
PVDF 0.45 untreated	1.20 ± 0.05	66.5 ± 0.8	2.68	17.19
PVDF 0.45 3 min O ₂ + 1:30min C ₄ F ₈	1.09 ± 0.01	66.6 ± 0.3	2.67	19.15 (11.4% αύξηση)
PES 1.2 untreated	-	83.9 ± 0.2	1.61	- (αρχικά υδρόφιλη)
PES 1.2 2 min O ₂ + 3:00min C ₄ F ₈	1.38 ± 0.01	86.3 ± 0.2	1.50	15.33
NY 1.2 untreated	-	58.0 ± 1.5	3.47	- (αρχικά υδρόφιλη)
NY 1.2 1 min O ₂ + 3:00min C ₄ F ₈	1.10 ± 0.01	62.9 ± 1.0	2.99	9.31

Πίνακας 6.2.1. Τελικά αποτελέσματα επεξεργασμένων, και μη, μεμβρανών



Εικόνα 6.2-3. Γραφική απεικόνιση τελικών αποτελεσμάτων MD για την ροή διαπερατότητας και την απόρριψη αλάτων όλων των μεμβρανών

7 Μετάβαση σε μια πιο «πράσινη» εναλλακτική για την υπερωδροφοβοποίηση των μεμβρανών

Το μεγαλύτερο ποσοστό της δουλειάς που έγινε στην παρούσα διπλωματική αφορούσε μια προϋπάρχουσα μέθοδο που αφορά την αρχική εκτράχυνση μιας μεμβράνης (είτε υδρόφοβης είτε υδρόφιλης) μέσω εγχάραξης με πλάσμα O_2 και στη συνέχεια την εναπόθεση ενός λεπτού υπερωδρόφοβου υμενίου φθοράνθρακα C_4F_8 καθιστώντας την τεχνική αυτή μία 2-step διαδικασία δύο βημάτων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να βελτιωθεί σε μελλοντικές εργασίες με δύο τρόπους, α) Αντικαθιστώντας το τεφλόν (C_4F_8) το οποίο προσπαθεί να αποφεύγει η σύγχρονη επιστημονική κοινότητα στο πλαίσιο της Ευρωπαϊκής προσπάθειας για μετάβαση σε μία πιο «πράσινη» λύση για επιστρώσεις που να μην περιέχουν φθόριο ή ενώσεις φθοράνθρακα και β) Πραγματοποιώντας με κάποιον τρόπο αυτή την 2-step διαδικασία σε ένα βήμα (1-step process). Στην προσπάθεια να γίνει η αρχή της βελτιστοποίησης της μεθόδου, πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής πειράματα χρησιμοποιώντας αέριο εξαφθοριούχο θείο SF_6 . Το SF_6 είναι γνωστό ότι είναι αέριο με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα, πράγμα που σημαίνει ότι έχει ισχυρή τάση να αποκτά ελεύθερα ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας έτσι αρνητικά ιόντα: $e^- + SF_6 \rightarrow SF_6^-$ [210], [211]. Σε χαμηλές πιέσεις, η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων είναι υψηλή, προκαλώντας έτσι ισχυρή διάσπαση του SF_6 και, συνεπώς, την εμφάνιση υψηλής πυκνότητας ατόμων φθορίου στο πλάσμα. Τα άτομα φθορίου διαχέονται και φθάνουν τελικά στην επιφάνεια του πολυμερούς (της πολυμερικής μεμβράνης μας

στη συγκεκριμένη περίπτωση), όπου αλληλεπιδρούν χημικά και προκαλούν τουλάχιστον μερική υποκατάσταση του οξυγόνου. Ο ακριβής μηχανισμός αλληλεπίδρασης είναι ακόμη άγνωστος, αλλά μια υψηλή ροή ατόμων φθορίου στην επιφάνεια του πολυμερούς εγγυάται την υποκατάσταση σχεδόν όλου του οξυγόνου στην επιφάνεια του PET από φθόριο [212]. Στην περίπτωση του αερίου C₄F₈ η εναπόθεση πραγματοποιείται μέσω πολυμερισμού, αλλά αυτό δεν συμβαίνει για το SF₆. Έτσι, επειδή το SF₆ είναι ένα διαδεδομένο αέριο για εγχάραξη [211] και επιπλέον μπορεί να προκαλέσει φθορίωση σε πολυμερικές επιφάνειες, φαίνεται ως ο τέλειος υποψήφιος για την βελτιστοποίηση της μεθόδου υπερυδροφοβοποίησης των μεμβρανών μας λύνοντας ταυτόχρονα και το πρόβλημα της χρήσης επιστρώσεων φθορίου ή φθοράνθρακα αλλά έχοντας παράλληλα και την δυνατότητα να εγχαράξει και να υδροφοβοποιήσει τις μεμβράνες, μέσω φθορίωσης, ταυτόχρονα ορίζοντας έτσι την 1-step μέθοδο που επιθυμούμε.

7.1 Επεξεργασία μεμβρανών με εγχάραξη μέσω αερίου O₂ και φθορίωση με αέριο SF₆

Για να δοκιμαστεί η αντικατάσταση του C₄F₈ από το SF₆ χρησιμοποιήθηκε η αντίστοιχη 2-step μέθοδος με εγχάραξη από O₂ (ίδιοι χρόνοι, βλ. 5.2.1) και στη συνέχεια φθορίωση με SF₆. Δοκιμάστηκαν διάφορες συνθήκες στον αντιδραστήρα πλάσματος χρησιμοποιώντας αέριο SF₆ καταλήγοντας σε αυτές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1.1 και θεωρήθηκαν βέλτιστες.

Τύπος διεργασίας	Συνεχής
Αέριο	SF ₆
Ροή Αερίου	26.3 sccm
Πίεση αερίου	10 mTorr
Πηγή ισχύος	500 Watt
Ισχύς ηλεκτροδίου	30 Watt
Bias ηλεκτροδίου	22 Volt
Θερμοκρασία ηλεκτροδίου	15 °C
Συχνότητα λειτουργίας	13.56 MHz

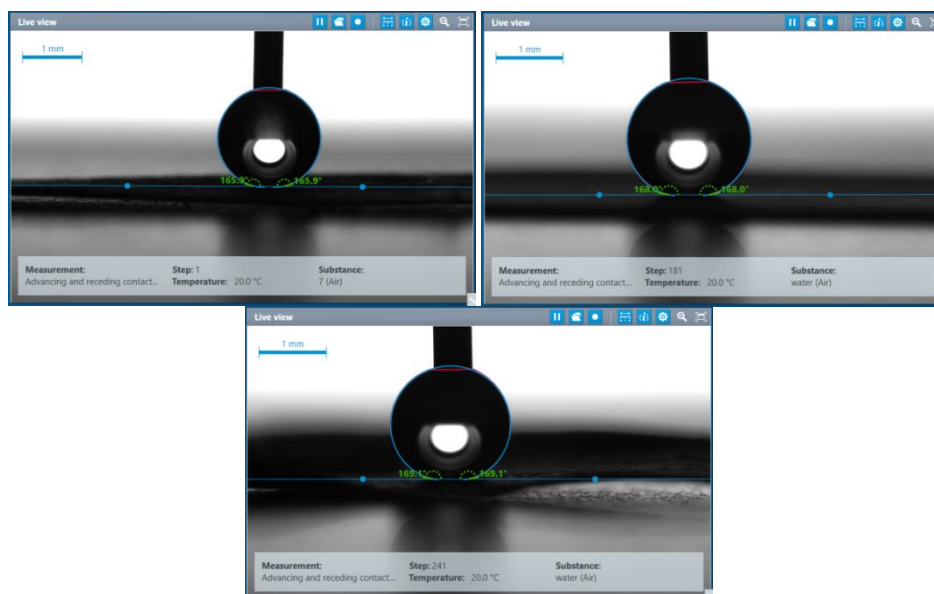
Πίνακας 7.1.1. Συνθήκες διεργασίας με πλάσμα αερίου SF₆

Βάσει των παραπάνω συνθηκών οι επεξεργασία έγινε για χρόνο 45 δευτερολέπτων σε κάθε περίπτωση για κάθε πλευρά. Παρακάτω φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα για τις γωνίες επαφής/υστερήσεις και το LEP που προέκυψαν από την αντίστοιχη κατεργασία σε σύγκριση, με την αρχική μη επεξεργασμένη κατάσταση των μεμβρανών και την επεξεργασμένη με C₄F₈.

