

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ - ΓΕΝΙΚΑ

- 1.1. Εισαγωγή
- 1.2. Χαρακτηριστικά μεμβρανών
- 1.3. Παρασκευή μεμβρανών
- 1.4. Γεωμετρία και κατασκευαστικά στοιχεία μεμβρανών
- 1.5. Δομή των μεμβρανών

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο διαχωρισμός μειγμάτων καθαρών υγρών και διαλυμένων ουσιών ή αέριων συστατικών με τη βοήθεια μεμβρανών αποκτά όλο και μεγαλύτερη σπουδαιότητα στις Φυσικές Διεργασίες της Χημικής Μηχανικής. Ιδιαίτερη άλλωστε είναι και η βιολογική σπουδαιότητα των μεμβρανών, λόγω της ζωτικής σημασίας τους στο μεταβολισμό των έμβιων όντων.

Η μεμβράνη (από τη λατινική λέξη membrana = υμένας) είναι μία φυσικά ή τεχνητά κατασκευασμένη λεπτή επιφάνεια (μεμβράνες ζωικής ή φυτικής προέλευσης ή συνθετικές μεμβράνες πολυμερών), που χρησιμοποιούμενη ως διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο ρευστών φάσεων ή δύο όγκων μιας ρευστής φάσεως με διαφορετική σύσταση, έχει την ικανότητα να επιτρέπει τη μεταφορά μάζας μεταξύ τους. Στις περιπτώσεις αυτές θεωρείται ότι η μεμβράνη αποτελεί από μόνη της μια ξεχωριστή φάση.

Όταν οι μεμβράνες επιτρέπουν επιλεκτικά τη διόδο του διαλύτη και όχι των μορίων της διαλυμένης ουσίας, οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται ως ημιπερατές. Τέτοιου είδους μεμβράνες έχουμε, για παράδειγμα, στο φαινόμενο της ώσμωσης.

Στη διεπιφάνεια μεμβράνης/ρρευτού ισχύουν, ανάλογα με την περίπτωση, ο νόμος του Henry, για συστήματα αερίου/μεμβράνης, ή ο νόμος κατανομής του Nernst, για συστήματα υγρού/μεμβράνης. Για τη μεταφορά μάζας μέσα από τη μεμβράνη ισχύουν αντίστοιχα οι γνωστοί νόμοι διαχύσεως του Fick, και για πορώδεις μεμβράνες οι αντίστοιχοι νόμοι και εξισώσεις για τα συστήματα αυτά (π.χ. διάχυση Knudsen).

Οι σημαντικότερες, για την πράξη, διεργασίες μεταφοράς μάζας μέσα από μεμβράνες είναι οι εξής:

- α) Η διάδοση μέσα από μεμβράνες (Permeation). Διακρίνουμε τη διάδοση αερίων (διαχωρισμός αερίων) και τη διάδοση υγρού προς την αέρια φάση (Liquid Permeation ή απλά Pervaporation).
- β) Η απόσταξη μέσα από μεμβράνες (Transmembrane Distillation)
- γ) Η διαπίδυση (Dialysis)
- δ) Η ηλεκτροδιαπίδυση (Electrodialysis)
- ε) Η αντίστροφη ώσμωση (Reverse Osmosis)
- στ) Η νανοδιήθηση (Nanofiltration)
- ζ) Η υπερδιήθηση (Ultrafiltration)
- η) Η μικροδιήθηση (Microfiltration).

Ο διαχωρισμός αερίων, με ωθούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης ΔP , αναφέρεται σε συστήματα του τύπου Αέριο/Αέριο. Σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις, στα συστήματα αυτά η παραλαβή των αερίων στην κατάντη πλευρά της μεμβράνης λαμβάνει χώρα στην υγρή φάση.

Η διάδοση υγρού προς την αέρια φάση είναι ουσιαστικά μια διεργασία διεξάτμισης-με ωθούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης ΔP -που αναφέρεται σε συστήματα διαχωρισμού του τύπου Οργανική Ουσία/Νερό ή Οργανική Ουσία/Οργανική Ουσία.

Η απόσταξη μέσα από μεμβράνες, με ωθούσα δύναμη τη διαφορά θερμοκρασίας ΔT , εφαρμόζεται σε συστήματα του τύπου Ηλεκτρολύτης/Νερό, με τη χρησιμοποίηση αποκλειστικά υδρόφοβων μεμβρανών.

