





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

اصلاح شیمیایی سطح غشا تجاری مرکب فیلم نازک پلی آمید اسمز معکوس با روشی جدید به وسیله پیوند زنی کیتوزان

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی صنایع پلیمر

نبیل اتباعی

اساتید راهنما:

دکتر محمود معصومی

دکتر احمد محب



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی پلیمر - صنایع پلیمر نیل اتباعی

تحت عنوان

اصلاح شیمیایی سطح غشا تجاری مرکب فیلم نازک پلی آمید اسمز معکوس با روشی جدید
به وسیله پیوند زنی کیتوزان

در تاریخ 67/6/29 توسط کمیته تخصصی زیر مورد و بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت

دکتر محمود معصومی

1- اساتید راهنما پایان نامه

دکتر احمد محب

2- اساتید راهنما پایان نامه

دکتر مرتضی صادقی

3- اساتید داور

دکتر حمید زیلویی

4- اساتید داور

دکتر مرتضی صادقی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

پروردگارا:

نه می توانم موهایشان را که در راه عزت من سفید
شد، سیاه کنم و نه برای دست های پینه بسته شان
که ثمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی
دارم . پس توفیقم ده که هر لحظه شکر گزارشان
باشم و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودنشان
بگذرانم و نمی توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم
جاری سازم و سپاس خود را در وصف دوستان خویش به
خصوص نگار رستمی و فرشاد چرام آشکار نمایم، که هر
چه گویم و سرایم، کم گفته ام.

کلیه حقوق معنوی مرتبت بر نتایج
مطالعات ابتکارات و نوآوریهای ناشی از
تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به تنها عشق زندگیم:

که وجودش شادی بخش و صفایش مایه آرامش من
است، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را
برایم تسهیل نمود.

فهرست

صفحه	عنوان
أ.....	فهرست
د.....	فهرست شکل‌ها
ز.....	فهرست جدول‌ها
1.....	چکیده
	فصل اول: اسمز معکوس و گرفتگی
2.....	مقدمه
3.....	2-1. غشا
4.....	2-1-1. تقسیم بندی غشاها
5.....	2-1-2. ویژگی های غشاها
5.....	2-1-3. فرآیندهای غشایی
6.....	3-1. اسمز معکوس
8.....	3-1-1. انتخاب غشا در RO
10.....	3-1-2. ساختار چندلایه ای غشا RO
11.....	3-1-3. روش‌های ساخت غشا RO
12.....	4-1. عوامل تاثیر گذار بر خواص PA
12.....	4-1-1. انتخاب ساختار مولکولی در غشا PA
14.....	4-1-2. تاثیر زمان واکنش بر غشا
16.....	4-1-3. اثر دما بر سنتز غشا
16.....	4-1-4. تاثیر حلال بر سنتز غشا
16.....	5-1. شار عبوری در غشا
17.....	6-1. میزان احتباس
17.....	7-1. شار حدی تراوشپذیری
18.....	8-1. پلاریزاسیون غلظتی
19.....	9-1. گرفتگی در غشا
21.....	10-1. گرفتگی زیستی در غشا
21.....	11-1. روش های رفع گرفتگی و تمیز کردن غشا
	فصل دوم: مطالعات انجام شده
23.....	مقدمه
27.....	2-2. کیتوزان
28.....	3-2. سابقه علمی مربوط به اصلاح سطحی غشا مرکب PA به وسیله پیوندزنی:
43.....	4-2. سابقه علمی مربوط به پیوندزنی کیتوزان روی پلیمرها:
45.....	5-2. هدف از انجام این تحقیق

فصل سوم: مواد و روش‌ها

- 48.....1-3 مواد.....
- 50.....2-3 دستگاه‌ها.....
- 50.....1-2-3. درگیر کننده سطح غشا.....
- 51.....2-2-3. دستگاه اندازه‌گیری شار.....
- 51.....3-3-3. ترازو.....
- 52.....3-3. مشخصه‌یابی.....
- 52.....1-3-3. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در حالت انعکاس کلی تضعیف شده (ATR-FTIR).....
- 52.....2-3-3. طیف سنج ماوراءبنفش.....
- 55.....3-3-3. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
- 55.....4-3-3. میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM).....
- 55.....5-3-3. اندازه‌گیری زاویه تماس.....
- 55.....4-3. روش‌ها.....
- 55.....1-4-3. پیوند زنی.....
- 57.....2-4-3. اندازه‌گیری شار.....
- 57.....3-4-3. اندازه‌گیری نمکزدایی.....
- 57.....4-4-3. آزمون گرفتگی.....
- 58.....3-4-3. بررسی تاثیر ضد باکتری غشا اصلاح شده و اصلاح نشده.....