Μεμβράνη	Contact Angle (°)	Hysteresis (°)	LEP (bar)
	Untreated / O ₂ + C ₄ F ₈ / O ₂ + SF ₆	Untreated / O ₂ + C ₄ F ₈ / O ₂ + SF ₆	Untreated / O ₂ + C ₄ F ₈ / O ₂ + SF ₆
PVDF (0.45μm)	~142° / 167° / 166°	~15° / <5° / <5°	1.2 / 1.09 / 1.08
PES (1.2μm)	0° / 158° / 168°	- / <5° / <5°	- / 1.38 / 1.30
NY (1.2μm)	0° / 166° / 169°	- / <5° / ~5°	- / 1.10 / 0.95

Πίνακας 7.1.2. Αποτελέσματα επεξεργασίας των μεμβρανών με πλάσμα O₂ και φθορίωση από πλάσμα αερίου SF₆ συγκριτικά με την επεξεργασία O₂ + C₄F₈ και την αρχική τους κατάσταση

Από τα αποτελέσματα που φαίνονται και στον πίνακα 7.1.2 προκύπτει πως όλες οι μεμβράνες μετατράπηκαν σε υπερυδρόφοβες (Εικόνα 7.1-1) με πολύ χαμηλές υστερήσεις και ικανοποιητικά LEP.



Εικόνα 7.1-1. SEM εικόνες επεξεργασμένων μεμβρανών PVDF (αριστερά), PES (δεξιά) και NY (κάτω) με εγχάραξη από πλάσμα O₂ και φθορίωση από πλάσμα SF₆

Στην περίπτωση της NY είναι οριακό το LEP αλλά αποδεκτό ενώ στις PVDF και PES μειώθηκε σε σχέση με την επεξεργασία με C₄F₈ το οποίο είναι λογικό καθώς με το SF₆ προσθέτουμε έναν επιπλέον ήπιο (διότι έχουμε πολύ χαμηλό bias ~ 20V) ρυθμό εγχάραξης. Επιπρόσθετα από τις παραπάνω μετρήσεις, πραγματοποιήθηκε και πείραμα βύθισης των μεμβρανών για 48 ώρες σε νερό θερμοκρασίας δωματίου και 3 επιπλέον ώρες στους 80°C. Οι μεμβράνες βγήκαν στεγνές χωρίς αλλαγή στις γωνίες επαφής τους ή στην υστέρησή τους από μετρήσεις που έγιναν στο γωνιόμετρο μετά την βύθισή τους. Τα παραπάνω δεδομένα μας οδηγούν στο συμπέρασμα πως πράγματι το SF₆ έχει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει το C₄F₈ αλλά απαιτείται περαιτέρω εξέταση ενώ ταυτόχρονα πρέπει να δοκιμαστεί η αποδοτικότητα των μεμβρανών αυτών σε διαδικασίες απόσταξης μέσω μεμβράνης για πιο ομοιόμορφη σύγκριση με την περίπτωση του C₄F₈.

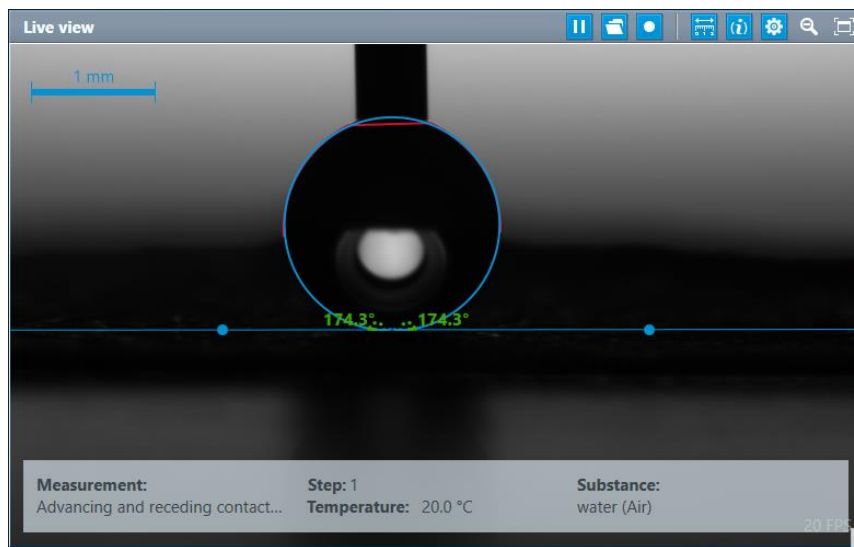
7.2 Επεξεργασία μεμβρανών με φθορίωση με αέριο SF₆ για διερεύνηση 1-step επεξεργασίας και μελλοντικές προοπτικές

Τέλος, για την περίπτωση της 1-step διαδικασίας πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές στις συνθήκες πλάσματος εισάγοντας και υψηλότερο bias (150 Watt → ~ 100 Volt) προκειμένου να αυξηθεί ο ρυθμός εγχάραξης από το SF₆, και δοκιμάστηκαν ακόμα συνθήκες RIE χωρίς πηγή (no source, 0/400 Watt → ~ 125 Volt) αλλά τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν ικανοποιητικά όσον αφορά την περίπτωση των υδρόφιλων PES και NY καθώς αποκτάνε γωνίες επαφής 130°-150° αλλά διατηρούν πολύ υψηλές υστερήσεις > 15° (Εικόνα 7.2-1).

Membrane	Fluorination Conditions (SF ₆)											
	500 Watt Source 30 Watt Bias								500 Watt Source 150 Watt Bias		0 Watt Source 400 Watt Bias	
	0:20 min each side		0:30 min each side		0:45 min each side		1:30 min each side		1:30 min each side		1:00 min each side	
	CA	Hysteresis	CA	Hysteresis	CA	Hysteresis	CA	Hysteresis	CA	Hysteresis	CA	Hysteresis
PVDF (0.45 μm)	-	-	170°	7-8°	169°	6-7°	174°	<5°	170°	<5°	169°	<5°
NY (1.2 μm)	154°	>20°	154°	>20°	152°	>20°	-	-	155°	>15°	164°	>10°
PES (1.2 μm)	132°	>30°	130°	>30°	135°	>30°	-	-	130°	>30°	130°	>30°

Εικόνα 7.2-1. Δοκιμές διαφορετικών συνθηκών για εύρεση βέλτιστων συνθηκών με φθορίωση μέσω μιας 1-step διεργασίας πλάσματος

Ωστόσο, η αρχικά υδρόφοβη PVDF έγινε υπερυδρόφοβη σε κάθε περίπτωση και πιο συγκεκριμένα με τις συνθήκες του πίνακα 4.4.1 για 1:30 λεπτό διεργασίας κατάφερε να γίνει υπερυδρόφοβη ($CA = 174^\circ$) με χαμηλή υστέρηση $<5^\circ$ (Εικόνα 7.2-2), άντεξε σε βύθιση 48 ωρών σε νερό θερμοκρασίας δωματίου / 3 ώρες στους 80°C και $LEP = 1.30 \text{ bar}$, καθιστώντας την κατάλληλη για χρήση σε MD το οποίο δεν πραγματοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και είναι μια από τις μελλοντικές προοπτικές μαζί με τις υπόλοιπες μεμβράνες που κατεργάστηκαν με SF_6 για την καταγραφή των αποδόσεών τους.



Εικόνα 7.2-2. SEM εικόνα PVDF μεμβράνης επεξεργασμένης με 1-step κατεργασία φθορίωσης για 1:30 λεπτό

8 Συμπεράσματα

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας έγινε επεξεργασία τριών εμπορικών μεμβρανών, PVDF (αρχικά υδρόφοβη), PES και NY (αρχικά υδρόφιλες) χρησιμοποιώντας τεχνολογία πλάσματος. Η επιφανειακή κατεργασία των μεμβρανών είχε ως σκοπό την υπερυδροφοβοποίησή τους για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους κατά την διαδικασία αφαλάτωσης. Οι τρεις μεμβράνες, ανεξαρτήτως της αρχικής τους κατάστασης, έγιναν επιτυχώς υπερυδρόφοβες με γωνία επαφής $>150^\circ$ και χαμηλή υστέρηση $<10^\circ$.