Η διαπίδυση και η ηλεκτροδιαπίδυση έχουν ως ωθούσα δύναμη τη διαφορά συγκέντρωσης ΔC (ουσιαστικά τη διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού) και την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων ΔE αντίστοιχα (διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού), και εφαρμόζονται σε συστήματα Ηλεκτρολύτη/Νερού.

Η διεργασία της αντίστροφης ώσμωσης (RO), αλλά και της νανοδιήθησης (NF), με ωθούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης (λειτουργική

πίεση) ΔΡ, βρίσκει εφαρμογή σε συστήματα του τύπου Ηλεκτρολύτης/Νερό και Οργανική Ουσία/Οργανική Ουσία.

Τέλος, οι διεργασίες της υπερδιήθησης (UF) και της μικροδιήθησης (MF), με ωθούσα δύναμη τη διαφορά πίεσης (λειτουργική πίεση ΔΡ) εφαρμόζονται σε συστήματα του τύπου Μακρομόρια/Νερό και Κολλοειδείς Ουσίες/Νερό καθώς και σε Υδατικά Αιωρήματα.

Στο βιβλίο αυτό θα αναφερθούμε στις παραπάνω διεργασίες διαχωρισμού παρουσιάζοντας τις βασικές αρχές που τις διέπουν, τα τεχνικά χαρακτηριστικά των συνθετικών μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σ' αυτές, αλλά και τις ενδιαφέρουσες εφαρμογές των διεργασιών αυτών στην πράξη.

Η επιστήμη και η τεχνολογία των μεμβρανών αναπτύσσεται ουσιαστικά από τη δεκαετία του '60 και πέρα. Τη δεκαετία αυτή η δίοδος υγρού προς τη αέρια φάση (διεξάτμιση, reinvaporation) βρίσκει τις πρώτες της σημαντικές εφαρμογές στην οργανική χημική τεχνολογία και ιδιαίτερα στο διαχωρισμό μειγμάτων οργανικών υγρών (π.χ. μειγμάτων ξυλλοίου). Το 1962 οι Loeb και Sourirajan παρασκευάζουν για πρώτη φορά ασύμμετρες μεμβράνες οξικής κυτταρίνης (CA) και αυξάνουν έτσι σημαντικότητα την απόδοση των διεργασιών διαχωρισμού. Το 1974 έχουμε την πρώτη εγκατάσταση ηλεκτροδιαπίδυσης για αφαλάτωση νερού στην Ιαπωνία, ενώ τις δεκαετίες του '70 και του '80 έχουμε τις πρώτες εγκαταστάσεις αντίστροφης ώσμωσης για αφαλάτωση νερού στη Μέση Ανατολή, στην Αμερική και στην Ιαπωνία. Βέβαια, από το 19^ο ήδη αιώνα έχουν προηγηθεί βασικές μελέτες και εφαρμογές με τον Schoenbein (1845, πρώτη συνθετική μεμβράνη από συνθετική κυτταρίνη), τον Fick (1855, φαινόμενα διάχυσης με μεμβράνες κολλωδίου), τον Graham (1861, 1866, φαινόμενα διαπίδυσης και διαχωρισμού αερίων), τον Van't Hoff (1877, ωσμωτικές ιδιότητες), τον Donnan (1911, διαπίδυση και ισορροπία σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα παρουσία και κολλοειδούς ηλεκτρολύτη) και άλλους ερευνητές στη συγκεκριμένη περιοχή¹². Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ορισμένες χαρακτηριστικές ημερομηνίες της επιστήμης και τεχνολογίας των μεμβρανών.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε εν συντομία στα χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών και στους τρόπους παρασκευής τους, καθώς επίσης και στις βασικές αρχές της μεταφοράς μάζας σε μεμβράνες.