فصل چهارم: نتایج

- 61.....1-4 نتایج حاصل از طیف سنجی ATR-FTIR.....
- 61.....1-1-4. نتایج حاصل از طیف سنجی ATR-FTIR از نمونه‌ی اصلاح نشده.....
- 62.....1-1-4. نتایج حاصل از طیف سنجی ATR-FTIR از نمونه‌ی اصلاح شده.....
- 64.....2-4. نتایج حاصل از تعیین غلظت گروه‌های کربوکسیلیک اسید.....
- 64.....3-4. نتایج حاصل از میزان کیتوزان پیوند زده شده بر سطح غشا.....
- 65.....4-4. نتایج حاصل از تحلیل AFM.....
- 66.....5-4. نتایج حاصل از تحلیل SEM.....
- 67.....6-4. نتایج حاصل از اندازه‌گیری شار عبوری غشا.....
- 67.....7-4. نتایج حاصل از نمکزدایی غشا.....
- 68.....8-4. نتایج حاصل از آزمون گرفتگی.....
- 69.....1-8-4. نتایج حاصل از آزمون گرفتگی نمک.....
- 71.....2-8-4. نتایج حاصل از آزمون گرفتگی N-ستیل-N،N،N-تری متیل آمونیوم بروماید.....
- 72.....3-8-4. نتایج حاصل از آزمون گرفتگی SDS.....
- 73.....9-4. مقایسه عملکرد کلی نمونه‌ها در آزمونهای گرفتگی.....
- 74.....10-4. نتایج حاصل از بررسی تاثیر ضد باکتری توسط آزمون کشت باکتری.....

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

75.....1-5. نتیجه گیری

76.....2-5. پیشنهادها

78.....مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل 1-1: ساختار غشا حلزونی [5] 5
- شکل 1-2: خصوصیات غشاهای متخلخل [8] 6
- شکل 1-3: خصوصیات غشاهای غیر متخلخل [8] 6
- شکل 1-4: شماتیک نحوه عملکرد RO [12] 7
- شکل 1-5: آبکافت غشا سلولز استات [7] 8
- شکل 1-6: غشا باردار پلی سولفون [7] 9
- شکل 1-7: ساختار چند لایه ای غشا RO [4] 10
- شکل 1-8: پلیمریزاسیون بین سطحی PA بر روی غشا محافظ پلی سولفون [12] 11
- شکل 1-9: سنجش نمکزدایی با شار آبی با تغییر در ساختار غشا [16] 12
- شکل 1-10: نحوه تشکیل و ساختار غشا PA [17] 13
- شکل 1-11: مورفولوژی سطح غشا ساخته شده در (a) 15 ثانیه (b) 45 ثانیه (c) 90 ثانیه (d) 180 ثانیه [17] 15
- شکل 1-12: تاثیر زمان پلیمریزاسیون بر شار، نمکزدایی، زبری سطح و انرژی آزاد سطح [17] 15
- شکل 1-13: تفاوت پلاریزاسیون غلظتی و گرفتگی [22] 19
- شکل 1-14: سازوکارهای گرفتگی [20] 20
- شکل 1-15: نمایشی از مقاومت های ایجاد شده [3] 20
- شکل 2-1: ساختار مولکولی (a) کیتین (b) کیتوزان [39] 28
- شکل 2-2: ساختار پلی (اتیلن گلایکل متا کریلیک) (PEG-MA) و متا کریلیک اسید (MA) [43] 29
- شکل 2-3: روش اصلاح سطح غشاء کامپوزیت نوپای PA با MPEG-NH2 [46] 30
- شکل 2-4: ساختار MPEG-NH2 [46] 30
- شکل 2-4: تصویر AFM غشا اصلاح نشده و اصلاح شده با اندازه Z، 500 nm و 600 nm و متوسط زبری (a) 58 و (b) nm [46] 31
- شکل 2-5: آزمایش گرفتگی غشا (a) DTAB (b) تانیک اسید برای غشا اصلاح شده و اصلاح نشده [46] 32
- شکل 2-6: ساختار ADMH [47] 32
- شکل 2-7: فرآیند پلیمریزاسیون بین سطحی PA و هیدرولیز شدن آسید کلرید و تبدیل شدن به کربوکسیلیک اسید [47] 33
- شکل 2-8: تاثیر پیوند زنی ADMH بر شار عبوری و نمکزدایی [47] 33
- شکل 2-9: واکنش برگشت پذیر کلردار شدن غشا اصلاح شده [47] 34
- شکل 2-10: کاهش نسبت E.coli در غشا اصلاح نشده (chlorinated M0) غشا اصلاح نشده کلردار شده (M0) غشا اصلاح شده (M40) غشا اصلاح شده کلردار شده (chlorinated M40) و کلرزدایی از غشا اصلاح شده کلردار شده (rechlorinated M40) [47] 35
- شکل 2-11: تصاویر SEM غشا کلردار شده بعد از تماس 60 ساعته با سلول های E.coli: (a) غشا اصلاح نشده (b) غشا اصلاح نشده بعد از شستشو با آب خالص برای مدت 10 دقیقه (c) غشا اصلاح شده (d) غشا اصلاح شده بعد از شستشو با آب خالص برای مدت 10 دقیقه [47] 35
- شکل 2-12: ساختار شیمیایی MDMH [26] 36