Η επεξεργασία περιείχε δύο βασικά βήματα, εκτράχυνση με αέριο O_2 για να αυξηθεί η τραχύτητα των μεμβρανών ενώ στην συνέχεια γίνεται εναπόθεση ενός λεπτού υδρόφοβου υμενίου μέσω πλάσματος αερίου φθοριωμένου κυκλοβουτανίου C_4F_8 για την υπερυδροφοβοποίησή τους.

Αρχικά δοκιμάστηκαν διάφορες συνθήκες για την εύρεση αυτών που παρείχαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Αυτές οι συνθήκες ήταν 3 λεπτά εγχάραξης O₂ σε κάθε πλευρά της μεμβράνης για την PVDF, 2 λεπτά για την PES και 1 λεπτό για την NY ενώ στη συνέχεια έγινε εναπόθεση ~ 70nm υμενίου C₄F₈ για την PVDF και ~150nm C₄F₈ για τις PES και NY αντίστοιχα.

Οι μεμβράνες αξιολογήθηκαν στη συνέχεια όσον αφορά τις ιδιότητες διαβροχής τους και βρέθηκαν όλες υπερυδρόφοβες με γωνίες επαφής >150° και χαμηλή υστέρηση <10°. Ακολούθησε πείραμα βύθισης για 24 ώρες σε νερό σε θερμοκρασία δωματίου και επιπλέον 3 ώρες σε νερό σε θερμοκρασία 80°C από το οποίο οι μεμβράνες ανακτήθηκαν στεγνές διατηρώντας την υπερυδροφοβικότητά τους. Στη συνέχεια έγιναν πάλι μετρήσεις γωνιών επαφής και υστέρησης με τεχνητά διαλύματα απιονισμένου νερού/ισοπροπανόλης κατεβαίνοντας από επιφανειακή τάση 72 mN/m (νερό) έως και 30 mN/m όπου οι σταγόνες άρχισαν να κολλάνε στις μεμβράνες, διατηρώντας την υπερυδροφοβικότητά τους έως και τα 40 mN/m.

Έγινε μελέτη της επιφανειακής τοπογραφίας των μεμβρανών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιβεβαιώνοντας την τραχύτητα που δημιουργήθηκε συγκριτικά με τις αντίστοιχες μη κατεργασμένες μεμβράνες. Τέλος, μετρήθηκε η πίεση υγρού εισόδου LEP και πραγματοποιήθηκε πείραμα μέτρησης του πορώδους ϵ κάθε μεμβράνης υπολογίζοντας στη συνέχεια και το αντίστοιχο δαιδαλώδες τ τους.

Μετά την πλήρη αξιολόγηση των μεμβρανών ακολούθησε πείραμα αφαλάτωσης με απόσταξη μέσω μεμβράνης το οποίο έδειξε πως στην περίπτωση της αρχικά υδρόφοβης PVDF μεμβράνης υπήρξε αύξηση 11.4% στη ροή διαπερατότητας από 17.19 LMH σε 19.15 LMH. Ταυτόχρονα, οι αρχικά υπερυδρόφιλες PES και NY, οι οποίες εξ αιτίας της υδρόφιλης φύσης τους δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα αφαλάτωσης, πραγματοποίησαν δίχως πρόβλημα πείραμα αφαλάτωσης και παρείχαν ικανοποιητικές ροές διαπερατότητας 15.33 LMH για την PES και 9.31 LMH για την NY.

Τέλος, έγιναν προσπάθειες μετάβασης σε μία πιο πράσινη λύση από την εναπόθεση υμενίων φθοράνθρακα σε αντικατάσταση του οξυγόνου των μεμβρανών μέσω φθορίωσης χρησιμοποιώντας αέριο SF₆. Η αξιολόγηση των μεμβρανών μετά την εγχάραξη με οξυγόνο και φθορίωση με SF₆ παρείχε θετικά αποτελέσματα ενώ μένει σε μελλοντικές εργασίες η χρήση των αντίστοιχων μεμβρανών σε πειράματα

απόσταξης. Επίσης, δοκιμάστηκαν διάφορες συνθήκες με αέριο SF₆ για την ανάπτυξη διεργασίας ενός βήματος ταυτόχρονης εγχάραξης και φθορίωσης, από τις οποίες φάνηκε πως πέτυχε η υπερυδροφοβικότητα για την PVDF αλλά όχι για τις PES και NY για τις οποίες χρειάζονται παραπάνω δοκιμές για να δούμε αν αυτό είναι εφικτό.

9 Βιβλιογραφία

- [1] S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,” *Progress in Materials Science*, vol. 58, no. 8. Elsevier Ltd, pp. 1388–1442, 2013. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.03.005.
- [2] M. M. Mekonnen and A. Y. Hoekstra, “Sustainability: Four billion people facing severe water scarcity,” *Sci. Adv.*, vol. 2, no. 2, Feb. 2016, doi: 10.1126/sciadv.1500323.
- [3] A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J. M. Wie, “Advances in seawater desalination technologies,” *Desalination*, vol. 221, no. 1–3, pp. 47–69, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.01.067.
- [4] S. V. Boriskina, A. Raza, T. Zhang, P. Wang, L. Zhou, and J. Zhu, “Nanomaterials for the water-energy nexus,” *MRS Bull.*, vol. 44, no. 1, pp. 59–66, 2019, doi: 10.1557/mrs.2018.325.
- [5] F. Borgioli, E. Galvanetto, and T. Bacci, “Influence of surface morphology and roughness on water wetting properties of low temperature nitrided austenitic stainless steels,” *Mater. Charact.*, vol. 95, pp. 278–284, 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2014.07.006.
- [6] E. Jiaqiang *et al.*, “Wetting Models and Working Mechanisms of Typical Surfaces Existing in Nature and Their Application on Superhydrophobic Surfaces: A Review,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 1, 2018, doi: 10.1002/admi.201701052.
- [7] L. Gao and T. J. McCarthy, “Contact angle hysteresis explained,” *Langmuir*, vol. 22, no. 14, pp. 6234–6237, 2006, doi: 10.1021/la060254j.
- [8] L. Feng *et al.*, “Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial**,” 2002.
- [9] K. Ellinas, A. Tserepi, and E. Gogolides, “Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 250. Elsevier B.V., pp. 132–157, Dec. 01, 2017. doi: 10.1016/j.cis.2017.09.003.
- [10] T. Wagner, C. Neinhuis, and W. Barthlott, “Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures,” *Acta Zool.*, vol. 77, no. 3, pp. 213–225, 1996, doi: 10.1111/j.1463-6395.1996.tb01265.x.
- [11] C. Neinhuis and W. Barthlott, “Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces,” 1997.
- [12] W. Barthlott, “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in

biological surfaces,” *Planta , Bot. Inst. und Bot. Garten der Univ. Bonn, Meckenheimer Allee 170, D-53115 Bonn, Ger.*, 1996.

- [13] H. J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, and W. Barthlott, “Superhydrophobicity in perfection: The outstanding properties of the lotus leaf,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 1, pp. 152–161, 2011, doi: 10.3762/bjnano.2.19.
- [14] M. Ma and R. M. Hill, “Superhydrophobic surfaces,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 11, no. 4, pp. 193–202, Oct. 2006. doi: 10.1016/j.cocis.2006.06.002.
- [15] B. W. Barthlott *et al.*, “The Salvinia Paradox : Superhydrophobic Surfaces with Hydrophilic Pins for Air Retention Under Water,” pp. 2325–2328, 2010, doi: 10.1002/adma.200904411.
- [16] W. Barthlott, M. Mail, and C. Neinhuis, “Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: Evolution, structural principles and biomimetic applications,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, no. 2073, 2016, doi: 10.1098/rsta.2016.0191.
- [17] W. Robert N., “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER,” *Ind. Eng. Chem. , ACS Publ. , Mellon Inst. Ind. Res. Pittsburgh, Pa.*, vol. 28, no. 8, 1936.
- [18] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, and Z. Wang, “Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application,” *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 621–633, 2008, doi: 10.1039/b711226b.
- [19] D. S. P. S. . S. M. . S. G. Darsana, “Biomimicking of phyto-based superhydrophobic surfaces towards prospective applications: a review,” *J. Mater. Sci.*, 2022.
- [20] J. Zhang, J. Li, and Y. Han, “Superhydrophobic PTFE surfaces by extension,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 11, pp. 1105–1108, Jun. 2004, doi: 10.1002/marc.200400065.
- [21] J.-Y. Shiu, C.-W. Kuo, and P. Chen, “Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces,” Feb. 2004, p. 325. doi: 10.1117/12.582312.
- [22] A. Singh, L. Steely, and H. R. Allcock, “Poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene] superhydrophobic nanofibers,” *Langmuir*, vol. 21, no. 25, pp. 11604–11607, Dec. 2005, doi: 10.1021/la052110v.
- [23] H. Yabu and M. Shimomura, “Single-step fabrication of transparent superhydrophobic porous polymer films,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 21, pp. 5231–5234, Oct. 2005, doi: 10.1021/cm051281i.
- [24] L. Xu, W. Chen, A. Mulchandani, and Y. Yan, “Reversible conversion of conducting polymer films from superhydrophobic to superhydrophilic,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 37, pp. 6009–6012, Sep. 2005, doi: 10.1002/anie.200500868.
- [25] D. Ioannou *et al.*, “Plasma-induced superhydrophobicity as a green technology for enhanced air-1 gap membrane distillation.”

