

The Effect of LiCl and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of PVDF Membranes

Marzieh Sedaghat^{1,2}, Reza Yegani^{1,2*}, Yoones Jafarzadeh^{1,2}, and Akram Tavakoli^{1,2}

1. Faculty of Chemical Engineering 2. Membrane Technology Research Center: Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 18 December 2014, accepted: 6 May 2015

ABSTRACT

Polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes are widely used in microfiltration and ultrafiltration processes for their excellent mechanical and chemical resistance and thermal stability in comparison with other polymeric membranes. Non-solvent induced phase separation (NIPS) is the most important method by which the PVDF membranes are prepared. The structure of the membranes prepared by NIPS method depends on different parameters including the concentration of the polymer solution, polymer molecular weight, the composition and temperature of coagulation bath, type of solvent and the presence of additives in the initial solution. In the present work, the effects of coagulation bath temperature and LiCl content of the dope solution were studied with respect to the structure and performance of PVDF membranes. N-Methyl-2-pyrrolidone and water were used as solvent and coagulation bath, respectively. A set of analytical techniques including: scanning electron microscopy, mechanical test, pure water permeability and mean pore radius of pores was used to characterize the membranes. Moreover, the separation of humic acid, a main biological contaminant in surface water resources, was studied to determine membranes performance. The results show that at constant coagulation bath temperature, presence of LiCl in the dope solution increased the number as well as the mean pore radius of the pores at the surface of membranes and consequently, pure water permeability of the membranes was increased, whereas, the mechanical strength and humic acid rejection of the membranes were dropped. Moreover, at a constant content of LiCl, increasing the coagulation bath temperature decreased the size of macrovoids so that the mechanical strength as well as humic acid rejection of the membranes was increased.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

Keywords:

PVDF membrane,
LiCl additive,
microfiltration,
nonsolvent induced
phase separation,
humic acid

اثر افزودنی لیتیم کلرید و دمای حمام انعقاد بر ساختار و عملکرد غشاهای PVDF

مرضیه صداقت^۱، رضا یگانی^{۲*}، یونس جعفرزاده^۱، اکرم توکلی^۲

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵؛
۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- مرکز تحقیقات فناوری غشا

دریافت: ۱۳۹۳/۹/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۱۶

چکیده

غشاهای پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) به دلیل مقاومت مکانیکی و شیمیایی زیاد و پایداری گرمایی شایان توجه در مقایسه با سایر غشاهای پلیمری در فرایندهای میکروفیلترکردن و فرافیلترکردن کاربرد گسترده‌ای دارند. مهم‌ترین روش به‌کار رفته برای ساخت غشاهای PVDF، روش جدایی فاز با القای ضدحلال است. ساختار غشاهای پلیمری تهیه شده به این روش وابسته به عوامل متعددی از جمله ترکیب درصد پلیمر در محلول اولیه، وزن مولکولی پلیمر، نوع و دمای حمام انعقاد، نوع حلال و نیز وجود افزودنی در محلول اولیه است. در پژوهش حاضر، اثر دمای حمام انعقاد و افزودنی لیتیم کلرید (LiCl) بر ساختار و عملکرد غشاهای PVDF بررسی شد. از نرمال متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و آب به ترتیب به‌عنوان حلال و حمام انعقاد استفاده شد. برای تعیین مشخصات غشاهای ساخته شده از آزمون‌های گوناگون از جمله میکروسکوپی الکترونی پویشی، تعیین استحکام مکانیکی، تراوایی آب خالص و تعیین شعاع متوسط حفره‌ها استفاده شد. همچنین، برای تعیین عملکرد غشاها، جداسازی محلول هیومیک اسید به‌عنوان ماده زیستی شاخص آلاینده در آب‌های سطحی بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، در دمای مشخصی از حمام انعقاد، وجود افزودنی LiCl باعث افزایش تعداد و اندازه متوسط شعاع حفره‌های سطحی غشاها شده و در نتیجه مقدار تراوایی آب خالص افزایش اما استحکام مکانیکی و مقدار پس‌زنی هیومیک اسید کاهش می‌یابد. افزون بر این مشاهده شد، در هر غلظتی از LiCl، افزایش دمای حمام انعقاد باعث کاهش اندازه درشت حفره‌ها در ساختار غشاها و در نتیجه افزایش استحکام مکانیکی غشاها و مقدار پس‌زنی هیومیک اسید می‌شود.