Πίνακας 1.1. Σύντομη ιστορική αναδρομή στη χρήση των μεμβρανών για διεργασίες διαχωρισμού

1748	Αββάς J. A. Nollet	Πρώτα καταγεγραμμένα πειράματα σε συστήματα EtOH-H ₂ O/H ₂ O (διαπίδυση, ώσμωση)
1855	Fick	Φαινόμενα διάχυσης μέσω μεμβρανών
1861	Graham	Διαπίδυση (dialysis)
1866	Graham	Δίοδος αερίων (permeation) μέσα από μεμβράνες
1877	Van't Hoff	Ωσμωτικά φαινόμενα και οι νόμοι τους
1907	Bechhold	Υπερδιήθηση
1911	Donnan	Φαινόμενα ισορροπίας σε μεμβράνες, Δυναμικό μεμβρανών
1929	Manegold	Μελέτη της αντίστροφης ώσμωσης
1944	Kolff	Αιμοδιάλυση (περιστρεφόμενος αιμοδιαπιδυτής)
1962	Loeb & Sourirajan	Παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών
1967	Handerson et al.	Αιμοδιήθηση (στο Trans.Am.Soc.Artif. Intern.Organs)
1960-σήμερα		Μελέτη & ανάπτυξη της συγκεκριμένης περιοχής τόσο σε ερευνητικό όσο και σε εφαρμοσμένο επίπεδο

Μερικές από τις βασικότερες σύγχρονες εφαρμογές, παρουσιάζονται ενδεικτικά στον πίνακα 1.2.

1.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μεμβράνες, που παρασκευάζονται συνήθως σε πάχος 0,01 έως 0,2 mm, μπορεί να έχουν στην επιφάνειά τους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους ή πόρους μεγέθους μοριακής τάξεως. Αν οι πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης έχουν διάμετρο $d_p \leq 2$ nm, τότε η μεμβράνη χαρακτηρίζεται συνήθως ως μη πορώδης. Στην περίπτωση αυτή θεωρούμε ότι η μεμβράνη παρουσιάζει μόνο μικροπόρους ή πόρους μοριακής τάξεως. Οι πορώδεις αντίθετα μεμβράνες παρουσιάζουν στην επιφάνειά τους πόρους, τους οποίους, ανάλογα με την περίπτωση, χαρακτηρίζουμε ως μεσο- ή μακροπόρους.

$dp \leq 2$ nm	Μη πορώδεις μεμβράνες (μικροπόροι ή πόροι μοριακής τάξης)
$dp > 2$ nm έως και 50 nm	Πορώδεις μεμβράνες (μεσοπόροι)
$dp > 50$ nm	Πορώδεις μεμβράνες (μακροπόροι)

Πίνακας 1.2. Οι βασικότερες σύγχρονες εφαρμογές των μεμβρανών. Συστήματα και τύπος των μεμβρανών

Σύστημα	Διεργασία	Τύπος	Βασικές Εφαρμογές
Αέριο/Αέριο	Διαχωρισμός αερίων (Permeation)	Κυρίως μη πορώδεις	Βιομηχανία τροφίμων Ξήρανση αερίων Περιβάλλον Εξοικονόμηση υλικών και ενέργειας Παραλαβή αερίων (He, H ₂) από αέρια μείγματα Τεχνητός πνεύμονας
Οργανική ουσία/Νερό	Διεξάτμιση (Pervaporation)	Μη πορώδεις	Διαχωρισμός μειγμάτων αιθανόλης/νερού, άξετροπικά μείγματα
Οργανική ουσία/Οργανική ουσία	Διεξάτμιση (Pervaporation)	Μη πορώδεις	Διαχωρισμός μειγμάτων οργανικών ουσιών Οργανική χημική τεχνολογία
Μακρομόρια/Νερό Κολλοειδή/Νερό	Υπερδιήθηση (Ultrafiltration)	Πορώδεις	Λειτουργία νεφρών (υπερδιήθηση του αίματος με $\Delta P \approx 2.66 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων Παραλαβή πρωτεϊνών από απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων
Ηλεκτρολύτης/νερό	Απόσταξη δια των μεμβρανών Διαπίδυση (Dialysis)	Πορώδεις Πορώδεις	Παραλαβή καθαρού νερού Τεχνητός νεφρός Ισορροπία Donnan Απομάκρυνση αλάτων από διαλύματα πρωτεϊνών Καθαρισμός κολλοειδών διαλυμάτων Παρασκευή μπίρας χωρίς αλκοόλη (0,5%)
	Ηλεκτροδιαπίδυση	Μη πορώδεις	Αφαλάτωση
	Αντίστροφη ώσμωση (Hyperfiltration, Reverse Osmosis)	Μη πορώδεις (πόροι μοριακών διαστάσεων)	Αφαλάτωση Παρασκευή μπίρας χωρίς αλκοόλη (0,5%) Γαλακτοκομικά προϊόντα