- [26] B. Balu, V. Breedveld, and D. W. Hess, "Fabrication of 'roll-off' and 'sticky' superhydrophobic cellulose surfaces-via plasma processing," *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 4785–4790, May 2008, doi: 10.1021/la703766c.
- [27] A. Jalal Uddin, "Coatings for technical textile yarns," in *Technical Textile Yarns*, Elsevier Inc., 2010, pp. 140–184. doi: 10.1533/9781845699475.1.140.
- [28] D. L. Tolliver, *History of Plasma Processing.*, vol. 8. ACADEMIC PRESS, INC., 1984. doi: 10.1016/B978-0-12-234108-3.50006-6.
- [29] D. Tessier, "Surface modification of biotextiles for medical applications," in *Biotextiles As Medical Implants*, Elsevier Inc., 2013, pp. 137–156. doi: 10.1533/9780857095602.1.137.
- [30] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, and N. Huang, "Plasma-surface modification of biomaterials," 2002.
- [31] A. Zeniou, A. Smyrnakis, V. Constantoudis, K. Awsiuk, and E. Gogolides, "One-step control of hierarchy and functionality of polymeric surfaces in a new plasma nanotechnology reactor," *Nanotechnology*, vol. 32, no. 23, Jun. 2021, doi: 10.1088/1361-6528/abe6ca.
- [32] M. B. Kizling and S. G. J~ir~s, "APPLIED CATALYSIS A review of the use of plasma techniques in catalyst preparation and catalytic reactions," 1996.
- [33] K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, and C. Cardinaud, "Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: From stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 25, no. 19, pp. 11748–11759, Oct. 2009, doi: 10.1021/la901072z.
- [34] J. A. Thornton, "PLASMA-ASSISTED DEPOSITION PROCESSES: THEORY, MECHANISMS AND APPLICATIONS*," 1983.
- [35] S. T. Picraux and L. E. Fi, "Tailored Surface Modification by I Implantation and Laser Treatme The trends of increased reliabil-ity and of miniaturization, with the re-sulting increase in surface-to-volume ra-tios, place even greater requirements on surfaces. As a result, processes for tai," 1984.
- [36] P. Sioshansi and E. J. Tobin, "Surface treatment of biomaterials by ion beam processed," 1996.
- [37] B. D. Ratner, "Plasma deposition for biomedical applications: A brief review," *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 4, no. 1, pp. 3–11, Jan. 1993, doi: 10.1163/156856292x00240.
- [38] . M. Szycher, P. Sioshansi, E. E. Frisch, *Biomaterials for the 1990s: Polyurethanes. Silicones and Ion Beam Modification Techniques (Part 11)*. 1990.
- [39] B. Tang, P. Q. Wu, X. Y. Li, A. L. Fan, Z. Xu, and J. P. Celis, "Tribological behavior of plasma Mo-N surface modified Ti-6Al-4V alloy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 179, no. 2–3, pp. 333–339, 2004, doi: 10.1016/S0257-8972(03)00855-7.
- [40] J. W. Lim and J. S. Yun, "Electrical properties of alumina films by plasma-enhanced atomic layer deposition," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, no. 8,

pp. 45–48, 2004, doi: 10.1149/1.1756541.

- [41] C. Gerhard, D. Tasche, S. Brückner, S. Wieneke, and W. Viöl, “Near-surface modification of optical properties of fused silica by low-temperature hydrogenous atmospheric pressure plasma,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 4, p. 566, 2012, doi: 10.1364/ol.37.000566.
- [42] T. G. Vargo *et al.*, “Monolayer Chemical Lithography and Characterization of Fluoropolymer Films,” 1992. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [43] T. G. Vargo, *et al.*, “Daejon 305-606, Korea; 4Division of Surgical Research,” 1995.
- [44] A. Zeniou, K. Ellinas, A. Olziersky, and E. Gogolides, “Ultra-high aspect ratio Si nanowires fabricated with plasma etching: Plasma processing, mechanical stability analysis against adhesion and capillary forces and oleophobicity,” *Nanotechnology*, vol. 25, no. 3, Jan. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/3/035302.
- [45] W. Dai *et al.*, “Porous carbon nanoparticle networks with tunable absorbability,” *Sci. Rep.*, vol. 3, 2013, doi: 10.1038/srep02524.
- [46] R. G. Poulsen, “PLASMA ETCHING IN INTEGRATED CIRCUIT MANUFACTURE - A REVIEW.,” in *J Vac Sci Technol*, 1976, vol. 14, no. 1, pp. 266–274. doi: 10.1116/1.569137.
- [47] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. 2005. doi: 10.1002/0471724254.ch15.
- [48] W. Guo and H. H. Sawin, “Review of profile and roughening simulation in microelectronics plasma etching,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 19. 2009. doi: 10.1088/0022-3727/42/19/194014.
- [49] C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. L. Flamm, “Plasma etching of Si and SiO₂ - The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 7, pp. 3796–3803, 1978, doi: 10.1063/1.325382.
- [50] E. Gogolides *et al.*, “Controlling roughness: From etching to nanotexturing and plasma-directed organization on organic and inorganic materials,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 17, May 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/17/174021.
- [51] J.R. Hollahan and R. S. Rosier in J. L. Vossen and W. Kern (eds), “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Dielectrics,” *Thin Film Process. Acad. Press*, no. New York, p. 335, 1978.
- [52] A. R. Reinberg, “Plasma Deposition of Inorganic Thin Films,” *Annu. Rev. Mater. Sci.* 9, p. 341, 1979.
- [53] T. D. Bonifield, “.,” *Depos. Technol. Film. Coatings*, no. Noyes, Park Ridge, NJ, p. 365, 1982.
- [54] H. Yasuda, “.,” *Thin Film Process. Acad. Press*, no. New York, p. 361, 1981.
- [55] J. L. Vossen, “Glow discharge sputter deposition,” *Thin Film Process. Acad. Press*, no. New York, p. 11, 1978.

- [56] J. A. Thornton, "Coating Deposition by Sputtering," *Depos. Technol. Film. Coatings*, no. Noyes, Park Ridge, N J, p. 170, 1982.
- [57] H. Randhawat, "329 REVIEW OF PLASMA-ASSISTED DEPOSITION PROCESSES*," 1991.
- [58] D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement," in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Aug. 2003, vol. 208, no. 1–4, pp. 281–286. doi: 10.1016/S0168-583X(03)00644-X.
- [59] J. M. Grace and L. J. Gerenser, "Plasma treatment of polymers," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 3–4, pp. 305–341, May 2003, doi: 10.1081/DIS-120021793.
- [60] M. Morra, E. Occhiello, R. Marola, F. Garbassi, P. Humphrey, and A. D. Johnson, "On the Aging of Oxygen Plasma-Treated Polydimethylsiloxane Surfaces," 1990.
- [61] R. Jafari, S. Asadollahi, and M. Farzaneh, "Applications of plasma technology in development of superhydrophobic surfaces," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 33, no. 1, pp. 177–200, Feb. 2013, doi: 10.1007/s11090-012-9413-9.
- [62] J. P. Fernández-Blázquez, D. Fell, E. Bonaccorso, and A. del Campo, "Superhydrophilic and superhydrophobic nanostructured surfaces via plasma treatment," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 357, no. 1, pp. 234–238, May 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.01.082.
- [63] Stancell, "United States Patent," 1972.
- [64] A. Costello, K. D. Campbell, and A. of Pa, "United States Patent (19) Anand et al. (54) PLASMA-ASSISTED POLYMERIZATION OF MONOMERS ON TO POLYMERS AND GAS SEPARATION MEMBRANES PRODUCED THEREBY (75) Inventors: Madhu Anand, Allentown; Christine," 1991.
- [65] Denes et al., "United States Patent," 2000.
- [66] P. Griining, O. M. Kittel, M. Collaud-Coen, G. Dietler, and L. Schlappbach, "Interaction of low-energy ions (< 10 eV) with polymethylmethacrylate during plasma treatment," 1995.
- [67] S. Das, N. M. Ray, J. Wan, A. Khan, T. Chakraborty, and M. B. Ray, "Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes," in *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, InTech, 2017. doi: 10.5772/65644.
- [68] A. Al-Jumaili, S. Alancherry, D. Grant, A. Kumar, K. Bazaka, and M. V. Jacob, "Plasma Treatment of Polymeric Membranes," in *Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials: Applications in Composites, Nanostructured Materials, and Biomedical Fields*, Elsevier, 2018, pp. 211–240. doi: 10.1016/B978-0-12-813152-7.00008-1.
- [69] S. Yu, Z. Lü, Z. Chen, X. Liu, M. Liu, and C. Gao, "Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes by coating N-

- isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties,” *J. Memb. Sci.*, vol. 371, no. 1–2, pp. 293–306, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.01.059.
- [70] R. Balamurugan, S. Sundarrajan, and S. Ramakrishna, “Recent trends in nanofibrous membranes and their suitability for air and water filtrations,” *Membranes*, vol. 1, no. 3. MDPI AG, pp. 232–248, 2011. doi: 10.3390/membranes1030232.
- [71] P. Formoso, E. Pantuso, G. De Filpo, and F. P. Nicoletta, “Electro-conductive membranes for permeation enhancement and fouling mitigation: A short review,” *Membranes*, vol. 7, no. 3. MDPI AG, Sep. 01, 2017. doi: 10.3390/membranes7030039.
- [72] K. Hunger, N. Schmeling, H. B. T. Jeazet, C. Janiak, C. Staudt, and K. Kleinermanns, “Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation,” *Membranes (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 727–763, 2012, doi: 10.3390/membranes2040727.
- [73] T. Nguyen, F. A. Roddick, and L. Fan, “Biofouling of water treatment membranes: A review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures,” *Membranes*, vol. 2, no. 4. MDPI AG, pp. 804–840, 2012. doi: 10.3390/membranes2040804.
- [74] Y. C. Woo *et al.*, “CF₄ plasma-modified omniphobic electrospun nanofiber membrane for produced water brine treatment by membrane distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 529, pp. 234–242, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.063.
- [75] S. Sinha Ray, R. Dangayach, and Y. N. Kwon, “Surface engineering for anti-wetting and antibacterial membrane for enhanced and fouling resistant membrane distillation performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 405, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126702.
- [76] V. M. Kochkodan and V. K. Sharma, “Graft polymerization and plasma treatment of polymer membranes for fouling reduction: A review,” *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 47, no. 12. pp. 1713–1727, Oct. 01, 2012. doi: 10.1080/10934529.2012.689183.
- [77] Z. Wang, M. Elimelech, and S. Lin, “Environmental Applications of Interfacial Materials with Special Wettability,” *Environmental Science and Technology*, vol. 50, no. 5. American Chemical Society, pp. 2132–2150, Mar. 01, 2016. doi: 10.1021/acs.est.5b04351.
- [78] M. Rezaei, D. M. Warsinger, J. H. Lienhard V, M. C. Duke, T. Matsuura, and W. M. Samhaber, “Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention,” *Water Research*, vol. 139. Elsevier Ltd, pp. 329–352, Aug. 01, 2018. doi: 10.1016/j.watres.2018.03.058.
- [79] C. Yang *et al.*, “CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 456, pp. 155–161, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.013.
- [80] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas,

- and A. M. Mayes, “Science and technology for water purification in the coming decades,” 2009. [Online]. Available: www.worldscientific.com
- [81] B. Liang, X. He, J. Hou, L. Li, and Z. Tang, “Membrane Separation in Organic Liquid: Technologies, Achievements, and Opportunities,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 45, Nov. 2019, doi: 10.1002/adma.201806090.
- [82] Y. Chen *et al.*, “Anti-wetting behavior of negatively charged superhydrophobic PVDF membranes in direct contact membrane distillation of emulsified wastewaters,” *J. Memb. Sci.*, vol. 535, pp. 230–238, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.04.040.
- [83] M. Regel-Rosocka, “A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1–3, pp. 57–69, May 2010. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.043.
- [84] A. W. Mohammad, Y. H. Teow, W. L. Ang, Y. T. Chung, D. L. Oatley-Radcliffe, and N. Hilal, “Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects,” *Desalination*, vol. 356. Elsevier, pp. 226–254, Jan. 05, 2015. doi: 10.1016/j.desal.2014.10.043.
- [85] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes, “Science and technology for water purification in the coming decades,” *Nature*, vol. 452, no. 7185. Nature Publishing Group, pp. 301–310, Mar. 20, 2008. doi: 10.1038/nature06599.
- [86] W. Graves, “Water: the power, promise, and turmoil of North America’s fresh water,” *Natl. Geogr. Soc.*, 1993.
- [87] E. Jones, M. Qadir, M. T. H. van Vliet, V. Smakhtin, and S. mu Kang, “The state of desalination and brine production: A global outlook,” *Science of the Total Environment*, vol. 657. Elsevier B.V., pp. 1343–1356, Mar. 20, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076.
- [88] K. W. Lawson and D. R. Lloyd, “PII: S0376-7388(96)00236-0,” 1997.
- [89] L. Joseph, B. M. Jun, J. R. V. Flora, C. M. Park, and Y. Yoon, “Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review,” *Chemosphere*, vol. 229. Elsevier Ltd, pp. 142–159, Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.198.
- [90] R. H. Hailemariam, Y. C. Woo, M. M. Damtie, B. C. Kim, K. D. Park, and J. S. Choi, “Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 276. Elsevier B.V., Feb. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cis.2019.102100.
- [91] M. Asadollahi, D. Bastani, and S. A. Musavi, “Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review,” *Desalination*, vol. 420. Elsevier B.V., pp. 330–383, 2017. doi: 10.1016/j.desal.2017.05.027.
- [92] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, “Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?,”

- Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 12. pp. 3845–3856, Apr. 30, 2010. doi: 10.1016/j.electacta.2010.02.012.
- [93] L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, “Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges,” *Water Research*, vol. 43, no. 9. Elsevier Ltd, pp. 2317–2348, 2009. doi: 10.1016/j.watres.2009.03.010.
- [94] S. Hurtley, “Salt Water Gets Fresh,” 2011. [Online]. Available: www.sciencemag.org
- [95] T. Brief, “Water Desalination Using Renewable Energy ENERGY TECHNOLOGY SYSTEMS ANALYSIS PROGRAMME,” 2012. [Online]. Available: www.etsap.org-www.irena.org
- [96] T. Tong and M. Elimelech, “The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions,” *Environmental Science and Technology*, vol. 50, no. 13. American Chemical Society, pp. 6846–6855, Jul. 05, 2016. doi: 10.1021/acs.est.6b01000.
- [97] S. B. Grant *et al.*, “Taking the ‘Waste’ Out of ‘Wastewater’ for Human Water Security and Ecosystem Sustainability,” 2012. [Online]. Available: www.sciencemag.org
- [98] C. Charcosset, “Ultrafiltration,” in *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*, Elsevier, 2012, pp. 43–99. doi: 10.1016/B978-0-444-56334-7.00002-2.
- [99] C. Charcosset, “Microfiltration,” in *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*, Elsevier, 2012, pp. 101–141. doi: 10.1016/B978-0-444-56334-7.00003-4.
- [100] E. Nagy, “Nanofiltration,” in *Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer*, Elsevier, 2019, pp. 417–428. doi: 10.1016/b978-0-12-813722-2.00015-7.
- [101] C. K. Chiam and R. Sarbatly, “Purification of aquacultural water: Conventional and new membrane-based techniques,” *Sep. Purif. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 126–160, 2011, doi: 10.1080/15422119.2010.549766.
- [102] W. Eykamp, “Microfiltration and ultrafiltration,” 1995.
- [103] S. F. Anis, R. Hashaikeh, and N. Hilal, “Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 32. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.100941.
- [104] J. P. Dijkshoorn, M. A. I. Schutyser, R. M. Wagterveld, C. G. P. H. Schroën, and R. M. Boom, “A comparison of microfiltration and inertia-based microfluidics for large scale suspension separation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 173. Elsevier B.V., pp. 86–92, Feb. 01, 2017. doi: 10.1016/j.seppur.2016.09.018.
- [105] B. Van Der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, and R. Leysen, “A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production,” *Environ. Prog.*, vol. 22, no. 1, pp.