واژه‌های کلیدی

غشای PVDF،
افزودنی LiCl،
میکروفیلترکردن،
جدایی فاز با القای ضدحلال،
هیومیک اسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ryegani@sut.ac.ir

مقدمه

فناوری غشایی امروزه در صنایع گوناگون از جمله تصفیه آب و فاضلاب، صنایع غذایی و لبنی، صنایع داروسازی و پزشکی و صنایع گاز و پتروشیمی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است. استفاده از فناوری غشایی در صنایع تصفیه آب را می‌توان از مهم‌ترین کاربردهای غشاها دانست. از مهم‌ترین فرایندهای غشایی توسعه یافته در تصفیه آب می‌توان به میکروفیلتر کردن، فرفیلتر کردن، نانوفیلتر کردن و اسمز معکوس اشاره کرد [۱-۳].

درصد زیادی از غشاهایی که تاکنون در تصفیه آب استفاده شده‌اند، غشاهای پلیمری هستند. علت گسترش استفاده از این غشاها مربوط به سادگی ساخت، ارزان بودن و فرایندپذیری آنهاست [۴]. از میان غشاهای پلیمری، غشای پلی وینیلیدن فلوئورید (PVDF) در سال‌های اخیر از رشد چشمگیری برخوردار بوده است. PVDF به دلیل خواص برجسته نظیر استحکام مکانیکی زیاد، پایداری گرمایی خوب، مقاومت شیمیایی و آبگریزی زیاد، در مقایسه با سایر مواد پلیمری رایج مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. به عنوان پلیمر نیمه بلوری، فاز بلوری PVDF پایداری دمایی و فاز بی شکل آن انعطاف‌پذیری مطلوب غشاها را فراهم می‌کند [۵]. طول عمر غشاهای ساخته شده از PVDF در فرایندهای معمولی حدود ۳ تا ۵ سال و در فرایندهای مرتبط با تصفیه آب ۵ تا ۱۰ سال گزارش شده است. این غشاها کاربرد گسترده در میکروفیلتر کردن و فرفیلتر کردن دارند و به تازگی نیز به عنوان انتخابی مناسب در تماس‌دهنده‌های غشایی استفاده شده‌اند [۴]. از ۱۹۸۰ تاکنون، مطالعات زیادی درباره غشاهای PVDF انجام شده است، با وجود این، ساخت غشای PVDF با عملکرد عالی هنوز هم به عنوان یکی از چالش‌های مهم مطرح است. روش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای PVDF به کار گرفته شده است که از جمله آنها می‌توان به روش‌های پخت گرمایی، حک اثر و جدایی فاز اشاره کرد. روش جدایی فاز اصلی‌ترین روش ساخت غشاهای پلیمری به شمار می‌آید [۶،۷]. بنابراین، امروزه جدایی فاز عمده‌ترین روش ساخت غشاهای صنعتی PVDF به شمار می‌رود. از این میان، در بیشتر کارهای انجام یافته از روش جدایی فاز با القای ضدحلال (NIPS) برای ساخت غشاهای PVDF استفاده شده است [۵]. روش NIPS فرایندی است که در آن ضدحلال با محلول پلیمری تماس پیدا کرده و در نتیجه آن توان انحلال‌پذیری پلیمر در حلال کاهش و جدایی فاز اتفاق می‌افتد. این پدیده ناشی از رسوخ ضدحلال به داخل محلول پلیمری در اثر سازوکار نفوذ است [۷]. با توجه به اینکه جدایی فاز در سطح غشا، محلی که رسوخ شروع می‌شود، سریع‌تر و در بخش داخلی غشا، محلی که رسوخ پیش‌روی می‌کند،

نسبتاً به کندی اتفاق می‌افتد، غشا ساختار نامتقارن پیدا می‌کند [۷،۸]. در نتیجه، غشاهای ساخته شده به روش NIPS در سطح بیرونی اندازه حفره کوچک‌تر و در بخش داخلی اندازه حفره بزرگ‌تر دارند. این همان ساختار نامتقارنی است که لوئب-سوریراجان آن را در ۱۹۶۴ توسعه داده است [۴].