			Συμπυκνωμένοι φρουτοχυμοί και ντοματοχυμοί Γαλβανοτεχνική (ανάκτηση βαρέων μετάλλων) Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και λυμάτων
Υδατικά αιωρήματα	Μικροδιήθηση (Microfiltration)	Πορώδεις	Φαρμακευτική βιομηχανία & εργαστηριακή ιατρική (παράλαβη αποστειρωμένου νερού κλπ) Βιοτεχνολογία Βιομηχανία τροφίμων & ποτών Βιομηχανία ηλεκτρονικών (παραγωγή υπερακαθρού νερού για τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, μονοκρυσταλλοί, κλπ.)

Γενικώς, μπορούμε να πούμε ότι:

– Αν η μεμβράνη δεν είναι πορώδης, τότε έχουμε μοριακή διάχυση του διαλυμένου στη μεμβράνη –και μέσα από τη μεμβράνη μεταφερόμενου– συστατικού. Στην περίπτωση αυτή μόνο οι άμορφες περιοχές της μεμβράνης (και όχι οι περιοχές με κρυσταλλική δομή) παρουσιάζουν διαπερατότητα και λαμβάνουν μέρος στη διεργασία της μεταφοράς μάζας.

– Αν υπάρχουν πόροι στην επιφάνεια της μεμβράνης, τότε εκτός από τη μοριακή διάχυση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η διάχυση στους πόρους (διάχυση Knudsen) αλλά ενδεχομένως και η ροή μέσα από αυτούς.

Ανάλογα τώρα με τη δομή της μεμβράνης, αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί συμμετρική (για ομοιόμορφη δομή σε όλο το πάχος της μεμβράνης) ή ασύμμετρη (όταν η μεμβράνη έχει δύο πλευρές με διαφορετικού μεγέθους πόρους)*. Στις ασύμμετρες μεμβράνες η πλευρά με τη μικρότερη διάμετρο πόρων είναι αυτή που καθορίζει τη μεταφορά μάζας (παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά)· αυτή επομένως η επιφάνεια της μεμβράνης, που συχνά αναγνωρίζεται από τη

* Ασύμμετρη χαρακτηρίζεται επίσης, ορισμένες φορές, μία μη πορώδης μεμβράνη, τοποθετημένη σε ένα λεπτό, πορώδες υπόστρωμα (skinned membrane).

στιλντότητά της, θα πρέπει και να τοποθετείται στη μεριά του προς διαχωρισμό μείγματος. Συχνά οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται και ως ανισότροπες, ενώ ως ισότροπες μεμβράνες χαρακτηρίζονται αυτές που παρουσιάζουν μια σπογγώδη δομή.

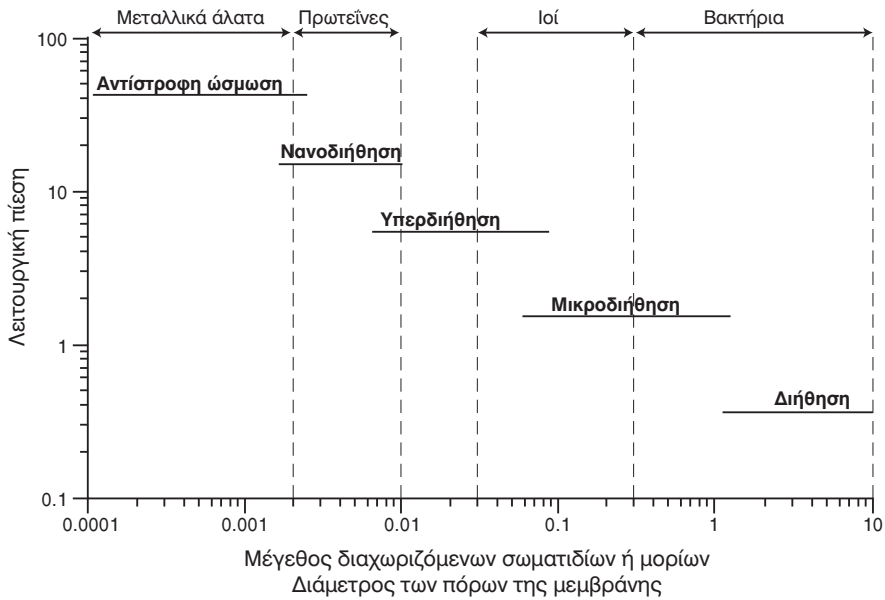
Ένα άλλο χαρακτηριστικό των μεμβρανών είναι η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά και συγκεκριμένα η ιοντική (φορτισμένη) ή μη ιοντική (αφόρτιστη) κατάστασή τους, ανάλογα αν περιέχουν ή δεν περιέχουν πολυμερή με ιοντικές ομάδες. Ιοντικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται κυρίως στην ηλεκτροδιαπίδυση, αλλά και σε άλλες επίσης διεργασίες διαχωρισμού.