- شکل 2-13: واکنش پیوند زنی MDMH روی لایه PA [48] 36
- شکل 2-14: ساختار شیمیایی PEGDE [49] 37
- شکل 2-15: تشریح شماتیک دستگاه استفاده شده برای اصلاح رویی سطح [49] 37
- شکل 2-16: (a) ساختار شیمیایی EDC (b) ED600 ($x+z=3.6, y=9.0$) و ED2001 ($x+z=6.0, y=39.0$) [50] 38
- شکل 2-17: نمایی از اصلاح سطح غشا ساخته شده از PA توسط EDC ناشی از پیوند با مشتقات PEG [50] 38
- شکل 2-18: طیف سنجی ATR-FTIR برای دو نمونه غشا اصلاح شده و اصلاح نشده [50] 39
- شکل 2-19: تصاویر حاصل از تحلیل SEM: غشا اصلاح نشده (a) $\times 2500$ و (b) $\times 10000$ غشا اصلاح شده با ED 600 (c) $\times 2500$ و (d) $\times 10000$ غشا اصلاح شده با ED2001 (e) $\times 2500$ و (f) $\times 10000$ [50] 40
- شکل 2-20: ساخت غشا تجاری PA به وسیله پلیمریزاسیون بین سطحی TMC و MPDA [50] 41
- شکل 2-21: آزمون گرفتگی و تمیز کردن غشا قبل و بعد از اصلاح (a) محلول شیر (b) DTAB [50] 42
- شکل 2-22: ساختار شیمیایی QC و نحوه ساخت آن [51] 43
- شکل 2-23: طرح کلی نشان دهندهی تثبیت QC روی PET-A [51] 43
- شکل 3-1: برش عرضی غشا 49
- شکل 3-2: غشا قابل استفاده در عرض 49
- شکل 3-3: نمونه مرجع بریده شده در غشا قابل استفاده 49
- شکل 3-4: ساختار شیمیایی EDC 49
- شکل 3-5: (a) ساختار N-N,N-ستیل -تری متیل آمونیوم بروماید (b) سدیم دودسیل سولفات 50
- شکل 3-6: درگیر کننده سطح غشا 51
- شکل 3-7: شکل ظاهری دستگاه اندازه گیری شار 51
- شکل 3-8: نمایی کلی از دستگاه اندازه گیری شار 52
- شکل 3-9: تکان دهندهی سطح غشا 53
- شکل 3-10: نمودار کالیبراسیون حاصل از طیف سنج ماوراءبنفش 54
- شکل 3-11: فعالسازی گروه‌های کربوکسیلیک اسید به کمک EDC 56
- شکل 4-1: نمودار کلی حاصل از طیف سنجی ATR-FTIR از نمونهی اصلاح نشده 62
- شکل 4-2: نمودار کلی حاصل از طیف سنجی ATR-FTIR از نمونهی اصلاح شده 62
- شکل 4-3: برخی از پیک‌های طیف سنجی ATR-FTIR برای اثبات پیوند زنی کیتوزان بر سطح غشا 63
- شکل 4-4: پیک‌های طیف سنجی ATR-FTIR برای اثبات گروه کربوکسیلیک اسید و پیوند زنی کیتوزان بر سطح غشا ... 63
- شکل 4-5: حضور پیک جدید در طیف سنجی ATR-FTIR برای اثبات پیوند زنی کیتوزان بر سطح غشا 63
- شکل 4-6: کیتوزان پیوند خورده بر سطح غشا 64
- شکل 4-7: تصاویر حاصل از آزمون AFM (a) نمونه اصلاح نشده (b) نمونه اصلاح شدهی 12 ساعته (c) نمونه اصلاح شدهی 24 ساعته 65
- شکل 4-8: تصاویر SEM حاصل از غشا (a) نمونهی اصلاح شدهی 24 ساعته با بزرگنمایی 2000 (b) نمونهی اصلاح نشده با بزرگنمایی 2000 (c) نمونهی اصلاح شدهی 24 ساعته با بزرگنمایی 5000 (d) نمونهی اصلاح نشده با بزرگنمایی 5000 (e) نمونهی اصلاح شدهی 24 ساعته با بزرگنمایی 8500 (f) نمونهی اصلاح نشده با بزرگنمایی 8500 66

- شکل 4-9: میانگین شار و دانسیته پیوند نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده 67
- شکل 4-10: میانگین شار و زاویه تماس نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده 68
- شکل 4-11: دانسیته‌ی پیوند و درصد نمکزدایی نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده 68
- شکل 4-12: میانگین شار و درصد نمکزدایی نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده 69
- شکل 4-13: نتایج حاصل از آزمون نمک 69
- شکل 4-14: نتایج نرمال شده‌ی حاصل از آزمون نمک 70
- شکل 4-15: شماتیک گیر افتادن ذرات لابه‌لای لایه پیوند زده شده 70
- شکل 4-16: نتایج حاصل از آزمون N-ستیل-N،N،N-تری متیل آمونیوم بوروماید 71
- شکل 4-17: نتایج نرمال شده‌ی حاصل از آزمون N-ستیل-N،N،N-تری متیل آمونیوم بوروماید 72
- شکل 4-18: نتایج حاصل از آزمون سدیم دودسیل سولفات 72
- شکل 4-19: نتایج نرمال شده‌ی حاصل از آزمون سدیم دودسیل سولفات 73
- شکل 4-20: مقایسه کلی عملکرد نمونه‌ها در آزمون‌ها 74
- شکل 4-21: نتایج حاصل از بررسی خواص باکتریایی توسط آزمون کشت باکتری 74