غشاهای ساخته شده به روش NIPS، در محدوده گستره‌ای از فرایندهای غشایی به کار می‌روند. از جمله مزایای این روش می‌توان به استحکام مکانیکی و تراوایی زیاد و کنترل آسان اندازه حفره‌های غشا در مرحله ساخت اشاره کرد [۹]. ساختار غشاهایی که به روش NIPS تهیه می‌شوند، به ترمودینامیک و سینتیک سامانه پلیمر-حلال-ضدحلال وابسته است. ترمودینامیک سامانه نشان‌دهنده نواحی پایداری و جدایی فاز است و نقش عمده‌ای در فرایند تشکیل غشا و نوع سازوکار آن دارد. سینتیک سامانه شامل سرعت تبخیر حلال در مرحله خشک شدن و سرعت جدایی فاز در مرحله غوطه‌وری در حمام ضدحلال است. حلالی که برای ساخت غشاهای PVDF در روش NIPS به کار برده می‌شود، نقش مهمی در تعیین ساختار و عملکرد غشای نهایی ایفا می‌کند. Bottino و همکاران بر اساس برهم‌کنش PVDF و چهل و شش حلال مختلف، هشت حلال مناسب را برای تهیه غشاهای PVDF انتخاب کردند [۱۰]. از میان حلال‌های معرفی شده توسط آنها، نرمال متیل-۲-پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل استامید (DMAc)، دی‌متیل فراماید (DMF) و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) به طور گسترده به عنوان حلال‌های قوی با دمای جوش زیاد به کار برده می‌شوند [۱۰].

حمام انعقاد عامل مهمی در ساخت غشاهای PVDF است. با توجه به اینکه PVDF غشای نیمه‌بلوری است، تشکیل غشاهای PVDF با دو سازوکار جدایی فاز مایع-مایع و جامد-مایع کنترل می‌شود. نوع حمام انعقاد از مهم‌ترین عوامل ترتیب رخداد این دو سازوکار در فرایند تشکیل غشا به روش NIPS به شمار می‌آید. معمولاً از آب به عنوان ضدحلال در ساخت غشاهای PVDF به روش NIPS استفاده می‌شود و با توجه به اینکه آب قدرت زیادی برای حل کردن حلال دارد، سازوکار جدایی مایع-مایع سریع‌تر اتفاق افتاده و به تشکیل ساختار نامتقارن با حفره‌های انگشتی منجر می‌شود [۱۱،۱۲]. افزودن مقداری از حلال به حمام انعقاد آب باعث ایجاد تأخیر در جدایی مایع-مایع می‌شود که باعث تشکیل ساختار شبه‌اسفنجی می‌شود [۵،۱۳].

اضافه کردن ضدحلال به محلول اولیه پلیمری، روشی برای بهبود ساختار و افزایش عملکرد غشا به شمار می‌آید. افزودنی می‌تواند به عنوان سازنده حفره، عامل افزایش گرانشی محلول یا عامل تسریع

بر غشاهای PVDF انجام شده است. اما، نتایج متفاوت و در بعضی موارد عکس یكدیگر، لزوم بررسی مجدد آثار این افزودنی را برای رسیدن به جمع‌بندی جامع ایجاب می‌کند، افزون بر این، با وجود بررسی‌های انجام شده درباره دمای حمام انعقاد، رفتار محلول، PVDF حمام‌های انعقاد با دماهای کمتر و بیشتر از دمای محلول، از جنبه‌های متقابل ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی نشده است. به همین منظور در پژوهش حاضر، بررسی اثر دمای حمام انعقاد و وجود افزودنی LiCl در ساختار و عملکرد غشاهای PVDF در فیلترکردن هیومیک اسید به‌عنوان یکی از آلاینده‌های اصلی آب‌های سطحی بررسی شده است.