Τέλος, όσον αφορά τη σύσταση των μεμβρανών, αυτές κατατάσσονται σε ομογενείς και ετερογενείς. Οι ομογενείς μεμβράνες παρασκευάζονται από ένα πολυμερές ή αποτελούνται από μείγμα συμβατών μεταξύ τους πολυμερικών υλικών, υπό μορφή ενός ομογενούς διαλύματος (interpolymer – ή polymer alloy membranes). Οι ετερογενείς μεμβράνες αποτελούνται από μείγμα μη αναμειξιμων πολυμερών (τουλάχιστον δύο φάσεις παρούσες). Ετερογενείς είναι επίσης οι μεμβράνες πολλών στρωμάτων (non integrally skinned ή composite membranes) καθώς και οι ενισχυμένες μεμβράνες, όπως λ.χ. αυτές με υπόστρωμα υφαντικού ιστού.

Στις διεργασίες διαχωρισμού αερίων, στη δίοδο υγρού προς την αέρια φάση (διεξάτμιση), στην ηλεκτροδιαπίδυση και στην αντίστροφη ώσμωση χρησιμοποιούνται κυρίως μη πορώδεις μεμβράνες, σε αντίθεση με τη διαπίδυση, την απόσταξη δια των μεμβρανών, τη νανοδιήθηση, την υπερδιήθηση, τη μικροδιήθηση και τη διήθηση, όπου οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι πορώδεις.

Να σημειωθεί ότι καθώς μεταβαίνουμε από την αντίστροφη ώσμωση (RO) στη διήθηση (F)– με ενδιάμεσες, για παράδειγμα, διεργασίες τη νανοδιήθηση (NF), την υπερδιήθηση (UF) και τη μικροδιήθηση (MF), το μέγεθος των σωματιδίων ή μορίων των διαχωριζομένων ουσιών αυξάνει συγκριτικά με το μέγεθος των μορίων του διαλύτη (συνήθως νερό), ενώ συγχρόνως ελατώνεται η λειτουργική πίεση και αυξάνει το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (Σχ. 1.1 και Πίν. 1.3).

Γενικώς, με τις μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης διαχωρίζουμε από το νερό κυρίως τα άλατα και οργανικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, ενώ με τις μεμβράνες νανοδιήθησης –που αποτελούν, κατά κά-



Σχήμα 1.1. Σχηματική διάταξη διεργασιών για συστήματα διαχωρισμού του τύπου Υγρό/Υγρό.

Πίνακας 1.3. Χαρακτηριστικά μεμβρανών για επεξεργασία αποβλήτων

Διεργασία	Χαρακτηριστική διάμετρος πόρων, μm	Χαρακτηριστική πίεση λειτουργίας, kPa	Ογκ. ροή (flux) $1/\text{m}^3\text{d}$
Αντίστροφη ώσμωση	10^{-4} - 10^{-3}	850-7000	320-490
Νανοδιήθηση	10^{-3} - 10^{-2}	500-1000	200-815
Υπερδιήθηση	$5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-1}	70-700	405-815
Μικροδιήθηση	$8 \cdot 10^{-2}$ -2.0	7-100	405-1600

ποιο τρόπο, ένα υβριδικό είδος μεμβρανών για αντίστροφη ώσμωση και για υπερδιήθηση– απομακρύνουμε πολυσθενή ιόντα και οργανικές ενώσεις μικρού σχετικά μοριακού βάρους. Με τις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης μπορούμε να απομακρύνουμε οργανικές μακρομοριακές ενώσεις καθώς και παθογόνους μικροοργανισμούς, όπως τους ιούς και τα βακτήρια, ενώ με τις μεμβράνες μικροδιήθησης και

διήθησης διαχωρίζουμε από το νερό κυρίως αιωρούμενα σωματίδια και κolloειδή σωματίδια διασποράς¹⁴.