46–56, 2003, doi: 10.1002/ep.670220116.

- [106] Y. Wang, J. Zhu, H. Huang, and H. H. Cho, “Carbon nanotube composite membranes for microfiltration of pharmaceuticals and personal care products: Capabilities and potential mechanisms,” *J. Memb. Sci.*, vol. 479, pp. 165–174, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.01.034.
- [107] P. Saini, V. K. Bulasara, and A. S. Reddy, “Performance of a new ceramic microfiltration membrane based on kaolin in textile industry wastewater treatment,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 206, no. 2, pp. 227–236, Feb. 2019, doi: 10.1080/00986445.2018.1482281.
- [108] S. F. Anis, R. Hashaikeh, and N. Hilal, “Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review,” *Desalination*, vol. 452. Elsevier B.V., pp. 159–195, Feb. 15, 2019. doi: 10.1016/j.desal.2018.11.006.
- [109] A. I. Brown, P. Levison, N. J. Titchener-Hooker, and G. J. Lye, “Membrane pleating effects in 0.2 μm rated microfiltration cartridges,” *J. Memb. Sci.*, vol. 341, no. 1–2, pp. 76–83, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.05.044.
- [110] S. Bolisetty, M. Peydayesh, and R. Mezzenga, “Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 2. Royal Society of Chemistry, pp. 463–487, Jan. 21, 2019. doi: 10.1039/c8cs00493e.
- [111] E. Drioli and L. Giorno, *Membrane operations: innovative separations and transformations*. Wiley-VCH, 2009.
- [112] J. G. Crespo, “Developments in Membrane Science for Downstream Processing,” *Membr. Oper. Innov. Sep. Transform.*, no. 3, pp. 245–263, 2009, doi: 10.1002/9783527626779.ch11.
- [113] T. Younos, “Overview of desalination techniques,” *J. Contemp. Water Res. Educ.*, vol. 132, no. 3, p. 10, 2005.
- [114] S. S. Shenvi, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, “A review on RO membrane technology: Developments and challenges,” *Desalination*, vol. 368. Elsevier B.V., pp. 10–26, Jul. 15, 2015. doi: 10.1016/j.desal.2014.12.042.
- [115] A. H. Johir, C. Khorshed, S. Vigneswaran, and H. K. Shon, “In-line flocculation-filtration as pre-treatment to reverse osmosis desalination,” *Desalination*, vol. 247, no. 1–3, pp. 85–93, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.12.015.
- [116] P. S. Goh, W. J. Lau, M. H. D. Othman, and A. F. Ismail, “Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies,” *Desalination*, vol. 425. Elsevier B.V., pp. 130–155, Jan. 01, 2018. doi: 10.1016/j.desal.2017.10.018.
- [117] P. K. Park, S. Lee, J. S. Cho, and J. H. Kim, “Full-scale simulation of seawater reverse osmosis desalination processes for boron removal: Effect of membrane fouling,” *Water Res.*, vol. 46, no. 12, pp. 3796–3804, 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.04.021.
- [118] M. Sarai Atab, A. J. Smallbone, and A. P. Roskilly, “An operational and economic study of a reverse osmosis desalination system for potable water and

- land irrigation,” *Desalination*, vol. 397, pp. 174–184, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.desal.2016.06.020.
- [119] M. Qasim, M. Badrelzaman, N. N. Darwish, N. A. Darwish, and N. Hilal, “Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review,” *Desalination*, vol. 459. Elsevier B.V., pp. 59–104, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.desal.2019.02.008.
- [120] S. Burn and S. Gray, “Efficient Desalination by Reverse osmosis a guide to RO practice.”
- [121] A. Deshmukh *et al.*, “Membrane distillation at the water-energy nexus: Limits, opportunities, and challenges,” *Energy and Environmental Science*, vol. 11, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1177–1196, May 01, 2018. doi: 10.1039/c8ee00291f.
- [122] M. K. Selatile, S. S. Ray, V. Ojijo, and R. Sadiku, “Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 66, pp. 37915–37938, 2018, doi: 10.1039/C8RA07489E.
- [123] V. A. Shaposhnik and K. Kesore B’, “An early history of electrodialysis with permselective membranes,” 1997.
- [124] G. and O. V. Grebenyuk, “Electrodialysis: From an Idea to Realization,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 38, no. 8, pp. 806–809, 2002.
- [125] T. Teorell, “QUANTITATIVE THEORY OF MEMBRANE PERMEABILITY,” 1935.
- [126] A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, and A. Cipollina, “Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications,” *Desalination*, vol. 434. Elsevier B.V., pp. 121–160, May 15, 2018. doi: 10.1016/j.desal.2017.12.044.
- [127] E. R. Reahl, “Half A Century of Desalination With Electrodialysis A Short Tour Through Fifty Years,” 2006.
- [128] J.-M. Chiapello and M. Bernard, “Improved spacer design electrodialysis system*,” 1993.
- [129] M. Demircioglu, N. Kabay, I. Kurucaovali, and E. Ersoz, “Demineralization by electrodialysis (ED)-separation performance and cost comparison for monovalent salts,” 2003. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/desal
- [130] A. H. Galama, M. Saakes, H. Bruning, H. H. M. Rijnaarts, and J. W. Post, “Seawater predesalination with electrodialysis,” *Desalination*, vol. 342, pp. 61–69, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.desal.2013.07.012.
- [131] E. J. Parsi, “Large Electrodialysis Stack Development,” *Ionics, Inc., Watertown, Mass. U.S.A.*, 1976.
- [132] M. Nemati, S. M. Hosseini, and M. Shabanian, “Novel electrodialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 337, pp. 90–104, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.074.

- [133] B. Ebberts, L. M. Ottosen, and P. E. Jensen, "Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus," *Electrochim. Acta*, vol. 181, pp. 90–99, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.097.
- [134] T. Xu and C. Huang, "Electrodialysis-Based separation technologies: A critical review," *AIChE Journal*, vol. 54, no. 12, pp. 3147–3159, Dec. 2008. doi: 10.1002/aic.11643.
- [135] P. Shao and R. Y. M. Huang, "Polymeric membrane pervaporation," *Journal of Membrane Science*, vol. 287, no. 2, pp. 162–179, Jan. 15, 2007. doi: 10.1016/j.memsci.2006.10.043.
- [136] X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1048–1066, 1997, doi: 10.1021/ie960189g.
- [137] L. M. Vane, "A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 80, no. 6, pp. 603–629, Jun. 2005. doi: 10.1002/jctb.1265.
- [138] R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, "Separation of Liquid Mixtures by Permeation Liquid-phase permeation through thin plastic films has commercial potential for separating azeotropes and other organic mixtures," 1961. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [139] B. A. Cinelli, D. M. G. Freire, and F. A. Kronemberger, "Membrane distillation and pervaporation for ethanol removal: are we comparing in the right way?," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 54, no. 1, pp. 110–127, Jan. 2019, doi: 10.1080/01496395.2018.1498518.
- [140] L. Y. Jiang, Y. Wang, T. S. Chung, X. Y. Qiao, and J. Y. Lai, "Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 11, pp. 1135–1160, Nov. 2009. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.001.
- [141] Y. K. Ong *et al.*, "Recent membrane development for pervaporation processes," *Progress in Polymer Science*, vol. 57. Elsevier Ltd, pp. 1–31, Jun. 01, 2016. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003.
- [142] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 241, no. 1, pp. 1–21, Sep. 15, 2004. doi: 10.1016/j.memsci.2004.03.042.
- [143] A. Alkudhiri, N. Darwish, and N. Hilal, "Membrane distillation: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 287, pp. 2–18, Nov. 15, 2012. doi: 10.1016/j.desal.2011.08.027.
- [144] A. Sadeghzadeh, S. Bazgir, and M. M. A. Shirazi, "Fabrication and characterization of a novel hydrophobic polystyrene membrane using electroblowing technique for desalination by direct contact membrane distillation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 239, May 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116498.