تجربی

مواد

برای ساخت غشاها از PVDF به‌عنوان پلیمر، NMP به‌عنوان حلال و LiCl به‌عنوان افزودنی استفاده شد. ویژگی این مواد به همراه سایر مواد استفاده شده در این پژوهش در **جدول ۱** آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشا

ابتدا مقادیر لازم از پلیمر، حلال و افزودنی وزن شد و داخل ظرف شیشه‌ای در بسته قرار گرفت و به مدت ۳ h همزده شد. محلول به دست آمده حدود ۲۴ h در دمای محیط قرار گرفت تا حباب‌های گاز به‌طور کامل از آن خارج شود. در ادامه، محلول روی شیشه‌ای صاف با استفاده از تیغه راهنمای خودکار (CoaTest, Taiwan) کشیده شد. ضخامت غشاها ۱۵۰ μm و سرعت کشیده شدن روی شیشه برای همه غشاها ۵ mL/s در نظر گرفته شد. پس از آن، شیشه در

فرایند جدایی فاز عمل کند. افزودنی‌ها به سه گروه عمده افزودنی‌های با وزن مولکولی کم و زیاد و سایر افزودنی‌ها دسته‌بندی می‌شوند [۵]. نمک‌های معدنی مانند لیتیم کلرید (LiCl)، از مهم‌ترین افزودنی‌های با وزن مولکولی کم هستند که توجه زیادی را به‌عنوان سازنده حفره در غشاهای PVDF به خود جلب کرده‌اند. Bottino و همکاران [۱۴] نشان دادند، افزایش مقدار LiCl در محلول اولیه پلیمری موجب تشکیل حفره‌های بزرگ در ساختار غشاهای تخت PVDF شده و بنابراین تخلخل غشاها افزایش و استحکام مکانیکی آنها کاهش می‌یابد. زیرا، تمایل زیاد LiCl به حل شدن در آب موجب افزایش سرعت جدایی فاز و رسوب پلیمر می‌شود. نتایج به‌دست آمده توسط Tomaszewska و همکاران [۱۵] مشابه نتایج Bottino بوده است. با وجود این، Wang و همکاران نشان دادند، استفاده از مخلوط ضدحلال و LiCl در محلول اولیه، باعث بهبود استحکام مکانیکی و افزایش شار عبوری از غشاهای لیاف نازک توخالی PVDF می‌شود [۱۶].

در پژوهش Fontananova و همکاران مشاهده شد، تشکیل درشت‌حفره در ساختار غشاهای PVDF کاهش می‌یابد. آنها برای توجیه این پدیده از رقابت ترمودینامیک و سینتیک در فرایند جدایی فاز استفاده کرده و مدعی شدند، LiCl در غلظت‌های کم بنا به اثر ترمودینامیکی به‌عنوان افزایش‌دهنده شار عمل می‌کند و باعث افزایش سرعت جدایی فاز از نوع مایع-مایع می‌شود، در حالی که در غلظت‌های زیاد، بنا به اثر سینتیکی که موجب فرایند جدایی تأخیری می‌شود، تشکیل درشت‌حفره‌ها را متوقف می‌سازد [۱۷]. منصور زاده و اسماعیل [۱۸] اثر LiCl را روی ساختار و نیز عملکرد غشای لیاف نازک توخالی PVDF در جذب CO_2 بررسی کرده و نشان دادند، با افزایش مقدار LiCl در محلول اولیه، ساختار غشاهای حاصل از شبه‌انگشتی به اسفنجی تغییر می‌کند.

همان‌طور که گفته شد، کارهای زیادی درباره اثر افزودنی LiCl

جدول ۱- مواد استفاده شده در این پژوهش.