Στον πίνακα 1.3. δίνονται κάποια τυπικά χαρακτηριστικά μεμβρανών για διεργασίες επεξεργασίας αποβλήτων.

1.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Το 1845 ο Schoenbein παρασκεύασε την πρώτη συνθετική μεμβράνη από νιτροκυτταρίνη*. Από τότε διάφορα υλικά, από ανόργανες ουσίες μικρού μοριακού βάρους μέχρι οργανικά πολυμερή, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς για την παρασκευή τους. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι: οι πυριτικές ενώσεις, το Al_2O_3 , το γυαλί, το παλλάδιο, τα παράγωγα της κυτταρίνης –όπως π.χ. η οξική κυτταρίνη (CA), η τριοξική κυτταρίνη (CTA), ή η νιτροκυτταρίνη (CN, που ήδη προαναφέραμε)– τα πολυαμίδια (PA), η πολυσουλφονή (PSU), η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), το πολυαιθυλένιο (LDPE και HDPE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυστυρόλιο (PS), το τεχνητό καουτσούκ κ.ά.

Η παρασκευή των μεμβρανών γίνεται με τη χρησιμοποίηση φυσικών ή χημικών μεθόδων και ανάλογα με την περίπτωση λαμβάνονται μη πορώδεις μεμβράνες (μέγεθος πόρων μοριακής τάξεως, $d_p \leq 2 \text{ nm}$) ή πορώδεις μεμβράνες (λ.χ. έως και $d_p = 200 \mu\text{m}$).

1.3.α. Φυσικές μέθοδοι

Κατά τη χρησιμοποίηση φυσικών μεθόδων, η μεμβράνη παρασκευάζεται κυρίως από ένα αρχικό διάλυμα πολυμερούς ή από ένα τήγμα πολυμερούς ή και από μια εύπλαστη πολυμερή μάζα, χωρίς ασφαλώς τη συμμετοχή κάποιας χημικής αντίδρασης. Η τελική επιθυμητή μορφή της μεμβράνης επιτυγχάνεται με τη βοήθεια κατάλληλου ακροστομίου μέσα από το οποίο συμπιέζεται το αρχικό διάλυμα ή, κατά τη διέλαση, το τήγμα.

1.3.α.1. Διέλαση από τήγματα πολυμερούς

Οι μεμβράνες που παρασκευάζονται με διέλαση είναι συνήθως μη

* Πρόκειται για τη μερικώς νιτωμένη κυτταρίνη. Η ονομασία νιτροκυτταρίνη είναι ούτως ή άλλως κάπως απιχής: στην ουσία πρόκειται για τους αντίστοιχους νιτρικούς εστέρες, και η σωστότερη ονομασία θα ήταν νιτρική κυτταρίνη.

πορώδης και μπορούν επομένως να χρησιμοποιηθούν ασφαλώς σε διεργασίες διόδου μέσα απ' αυτές (Permeation), δηλαδή τόσο στο διαχωρισμό αερίων όσο και στη δίοδο υγρού προς την αέρια φάση (Per-
 vaporation). Αν επιθυμούμε να παρασκευάσουμε πορώδεις μεμβράνες –για τη χρησιμοποίησή τους λ.χ. στη μικροδιήθηση ή στην υπερδιήθηση–, τότε θα πρέπει να δημιουργηθούν στο πολυμερές, κατά τη μετάβασή του από την κατάσταση τήγματος στη στερεά κατάσταση, κρυσταλλικές μικροδομές, που θα μπορέσουν στη συνέχεια να διαμορφωθούν, υπό κατάλληλη μηχανική επίδραση, σε πόρους. Γενικώς, μπορούμε να διακρίνουμε τα ακόλουθα στάδια παρασκευής:

- Πρεσάρισμα του πολυμερούς (που βρίσκεται κοντά στο σημείο τήξεως) μέσα από κατάλληλο ακροστόμιο ή υποδοχέα (καλούπι) διελάσεως.
- Ταχεία απομάκρυνση του μορφοποιημένου πολυμερούς.
- Θερμική επεξεργασία της μεμβράνης και φιξάρισμα.