- [145] L. D. Tijing *et al.*, “Superhydrophobic nanofiber membrane containing carbon nanotubes for high-performance direct contact membrane distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 502, pp. 158–170, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2015.12.014.
- [146] K. Kezia, J. Lee, M. Weeks, and S. Kentish, “Direct contact membrane distillation for the concentration of saline dairy effluent,” *Water Res.*, vol. 81, pp. 167–177, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.05.042.
- [147] H. Chang *et al.*, “A Critical Review of Membrane Wettability in Membrane Distillation from the Perspective of Interfacial Interactions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 3, pp. 1395–1418, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c05454.
- [148] M. Gryta, “Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process,” *J. Memb. Sci.*, vol. 287, no. 1, pp. 67–78, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2006.10.011.
- [149] Y. C. Woo *et al.*, “Hierarchical Composite Membranes with Robust Omniphobic Surface Using Layer-By-Layer Assembly Technique,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 4, pp. 2186–2196, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.est.7b05450.
- [150] T. Horseman, Y. Yin, K. S. Christie, Z. Wang, T. Tong, and S. Lin, “Wetting, Scaling, and Fouling in Membrane Distillation: State-of-the-Art Insights on Fundamental Mechanisms and Mitigation Strategies,” *ACS ES&T Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 117–140, Jan. 2021, doi: 10.1021/acsestengg.0c00025.
- [151] J. Jung, Y. Shin, Y. J. Choi, J. Sohn, S. Lee, and K. An, “Hydrophobic surface modification of membrane distillation (MD) membranes using water-repelling polymer based on urethane rubber,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 22, pp. 10031–10041, May 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1038111.
- [152] H. Chamani, J. Woloszyn, T. Matsuura, D. Rana, and C. Q. Lan, “Pore wetting in membrane distillation: A comprehensive review,” *Progress in Materials Science*, vol. 122. Elsevier Ltd, Oct. 01, 2021. doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100843.
- [153] F. He, J. Gilron, H. Lee, L. Song, and K. K. Sirkar, “Potential for scaling by sparingly soluble salts in crossflow DCMD,” *J. Memb. Sci.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 68–80, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.11.056.
- [154] M. Gryta, “Studies of membrane scaling during water desalination by membrane distillation,” *Chem. Pap.*, vol. 73, no. 3, pp. 591–600, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11696-018-0628-y.
- [155] S. E. Kwan, E. Bar-Zeev, and M. Elimelech, “Biofouling in forward osmosis and reverse osmosis: Measurements and mechanisms,” *J. Memb. Sci.*, vol. 493, pp. 703–708, 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.07.027.
- [156] H. Yoon, Y. Baek, J. Yu, and J. Yoon, “Biofouling occurrence process and its control in the forward osmosis,” *Desalination*, vol. 325, pp. 30–36, 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.06.018.
- [157] E. E. Meyer, K. J. Rosenberg, and J. Israelachvili, “Recent progress in

- understanding hydrophobic interactions,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 43, pp. 15739–15746, 2006, doi: 10.1073/pnas.0606422103.
- [158] J. S. Ho, L. N. Sim, R. D. Webster, B. Viswanath, H. G. L. Coster, and A. G. Fane, “Monitoring fouling behavior of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy: A field trial study,” *Desalination*, vol. 407, pp. 75–84, 2017, doi: 10.1016/j.desal.2016.12.012.
- [159] J. M. Kavanagh, S. Hussain, T. C. Chilcott, and H. G. L. Coster, “Fouling of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy: Measurements and simulations,” *Desalination*, vol. 236, no. 1–3, pp. 187–193, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2007.10.066.
- [160] F. E. Ahmed, N. Hilal, and R. Hashaikeh, “Electrically conductive membranes for in situ fouling detection in membrane distillation using impedance spectroscopy,” *J. Memb. Sci.*, vol. 556, pp. 66–72, 2018, doi: 10.1016/j.memsci.2018.03.069.
- [161] N. Zhang, M. A. Halali, and C. F. de Lannoy, “Detection of fouling on electrically conductive membranes by electrical impedance spectroscopy,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 242, p. 116823, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116823.
- [162] D. L. Shaffer, L. H. Arias Chavez, M. Ben-Sasson, S. Romero-Vargas Castrillón, N. Y. Yip, and M. Elimelech, “Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: Drivers, technologies, and future directions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 17, pp. 9569–9583, 2013, doi: 10.1021/es401966e.
- [163] C. Boo, J. Lee, and M. Elimelech, “Omniphobic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Desalination of Shale Gas Produced Water by Membrane Distillation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 22, pp. 12275–12282, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b03882.
- [164] Z. Zhang, X. Du, K. H. Carlson, C. A. Robbins, and T. Tong, “Effective treatment of shale oil and gas produced water by membrane distillation coupled with precipitative softening and walnut shell filtration,” *Desalination*, vol. 454, no. December 2018, pp. 82–90, 2019, doi: 10.1016/j.desal.2018.12.011.
- [165] L. Eykens, I. Hitsov, K. De Sitter, C. Dotremont, L. Pinoy, and B. Van der Bruggen, “Direct contact and air gap membrane distillation: Differences and similarities between lab and pilot scale,” *Desalination*, vol. 422, pp. 91–100, 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.08.018.
- [166] A. Gugliuzza and A. Basile, “Membrane contactors: Fundamentals, membrane materials and key operations,” in *Handbook of Membrane Reactors*, vol. 2, Elsevier Ltd, 2013, pp. 54–106. doi: 10.1533/9780857097347.1.54.
- [167] I. A. Said, T. Chomiak, J. Floyd, and Q. Li, “Sweeping gas membrane distillation (SGMD) for wastewater treatment, concentration, and desalination: A comprehensive review,” *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, vol. 153. Elsevier B.V., Jul. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cep.2020.107960.
- [168] S. Parani and O. S. Oluwafemi, “Membrane distillation: Recent configurations, membrane surface engineering, and applications,” *Membranes (Basel)*, vol. 11,

no. 12, 2021, doi: 10.3390/membranes11120934.

- [169] D. U. Lawal and A. E. Khalifa, “Flux Prediction in Direct Contact Membrane Distillation,” *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, vol. 2, no. 4, pp. 302–308, 2014, doi: 10.7763/ijmmm.2014.v2.147.
- [170] J. Zhang, N. Dow, M. Duke, E. Ostarcevic, J. De Li, and S. Gray, “Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination,” *J. Memb. Sci.*, vol. 349, no. 1–2, pp. 295–303, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.11.056.
- [171] M. K. and T. Matsuura, *Membrane distillation principles and applications*. 2011.
- [172] R. W. Schofield, A. G. Fane, C. J. D. Fell, and R. Macoun, “Factors affecting flux in membrane distillation,” *Desalination*, vol. 77, no. C, pp. 279–294, 1990, doi: 10.1016/0011-9164(90)85030-E.
- [173] R. W. Field, H. Y. Wu, and J. J. Wu, “Multiscale modeling of membrane distillation: Some theoretical considerations,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 26, pp. 8822–8828, 2013, doi: 10.1021/ie302363e.
- [174] M. Khayet, A. Velázquez, and J. I. Mengual, “Modelling mass transport through a porous partition: Effect of pore size distribution,” *J. Non-Equilibrium Thermodyn.*, vol. 29, no. 3, pp. 279–299, 2004, doi: 10.1515/JNETDY.2004.055.
- [175] J. Phattaranawik, R. Jiratananon, and A. G. Fane, “Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 215, no. 1–2, pp. 75–85, 2003, doi: 10.1016/S0376-7388(02)00603-8.
- [176] E. Balis *et al.*, “Enhancement of vapor flux and salt rejection efficiency induced by low cost-high purity MWCNTs in upscaled PVDF and PVDF-HFP hollow fiber modules for membrane distillation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 224, no. March, pp. 163–179, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.04.067.
- [177] M. C. García-Payo, M. A. Izquierdo-Gil, and C. Fernández-Pineda, “Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 230, no. 2, pp. 420–431, 2000, doi: 10.1006/jcis.2000.7106.
- [178] A. T. Servi *et al.*, “A systematic study of the impact of hydrophobicity on the wetting of MD membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 520, pp. 850–859, 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.08.021.
- [179] M. Rezaei, D. M. Warsinger, J. H. Lienhard V, and W. M. Samhaber, *Wetting prevention in membrane distillation through superhydrophobicity and recharging an air layer on the membrane surface*, vol. 530. Elsevier, 2017. doi: 10.1016/j.memsci.2017.02.013.
- [180] D. M. Warsinger, E. W. Tow, J. Swaminathan, and J. H. Lienhard V, “Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate,” *J. Memb. Sci.*, vol. 528, no. November 2016, pp. 381–390, 2017, doi:

10.1016/j.memsci.2017.01.031.