فهرست جدول‌ها

- جدول 1-1: مقایسه انواع مختلفی از غشاها [7] 6
- جدول 2-1: مقایسه انواع غشاها RO [12] 10
- جدول 3-1: ساختار و نام گروه‌های تشکیل دهنده غشا PA همراه با شار و نمکزدایی با تغییر در ساختار PA [16] 13
- جدول 4-1: تاثیر زمان (s) بر زاویه تماس، ضخامت فیلم و دمای شیشه ای PA [17] 13
- جدول 5-1: خواص حلال‌های استفاده شده [17] 16
- جدول 6-1: روش‌های کاهش پلاریزاسیون غلظتی [21] 18
- جدول 1-2: ترکیب شیمیایی مشتقات PEG پیوندشده، غشا اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده (mol%) [50] 39
- جدول 2-2: شار آب خالص، نمکزدایی و زاویه تماس ایستا قبل و بعد از اصلاح سطحی [50] 42
- جدول 3-2: مروری کلی بر نمونه‌هایی از پیوند زنی با استفاده از گروه‌های آمین کیتوزان 46
- جدول 3-1: غلظت و جذب طیف سنج ماوراءبنفش 54
- جدول 3-2: جدول زمانی و شرایط آزمون شار، گرفتگی و شار بازگشتی 58
- جدول 3-3: تعداد دفعات رقیق‌سازی 60
- جدول 1-4: نتایج و محاسبات تعیین غلظت گروه‌های کربوکسیلیک سطح غشا 64
- جدول 2-4: نتایج حاصل از آزمون AFM 65

چکیده

از غشا پلی آمید اسمز معکوس برای نمک زدایی از آب دریا و آب‌های با شوری بالا استفاده می‌شود. مهمترین مشکل در فرآیند تصفیه آب با روش اسمز معکوس، گرفتگی غشا است. پیوند زنی بر سطح غشا پلی آمید به منظور بهبود خواص آن در مقابل گرفتگی موضوع برخی پژوهش‌ها بوده است. به نظر می‌رسد اصلاح سطح غشا گامی موثر در جلوگیری از به وجود آمدن یا حذف گرفتگی باشد. در دستیابی به این هدف برای اولین بار کیتوزان در این پژوهش برای پیوند زنی بر روی غشا اسمز معکوس استفاده شد. برای این منظور کیتوزان بر سطح غشا پلی آمید به وسیله گروه‌های کربوکسیلیک اسید موجود بر سطح غشا و گروه‌های آمین از کیتوزان با تهییج EDC پیوند زده شد. اثر زمان اصلاح سطح با کاربرد زمان‌های 1، 3، 5، 6، 12، 24، 36 و 48 ساعت مورد بررسی قرار گرفت. بیشینه میزان پیوند زنی با زمان 24 ساعت و برابر با $0/0525 \text{ mg/cm}^2$ حاصل گردید و پس از آن با افزایش زمان افزایش در پیوند زنی مشاهده نشد. خواص سطحی غشا اصلاح شده و اصلاح نشده با انجام آزمون‌های تحلیلی ATR-FTIR، AFM، SEM و زاویه تماس بررسی شد. در تحلیل ATR-FTIR با مشاهده کاهش پیک‌هایی همچون 1730 cm^{-1} که متعلق به گروه C=O استری است نتیجه گرفته شد که پیوند زنی با موفقیت انجام شده است. از تحلیل AFM مشخص شد که با افزایش پیوند زنی کاهش زبری متوسط سطح از مقدار اولیه $173/9$ تبه مقدار نهایی $114/3$ برای نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 24 ساعته رخ می‌دهد. از تحلیل SEM نیز مشخص شد که با انجام پیوند زنی تغییر محسوس در مورفولوژی سطح رخ نداد. همچنین با افزایش زمان اصلاح سطح، افزایش آبدوستی سطح با کاهش زاویه تماس از 52 به 32 درجه برای نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 24 ساعته مشاهده شد. بهبود کارایی غشا در افزایش دفع نمک و شار عبوری از غشا با افزایش زمان اصلاح سطح بررسی شد. مشخص شد که بیشینه شار در نمونه‌های اصلاح شده متعلق به نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 12 ساعته با شاری برابر با $128 \text{ mg/min} \times \text{cm}^2$ است. بیشینه میزان نمک زدایی برابر $99/30\%$ بدست آمد که متعلق به نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 24 ساعته بود. عملکرد غشا اصلاح شده در خصوص گرفتگی ناشی از مواد فعال سطحی باردار سدیم دودسیل سولفات، N-ستیل-N،N،N-تری‌متیل آمونیوم بروماید و نمک با غشا اصلاح نشده مقایسه شد. مشخص شد عملکرد غشا اصلاح نشده و نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 12 ساعته در گرفتگی نمک و در بازگشت شار نتایجی یکسان بوده و هر دو نمونه به مقدار شار اولیه خود بازگشتند. در آزمون گرفتگی سدیم دودسیل سولفات نمونه‌ی اصلاح نشده دارای بهترین عملکرد بود و تنها نمونه اصلاح نشده به میزان شار اولیه خود بازگشت. در آزمون گرفتگی N-ستیل-N،N،N-تری‌متیل آمونیوم بوروماید نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 24 ساعته دارای بهترین عملکرد و در مورد شار بازگشتی عملکرد نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 12 و 24 ساعته یکسان بود. در نهایت به بررسی نتایج حاصل از خواص ضد باکتری غشا اصلاح شده با کیتوزان در حضور باکتری اشرشیاکلی پرداخته شد. مشخص شد که نمونه‌ی اصلاح شده‌ی 24 ساعته با از بین بردن $97/5\%$ از کل باکتری‌ها بهترین عملکرد در بین غشا‌های اصلاح شده را داشت.