Κατάλληλη έλκυση, μετά την πρώτη θερμική επεξεργασία, μπορεί να προσδώσει μια πορώδη δομή στη μεμβράνη. Το τελικό φιξάρισμα γίνεται πάλι με κατάλληλη θερμική επεξεργασία.

Επειδή όλα σχεδόν τα πολυμερή, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι κατά το μάλλον ή ήττον υδρόφοβα, και επειδή οι περισσότερες μεμβράνες βρίσκουν εφαρμογή στην επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων, είναι συχνά απαραίτητο να καταστεί η πολυμερής μεμβράνη υδρόφιλη, σε ένα μεταγενέστερο στάδιο επεξεργασίας.

1.3.a.2. Παρασκευή μεμβρανών με εξάτμιση του διαλύτη

Το διηθημένο παχύρευστο διάλυμα επιστρώνεται σε μία βάση (υπόστρωμα), που μπορεί λ.χ. να είναι μια λεία γυάλινη πλάκα. Στη συνέχεια, ο διαλύτης απομακρύνεται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υψηλότερη θερμοκρασία –ανάλογα με την πτητικότητά του– με τη χρησιμοποίηση ξηραντήρα. Από ένα διάλυμα λ.χ. 10% CA σε ακετόνη, που έχει επιστρωθεί, σε πάχος 150 μm, σε μια λεία γυάλινη πλάκα, ο διαλύτης μπορεί να απομακρυνθεί στους 30° C μέσα σε 12h, δίνοντας μία μη πορώδη μεμβράνη τελικού πάχους περίπου 15 μm. Το αρχικό διάλυμα μπορεί επίσης να επιστρωθεί σε ένα υγρό υπόστρωμα, που δε θα αναμιγνύεται με το διαλύτη, όπως είναι π.χ. ο υδράργυρος. Η παρα-

σκευή της μεμβράνης μπορεί επίσης να γίνει με σύντομη εμβάπτιση ενός κατάλληλου υποστρώματος (π.χ. μιας λείας γυάλινης πλάκας) στο αρχικό διάλυμα του πολυμερούς, επακόλουθη εξάτμιση του διαλύτη και τελική αποκόλληση της μεμβράνης από το υπόστρωμα.

Με όλες τις παραπάνω πρακτικές παρασκευάζονται ως επί το πλείστον μη πορώδεις μεμβράνες, που βρίσκουν εφαρμογή στο διαχωρισμό αερίων, στη δίοδο υγρού προς την αέρια φάση (Permeation) και στην ηλεκτρο-διαπίδυση. Χρησιμοποιώντας διάφορα πρόσθετα που απομακρύνονται στο τέλος με πλύσεις με νερό ή με κατάλληλη εκχύλιση (μετά την απομάκρυνση του διαλύτη), καθώς και με τη χρησιμοποίηση μείγματος διαλυτών –αντί του ενός διαλύτη στο αρχικό διάλυμα του πολυμερούς– μπορούν αντιθέτως να παρασκευαστούν πορώδεις μεμβράνες για την αντίστροφη ώσμωση και για την υπερ- ή μικροδιήθηση.

1.3.α.3. Υγρή κατακρήμνιση και συνδυασμένη ξηρή-υγρή κατακρήμνιση

Με τη μέθοδο της υγρής κατακρήμνισης παρασκευάζονται λ.χ. οι ασύμμετρες μεμβράνες CA και PSU. Για το σκοπό αυτό, το διηθημένο παχύρευστο αρχικό διάλυμα, που παραλαμβάνεται κατά τη διάλυση του πολυμερούς στο διαλύτη, αφήνεται μερικές μέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (π.χ. 5 μέρες για διαλύματα CA) και επιστρώνεται στη συνέχεια, υπό μορφή μιας πρωτομεμβράνης, σε μια γυάλινη πλάκα. Η πρωτομεμβράνη αυτή εμβαπτίζεται στη συνέχεια σε ένα μέσο κατακρήμνισης, λ.χ. νερό, όπου εναλλάσσεται ο διαλύτης με το μέσο κατακρήμνισης και δημιουργείται με συσσωμάτωση (κροκίδωση) η τελική μεμβράνη ως πηκτή. Απαραίτητη προϋπόθεση στην περίπτωση αυτή είναι η τέλεια αμοιβαία διαλυτότητα διαλύτη και μέσου κατακρήμνισης.