- [181] D. M. Warsinger, “Reversing membrane wetting in membrane distillation: comparing dryout to backwashing with pressurized air,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2017, doi: 10.1039/C7EW00085E.
- [182] M. Rezaei and W. Samhaber, “Wetting behaviour of superhydrophobic membranes coated with nanoparticles in membrane distillation,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 47, no. March 2016, pp. 373–378, 2016, doi: 10.3303/CET1647063.
- [183] A. T. Servi *et al.*, “The effects of iCVD film thickness and conformality on the permeability and wetting of MD membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 523, pp. 470–479, 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.10.008.
- [184] J. S. Mackie and P. Meares, “The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane I. Theoretical,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 232, no. 1191, pp. 498–509, 1955, doi: 10.1098/rspa.1955.0234.
- [185] A. Lee, J. W. Elam, and S. B. Darling, “Membrane materials for water purification: Design, development, and application,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 17–42, 2016, doi: 10.1039/c5ew00159e.
- [186] J. Qi, J. Lv, W. Bian, J. Li, and S. Liu, “Experimental study on the membrane distillation of highly mineralized mine water,” *Int. J. Coal Sci. Technol.*, vol. 8, no. 5, pp. 1025–1033, 2021, doi: 10.1007/s40789-021-00432-6.
- [187] M. Bhadra, S. Roy, and S. Mitra, “Desalination across a graphene oxide membrane via direct contact membrane distillation,” *Desalination*, vol. 378, pp. 37–43, 2016, doi: 10.1016/j.desal.2015.09.026.
- [188] L. Han, Y. Z. Tan, C. Xu, T. Xiao, T. A. Trinh, and J. W. Chew, “Zwitterionic grafting of sulfobetaine methacrylate (SBMA) on hydrophobic PVDF membranes for enhanced anti-fouling and anti-wetting in the membrane distillation of oil emulsions,” *J. Memb. Sci.*, vol. 588, p. 117196, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.117196.
- [189] A. S. Niknejad, S. Bazgir, A. Sadeghzadeh, and M. M. A. Shirazi, “Evaluation of a novel and highly hydrophobic acrylonitrile-butadiene-styrene membrane for direct contact membrane distillation: Electroblowing/air-assisted electro-spraying techniques,” *Desalination*, vol. 500, no. October, p. 114893, 2021, doi: 10.1016/j.desal.2020.114893.
- [190] W. Zhang, B. Hu, Z. Wang, and B. Li, “Fabrication of omniphobic PVDF composite membrane with dual-scale hierarchical structure via chemical bonding for robust membrane distillation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 622, no. January, p. 119038, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.119038.
- [191] M. Sun *et al.*, “Engineering Carbon Nanotube Forest Superstructure for Robust Thermal Desalination Membranes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 36, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1002/adfm.201903125.
- [192] S. S. Ray, C. K. Deb, H. M. Chang, S. S. Chen, and M. Ganesapillai, “Crosslinked PVDF-HFP-based hydrophobic membranes incorporated with CNF for enhanced stability and permeability in membrane distillation,” *J. Appl.*

Polym. Sci., vol. 136, no. 40, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/app.48021.

- [193] M. Khayet, “Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 164, no. 1–2, pp. 56–88, 2011, doi: 10.1016/j.cis.2010.09.005.
- [194] B. J. Deka, E. J. Lee, J. Guo, J. Kharraz, and A. K. An, “Electrospun Nanofiber Membranes Incorporating PDMS-Aerogel Superhydrophobic Coating with Enhanced Flux and Improved Antiwettability in Membrane Distillation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 9, pp. 4948–4958, May 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b07254.
- [195] E. Koh and Y. T. Lee, “Preparation of an omniphobic nanofiber membrane by the self-assembly of hydrophobic nanoparticles for membrane distillation,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 259, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118134.
- [196] F. E. Ahmed, B. S. Lalia, and R. Hashaikh, “A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications,” *Desalination*, vol. 356, pp. 15–30, 2015, doi: 10.1016/j.desal.2014.09.033.
- [197] J. Cui, F. Li, Y. Wang, Q. Zhang, W. Ma, and C. Huang, “Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 250, no. December 2019, p. 117116, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117116.
- [198] N. A. Patankar, “Thermodynamics of Trapping Gases for Underwater Superhydrophobicity,” *Langmuir*, vol. 32, no. 27, pp. 7023–7028, 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01651.
- [199] R. Huang, Z. Liu, Y. C. Woo, W. Luo, S. R. Gray, and M. Xie, “Emerging investigator series: Engineering membrane distillation with nanofabrication: Design, performance and mechanisms,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 1786–1793, 2020, doi: 10.1039/d0ew00100g.
- [200] L. Zhong, Y. Wang, D. Liu, Z. Zhu, and W. Wang, “Recent advances in membrane distillation using electrospun membranes: Advantages, challenges, and outlook,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 7, no. 6, pp. 1002–1019, 2021, doi: 10.1039/d1ew00128k.
- [201] Z. Zhu *et al.*, “Superhydrophobic-omniphobic membrane with anti-deformable pores for membrane distillation with excellent wetting resistance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 620, no. September 2020, p. 118768, 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118768.
- [202] T. Wu, H. Li, J. Xue, X. Mo, and Y. Xia, “Photothermal Welding, Melting, and Patterned Expansion of Nonwoven Mats of Polymer Nanofibers for Biomedical and Printing Applications,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 58, no. 46, pp. 16416–16421, 2019, doi: 10.1002/anie.201907876.
- [203] O. Heinz, M. Aghajani, A. R. Greenberg, and Y. Ding, “Surface-patterning of polymeric membranes: fabrication and performance,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 20, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.coche.2018.01.008.
- [204] E. Reimhult, M. K. Baumann, S. Kaufmann, K. Kumar, and P. R. Spycher, “Advances in nanopatterned and nanostructured supported lipid membranes

- and their applications,” *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.*, vol. 27, no. 1, pp. 185–216, 2010, doi: 10.1080/02648725.2010.10648150.
- [205] H. K. Lee, S. S. Ray, D. T. Thanh Huyen, W. Kang, and Y. N. Kwon, “Chemical and surface engineered superhydrophobic patterned membrane with enhanced wetting and fouling resistance for improved membrane distillation performance,” *J. Memb. Sci.*, vol. 629, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119280.
- [206] S. H. Maruf, Z. Li, J. A. Yoshimura, J. Xiao, A. R. Greenberg, and Y. Ding, “Influence of nanoimprint lithography on membrane structure and performance,” *Polymer (Guildf)*., vol. 69, pp. 129–137, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.05.049.
- [207] G. H. Teoh, B. S. Ooi, Z. A. Jawad, and S. C. Low, “Impacts of PVDF polymorphism and surface printing micro-roughness on superhydrophobic membrane to desalinate high saline water,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105418.
- [208] C. Sun *et al.*, “Superhydrophobic Carbon Nanotube Network Membranes for Membrane Distillation: High-Throughput Performance and Transport Mechanism,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 56, no. 9, pp. 5775–5785, May 2022, doi: 10.1021/acs.est.1c08842.
- [209] M. Khayet and T. Matsuura, “Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: Modeling and experiments,” *AIChE J.*, vol. 50, no. 8, pp. 1697–1712, 2004, doi: 10.1002/aic.10161.
- [210] L. Lallement, A. Rhallabi, C. Cardinaud, M. C. Peignon-Fernandez, and L. L. Alves, “Global model and diagnostic of a low-pressure SF₆/Ar inductively coupled plasma,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, 2009, doi: 10.1088/0963-0252/18/2/025001.
- [211] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, “Electron Interactions With SF₆,” vol. 29, no. 3, 2000.
- [212] M. Resnik, R. Zaplotnik, M. Mozetic, and A. Vesel, “Comparison of SF₆ and CF₄ plasma treatment for surface hydrophobization of PET polymer,” *Materials (Basel)*., vol. 11, no. 2, 2018, doi: 10.3390/ma11020311.