فصل اول:

اسمز معکوس و گرفتگی

مقدمه

رشد سریع جمعیت، شهری شدن و صنعتی شدن، مشکلات زیادی را برای منابع طبیعی زمین فراهم کرده است. اگرچه آب به مقدار زیادی در دسترس است اما به طور یکنواخت توزیع نشده است. بخش اعظم آب موجود یا برای استفاده مناسب نیست یا استخراج آن مشکل است. استخراج بیش از حد آب مشکلات زیست‌محیطی زیادی را به وجود آورده است که از جمله آن: نشست زمین، تداخل آب‌های شور در آب‌های شیرین و نفوذ آلاینده‌ها به آب‌های سطحی و زیرزمینی است. به عنوان مثال در بانکوک به طور متوسط در سال 15 cm نشست زمین ناشی از پمپ بیش از حد آب‌های زیرزمینی رخ می‌دهد. از طرفی جهان با چالش زیادی در افزایش تقاضا برای آب سالم و بهداشتی روبرو است. چراکه میزان آن با توجه به موارد زیر رو به کاهش است: [1]

- 1- وقوع خشکسالی
- 2- افزایش رشد جمعیت
- 3- تشدید و بهبود مقررات بهداشتی
- 4- افزایش رشد مصرف آب

وقتی که کمبود آب مشاهده می‌شود سه راهکار مهم مطرح می‌شود:

- 1- حفاظت منابع آب¹
- 2- بازیابی آب²
- 3- نمک زدایی³

به دلیل اینکه حفاظت منابع آب محدودیت‌های خاص خود را دارد، بازیابی آب و نمک‌زدایی موثرترین جایگزین از لحاظ قیمت برای بدست آوردن منابع دیگر است. در این راستا استفاده از غشاهای بهترین راه حل است. در این رابطه کاشر و همکاران در سال 2009 گزارش کردند که کمبود آب شیرین برای مصارف خانگی و کشاورزی در مناطق خشک و نیمه‌خشک موجب تمرکز فناوری‌هایی با هزینه کمتر برای تصفیه و تهیه آب شده است. از طرفی در بسیاری از صنایع، بخش اعظم قیمت تمام شده یک محصول، مربوط به هزینه‌های جداسازی و خالص‌سازی آن محصول است. به همین دلیل یافتن یک روش جداسازی ساده‌تر و با هزینه کمتر، قابل تأمل می‌باشد. در انتخاب یک

¹ Water conservation

² Recycling

³ Desalination

روش جداسازی مناسب، باید بازده آن روش، دسترسی به تجهیزات، هزینه ساخت و هزینه انرژی، با در نظر گرفتن مسائل زیست محیطی، محصول با کیفیت بالا، انعطاف پذیری در سیستم طراحی، امکان ترکیب با سایر فرآیندهای جداسازی و آسان بودن نظافت سیستم مورد ارزیابی کامل قرار گیرد. آنچه بشر به دنبال آن است ایجاد بستر مناسب، برای دسترسی به آبی سالم، با کیفیت و مقرون به صرفه است. در این راستا، غشاها برای جداسازی گونه‌های مختلفی از مواد در حالات جامد، مایع و گاز توسعه یافته‌اند [2].

1-2. غشا

غشا یک فاز میانی است که اجزا مختلف با شدت تراوش پذیری متفاوت از آن عبور می‌کنند [2]؛ بنابراین غشا یک سد فیزیکی گزینش پذیر⁴ است که در آن اجزاء مورد نظر از یک سمت به سمت دیگر انتقال می‌یابند [3]. به طور کلی فازهایی که در دو طرف غشا قرار می‌گیرند در سه حالت مایع-مایع، گاز-گاز و گاز-مایع می‌باشند. در هر حالت شرایط مرزی فازی درگیر با غشا اثر مهمی بر رفتار تراوش پذیری جزء مورد نظر دارد. فرآیندهای غشایی به دلیل مصرف انرژی پایین و پیشرفت در تکنیک‌های ساخت غشاها، نقش کلیدی در فناوری تصفیه آب بازی می‌کنند [2].

با گذشت بیش از 20 سال، فرآیندهای غشایی کاربرد گسترده‌ای در تصفیه آب پیدا کرده‌اند. امروزه فناوری غشایی به واسطه کم بودن اثر مخرب آن بر محیط زیست و نیز کم بودن هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در مقیاس وسیع در صنایع تصفیه آب بکار گرفته می‌شود، که نتیجه آن جذب اغلب آلودگی‌های محلول، معلق و زیستی در آب می‌باشد. فرآیندهای غشایی به شیوه‌هایی خاص برای جداسازی حلال از نمک‌های محلول در آن با استفاده از غشاهای نیمه‌تراوا اطلاق می‌شود. این فرآیند در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی داشته‌اند. سابقه استفاده از غشا برای تصفیه به اوایل قرن بیستم برمی‌گردد. غشای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب، ماملی است که به بعضی مولکول‌های آب اجازه می‌دهد سریعتر از سایر اجزا از آن عبور کند. بنابراین غشا دارای نفوذپذیری انتخابی است. نفوذپذیری انتخابی بدین معناست که غشا به بعضی اجزا بیشتر اجازه عبور می‌دهد و به برخی دیگر کمتر اجازه عبور می‌دهد. غشا با جلوگیری از عبور ناخالصی‌ها به صورت انتخابی سبب خالص سازی آب می‌گردد. برای رسیدن به این مقصود نیازمند استفاده از نیروی جلوبرنده (نیروی محرکه) احساس می‌شود [4]. نیروی محرکه لازم در فرایندهای غشایی می‌تواند به صورت اختلاف غلظت، فشار، دما و پتانسیل الکتریکی باشد. اگر فرآیند جداسازی در یک فاز مایع، تحت تاثیر اختلاف فشار کنترل شود به آن فیلتراسیون غشایی⁵ گفته می‌شود. ساده‌ترین نوع غشاها براساس اختلاف اندازه ذرات عمل می‌کنند که از این نظر مشابه فیلترها هستند ولی غشاها از لحاظ اندازه منافذ و توزیع اندازه آنها و نیز نحوه جریان، با فیلترها تفاوت دارند. کارایی غشاها با دو مشخصه تعیین می‌گردد که شامل شار عبوری از غشا و گزینش پذیری غشاها است. فیلترهای غشایی دارای امتیاز حذف بسیاری از آلاینده‌ها از جمله باکتری‌ها، املاح و فلزات سنگین از آب می‌باشند [3].