Μια παραλλαγή της προηγούμενης μεθόδου είναι η συνδυασμένη μέθοδος ξηρής-υγρής κατακρήμνισης. Με τη μέθοδο αυτή –που χρησιμοποιείται επί το πλείστον για την παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών για την αντίστροφη ώσμωση και την υπερδιήθηση– οι Loeb και Sourirajan παρασκεύασαν και τελειοποίησαν την κλασική ασύμμετρη μεμβράνη CA. Στην περίπτωση αυτή, μετά τη δημιουργία της πρωτομεμβράνης από το διηθημένο παχύρευστο αρχικό διάλυμα (το οποίο συνήθως περιέχει και κάποια πρόσθετα, ως διογκωτικά υλικά, όπως λ.χ. φορμαμίδιο, H_3PO_4 (60%), NH_3 κ.ά.) και πριν την εμβάπτισή της στο μέσο κατακρήμνισης και τη δημιουργία της τελικής μεμβράνης ως

πηκτης, παρεμβάλλεται η διεργασία της μερικής εξάτμισης του διαλύτη (απώλεια περίπου 15 έως 70%). Ανάλογα με την πτητικότητα του διαλύτη, η παραμονή της πρωτομεμβράνης στον αέρα ή σε έναν ξηρατήρα (θερμοκρασίας λ.χ. 60 ή και 100° C) κυμαίνεται στις περιπτώσεις αυτές από 5 περίπου λεπτά έως και μερικές ώρες.

1.3.α.4. Δυναμικά μορφοποιημένες μεμβράνες

Οι δυναμικά μορφοποιημένες μεμβράνες παρασκευάζονται με την κατάλληλη πίεση και τις αντίστοιχες ρευστοδυναμικές συνθήκες πάνω σε ένα πορώδες υπόστρωμα. Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας των μεμβρανών θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τις μεμβράνες από ένυδρο ZrO_2 , που χρησιμοποιούνται κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες και παρασκευάζονται πάνω σε ένα πορώδη φορέα από κεραμικό υλικό ή άνθρακα, σε πιέσεις 70 bar και τιμές pH από 3,8 έως 4,5. Για διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης η μεμβράνη μπορεί να περιέχει και μικρή ποσότητα κάποιου πολυηλεκτρολύτη (λ.χ. πολυακρυλικό οξύ).

Άλλο παράδειγμα τέτοιας κατηγορίας μεμβρανών είναι οι δυναμικά παρασκευασμένες μεμβράνες από μείγματα πολυμερών, που αποτελούνται από πολυηλεκτρολύτες αντίθετου φορτίου, όπως λ.χ. πολυακρυλικό οξύ και μια πολυβάση με δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες. Στις περιπτώσεις αυτές ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται ένυδρο ZrO_2 πάνω σε θερμικά κατάλληλα επεξεργασμένους μεταλλικούς σωλήνες.

1.3.β. Χημικές μέθοδοι

Οι χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά λ.χ. για την παρασκευή υψηλής απόδοσης μεμβρανών για διεργασίες αντίστροφης ώσμωσης. Οι κυριότεροι τρόποι χημικής παρασκευής των μεμβρανών είναι:

- Η επιλεκτική εναπόθεση ενός μονομερούς πάνω σ' ένα κατάλληλο υπόστρωμα και ο εν συνεχεία πολυμερισμός μέσω της κατάλληλης χημικής αντίδρασης.
- Ο πολυμερισμός από την αέρια φάση πάνω σ' ένα κατάλληλο υπόστρωμα.
- Η επίσρωση ορισμένων πρωτοπολυμερών πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα και το, με χημική αντίδραση, κλείσιμο των δακτυλίων για τη δημιουργία των αντίστοιχων κυκλικών πολυμερών.