⁴ selective

⁵ membran filtration

1-2-1. تقسیم بندی غشاها

غشاها بر اساس نحوه جداسازی، جنس و شکل آنها به گونه‌های مختلف تقسیم بندی می‌شوند که در زیر به آنها اشاره می‌شود.

الف. تقسیم بندی بر اساس نحوه جداسازی

فرآیندهای غشایی که بر اساس نیروی محرکه اختلاف فشار هیدرولیکی کار می‌کنند بر اساس اندازه کوچکترین ذره که تحت تأثیر نیروی فشاری از غشا عبور می‌کند به نام‌های زیر تقسیم بندی می‌شوند:

1- میکروفیلتراسیون⁶ (MF) 2- اولترافیلتراسیون⁷ (UF)

3- نانوفیلتراسیون⁸ (NF) 4- اسمز معکوس⁹ (RO)

این چهار نوع غشاهای فیلتراسیون، از نظر تجاری قابل دسترس و در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد بیشتری دارند و از لحاظ سازوکار جداسازی به دو فرآیند فیلتراسیون و نفوذ-انحلال تقسیم بندی می‌شوند:

1- فیلتراسیون غشایی (UF, MF): عبارت از جداسازی ذرات معلق از فاز مایع یا از میان محیط متخلخل.

2- اسمز معکوس (NF, RO): هدف آن حذف اجزا محلول مانند یون‌های فلزات سنگین، سدیم، کلر، کلسیم،

منیزیم و مواد آلی طبیعی¹⁰ (NOM) در تصفیه آب است که از سازوکار نفوذ-انحلال بهره می‌گیرد [5].

NF و RO در تصفیه آب بسیار کاربرد دارند، درحالی‌که دو نوع UF و MF بیشتر در عملیات پیش تصفیه برای

فناوری‌های نمک‌زدایی مثل NF و RO مورد استفاده قرار می‌گیرند [3].

ب. تقسیم بندی بر اساس جنس غشا

غشاها به دو صورت عمده غشاهای طبیعی و غشاهای سنتزی تقسیم بندی می‌شوند. غشاهای سنتزی نیز شامل غشاهای پلیمری، سرامیکی، فلزی می‌باشند.

• غشاهای پلیمری

از جمله غشاهای پلیمری می‌توان به غشاهای ساخته شده از جنس پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیل سولفون، پلی‌اتیلن، پلی- (وینیل دی‌فلوراید) و پلی‌آمید¹¹ (PA) اشاره کرد. هرکدام از این مواد براساس ساختار شیمیایی خود، دما و pH محیط، حلالیت مواد و مقاومت آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخلخل بالا یکی از ویژگی‌های مهم در اکثر غشاهای پلیمری است [6].

به دلیل هزینه کمتر و کارایی بهتر غشاهای پلیمری نسبت به غشاها دیگر، اکثر غشاهایی که برای تصفیه و تهیه آب آشامیدنی استفاده می‌شود از مواد پلیمری ساخته می‌شوند. غشاهای UF و MF معمولاً از پلیمرهای آلی مانند پلی‌سولفون‌ها، پلی‌پروپیلن، سلولز استات و پلی (وینیلیدین فلوئور) ساخته می‌شوند [6].

ج. تقسیم بندی بر اساس شکل غشا

غشاها بر اساس شکل به گروه‌های زیر تقسیم بندی می‌شوند:

⁶ Micro filtration

⁷ Ultra filtration

⁸ Nano filtration

⁹ Revers Osmosis or hyper filtration

¹⁰ natural organic material

¹¹ polyamide

1-صفحه ای¹² 2-حلزونی¹³ 3-الیاف میان تهی¹⁴ 4-لوله ای¹⁵

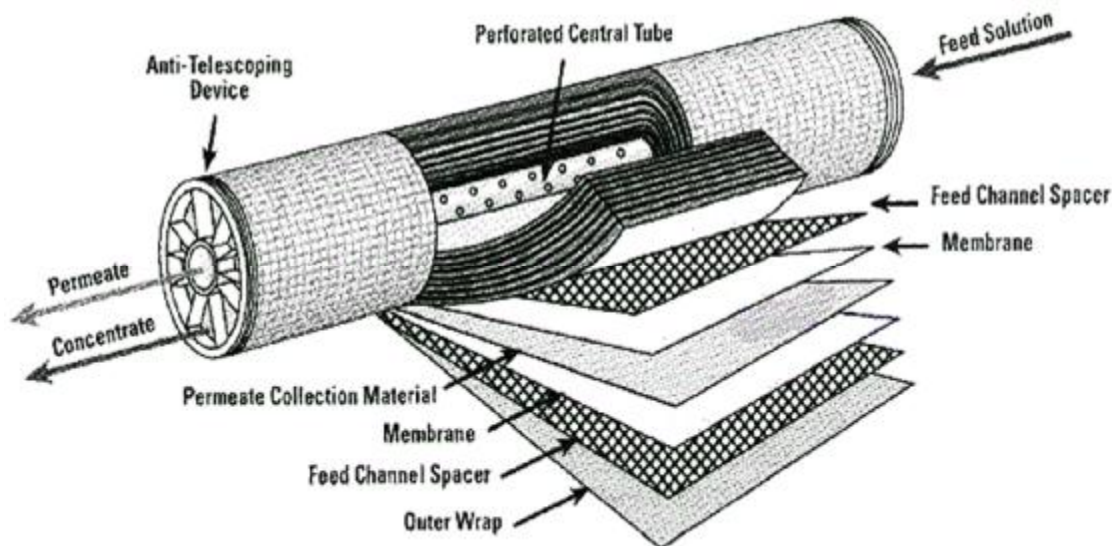
الیاف میان تهی کوچکترین غشا موجود است که قطر خارجی آن از 80-500 μm متغیر می باشد. الیاف میان تهی جهت ساخت در غشاهای UF و MF استفاده می شوند که به آنها غشاهای موئینه نیز می گویند. معمولاً غشاهای NF و RO که برای تصفیه آب بکار می روند به شکل حلزونی (شکل 1-1). غشاهای حلزونی را می توان برحسب نیاز، در دماها و فشارهای بالاتر مورد استفاده قرار داد. غشاهای لوله ای در غلظت های بالایی از جامد مورد استفاده قرار می گیرند. در فرایند فیلتراسیون جریان متقاطع نیز، الیاف میان تهی را می توان تحت عملیات شستشوی معکوس قرار داد [7]. در جدول 1-1 این چهار نوع غشا با هم مقایسه شده اند.

2-2-1 ویژگی های غشاها

خواص غشاها را می توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود. خواص فیزیکی غشا شامل اندازه منافذ، تعداد منافذ، شکل منافذ، ضخامت، تخلخل و چروک خوردگی در غشا می باشد. خواص شیمیایی غشا نیز شامل بار سطحی، هدایت الکتریکی، قابلیت جذب، واکنش پذیری و آب دوستی آنها می باشد [6].

3-2-1 فرآیندهای غشایی

غشاهای این گروه از فرآیندهای غشایی مبتنی بر نیرو محرکه اختلاف فشار هیدرولیکی را می توان برحسب روش های فیلتراسیون به دو دسته کلی غشاهای تراوا (MF و UF) و غشاهای نیمه تراوا (NF و RO) تقسیم نمود. زمانی که هدف



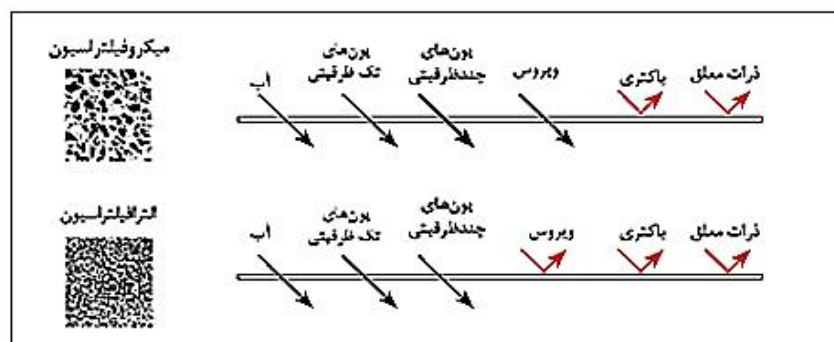
شکل 1-1: ساختار غشا حلزونی [5]

¹² Plat Sheet
¹³ Spiral Wound
¹⁴ Hollow Fiber
¹⁵ Tubular

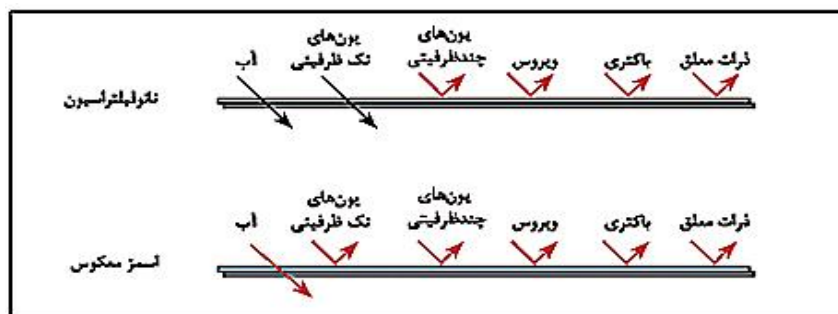
جدول 1-1: مقایسه انواع مختلفی از غشاها [7]

ویژگی	صفحه ای	حلزونی	لوله ای	الیاف میان تهی
چگالی فشردگی (m^2/m^3)	300-500	200-800	30-200	500-9000
مقاومت در برابر گرفتگی	خوب	متوسط	بسیار خوب	ضعیف
راحتی در پاکسازی	خوب	نسبتا خوب	عالی	ضعیف
قیمت و بها	بالا	پایین	بالا	پایین

جداسازی ذرات بزرگتر است از روش‌های MF (با قابلیت جداسازی ذرات با اندازه $1-0/1 \mu$ ، شامل میکرو اورگانسیم‌ها و مواد جامد محلول) و UF (با قابلیت جداسازی ذرات با اندازه $0/01-0/1 \mu$ ، همچون جداسازی کلوئیدها، باکتری‌ها، ویروس‌ها و بیومولکول‌ها) استفاده می‌شود (شکل 1-2). برای جداسازی نمک محلول در آب از روش‌های NF (با قابلیت جداسازی ذرات با اندازه $0/01-0/1 \mu$ ، اندازه یون‌های چندظرفیتی) و RO (با قابلیت جداسازی ذرات با اندازه کوچکتر از $0/001 \mu$ ، یون‌های تک‌ظرفیتی) استفاده می‌گردد (شکل 1-3) [8,9]. بنابراین برای خالص‌سازی و تولید آب شیرین از دریا تنها غشا مورد استفاده، غشا RO می‌تواند باشد.



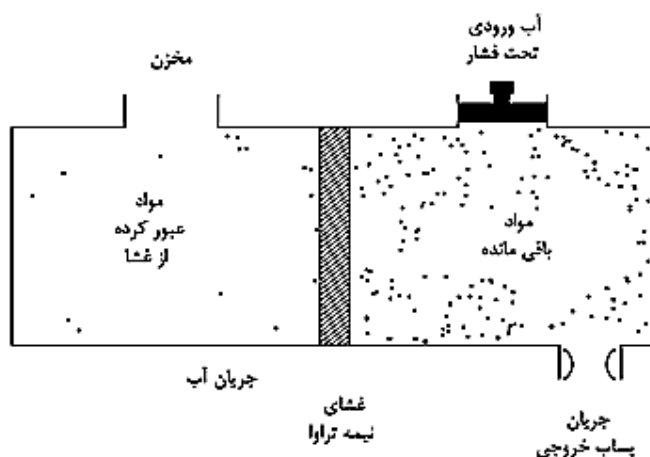
شکل 1-2: خصوصیات غشاهای متخلخل [8]



شکل 1-3: خصوصیات غشاهای غیر متخلخل [8]

1-3-1 اسمز معکوس

غشاهای RO در اوایل سال 1960 توسعه پیدا کردند. RO، عبور تحت فشار آب از میان یک لایه غشایی و عکس پدیده اسمزی معمول می‌باشد که تحت این فرآیند آب از محلول حاوی املاح جدا می‌گردد (شکل 1-4) [10].



شکل 1-4: شماتیک نحوه عملکرد RO [12]

فشار اسمزی (π) فشاریست که به محلول غلیظ اعمال می‌شود که مانع از انتقال آب از میان غشا می‌شود. این فشار از ویژگی‌های شیمی فیزیکی یک محلول است که تحت تاثیر دمای سیال (T) و اختلاف غلظتی ΔC در دو سمت غشا قرار دارد. اسمز پیشرو¹⁶ (FO) یا به اختصار اسمز، از اختلاف فشار اسمزی ($\Delta\pi$) دو محلول در دو طرف غشا بهره‌مند می‌شود. این در صورتی است که RO از اختلاف فشار هیدرولیکی (ΔP) اعمال شده بین دو طرف غشا به منظور رانش آب از درون غشا از سمت محلول غلیظ به سمت محلول رقیق یا همان حلال خالص شده استفاده می‌کند. اسمز کاهش یافته¹⁷ فرآیندی بین RO و FO است. به این معنی که در این حالت از فشار هیدرولیکی استفاده می‌شود ولی شار عبوری مشابه FO است [11]. هرچه اندازه مولکول‌های ناخالصی درشت‌تر و درجه یونیزاسیون مولکول ناخالصی کمتر باشد، فشار اسمزی محلول کمتر است. از طرفی هرچه غلظت مولکول‌های ناخالصی بیشتر باشد فشار اسمزی هم بیشتر است. دما باعث افزایش فشار اسمزی و کاهش ویسکوزیته محلول می‌شود [7,12].

فرآیند اصلی RO شامل یک پمپ و یک غشا نیمه تراوا است. این پمپ نیرو محرکه لازم را تامین می‌کند. غشا نیمه تراوا، آب را بهتر از ذرات حل شده در آب، از خود عبور می‌دهد. بنابراین مقادیر زیادی از ذرات حل شده در پشت غشا باقی می‌ماند و جریان غلیظ شده‌ای از مواد حل شده در آب شکل می‌گیرد. RO نوعی فیلتراسیون مکانیکی است، از این رو گاهی به نام فوق‌فیلتراسیون¹⁸ نیز خوانده می‌شود [7,12].

RO یک تکنولوژی است که تقریباً در هر صنعتی که احتیاج به تفکیک مواد حل شده از حلال باشد (معمولاً حلال آب است) عمومیت پیدا کرده است و متداولترین مورد استفاده RO، در تهیه آب خالص است. در صنعت، جهت تهیه آب بدون املاح و تصفیه فاضلاب بهداشتی استفاده زیادی از فرآیند RO می‌شود. RO، یکی از روش‌های اساسی تصفیه آب است که در ساخت نیمه هادی‌ها، تجهیزات پزشکی و صنایع دارویی، نمک‌زدایی و تهیه آب آشامیدنی از آب دریا، حذف مواد معدنی و سیلیس و آب مورد استفاده در فرآیندهای حرارتی مورد استفاده

¹⁶ Forward osmosis

¹⁷ Pressure-retarded osmosis

¹⁸ Hyper filtration