شرکت سازنده	وزن مولکولی (g/mol)	چگالی (g/cm^3)	عملکرد	ماده
Arkema- kynar	-	۱/۷۸	پلیمر	PVDF
Daejung	۹۹/۱۳	۱/۰۲۸	حلال	NMP
Merck	۴۲/۳۹	۲/۰۶۸	افزودنی	لیتیم کلرید
سرم‌سازی قاضی	۱۸	۱	حمام انعقاد و آزمون PWP	آب یون زدوده
Merck	-	-	آلاینده آب	هیومیک اسید

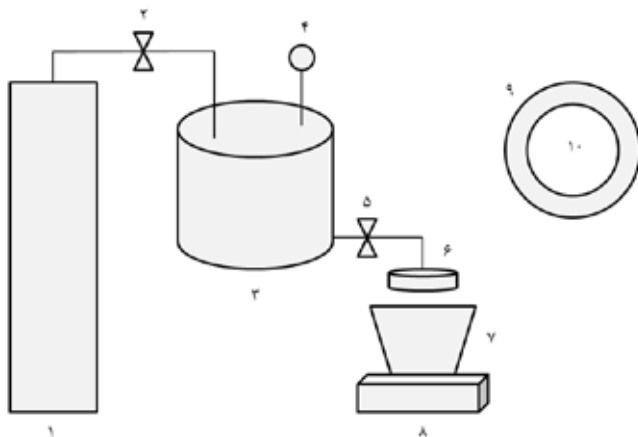
در این معادله، ε تخلخل کلی، w_1 وزن غشای تر، w_2 وزن غشای خشک، d_w چگالی آب و d_p چگالی پلیمر است. حداقل سه نمونه از بخش‌های مختلف هر غشا بریده و از میانگین تخلخل به دست آمده در محاسبه شعاع متوسط حفره‌ها استفاده شد.

آزمون تراوایی آب خالص

این آزمون طی فرایند ناپیوسته در دستگاهی انجام شد که طرحی از آن در شکل ۱ نشان داده شده است، در شروع هر آزمون ابتدا غشای مدنظر به مدت ۵ min در اتانول خیس شد تا نیروی محرکه لازم برای عبور آب از غشا فراهم شود. برای اطمینان از رسیدن به شرایط پایدار برای هر نمونه، زمان نمونه‌گیری ۱ h پس از بازکردن شیرها در نظر گرفته شد. آب مقطر با فشار ۴/۵ bar از سطح هر غشا عبور داده شد و در شروع زمان نمونه‌گیری، فشار در ۲ bar تنظیم شد. جرم آب عبوری از سطح هر غشا به مدت ۱۰ min با ترازو وزن شد. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد. تراوایی آب غشاها از معادله (۲) محاسبه شد [۲۰]:

$$J_w = \frac{Q}{A \cdot \Delta p} \quad (2)$$

در این معادله، Q حجم آب عبوری در واحد زمان (L/h)، A سطح مقطع غشا (cm²) و Δp اختلاف فشار اعمال شده است. تمام آزمون‌ها در دمای ۲۷°C انجام شد.



شکل ۱- طرح کلی دستگاه تراوایی آب خالص: (۱) کپسول نیتروژن، (۲) و (۵) شیر، (۳) مخزن آب خالص، (۴) فشارسنج، (۶) مدول غشا، (۷) ظرف جمع‌آوری آب، (۸) ترازوی رقمی، (۹) تصویر دید از بالای مدول غشا و (۱۰) غشای داخل مدول.

حمام ضدحلال قرار داده شد تا جدایی فاز اتفاق بیفتد. حین فرایند تشکیل غشا، مقداری از حلال آن خارج می‌شود. برای خارج شدن حلال باقی مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه‌روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آنها تعویض شد. غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک و بسته به نوع ارزیابی، آماده شدند.

در پژوهش حاضر، دمای حمام انعقاد و مقدار افزودنی LiCl به‌عنوان متغیر در نظر گرفته شده و دمای حمام در چهار سطح ۱۵، ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C و مقدار افزودنی در سه سطح ۰، ۲/۵ و ۵٪ وزنی بررسی شدند. ترکیب درصد پلیمر در تمام محلول‌ها ثابت و برابر ۱۸٪ وزنی در نظر گرفته شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

برای به دست آوردن تصاویر از ساختار غشاها، میکروسکوپ الکترونی پویشی CamScan, Czech به کار گرفته شد. نمونه‌ها پس از خشک شدن در دمای محیط، با نیتروژن مایع شکسته شدند. از نمونه‌های شکسته شده برای مشاهده تصاویر مربوط به سطح مقطع غشاها استفاده شد. نمونه‌های موجود پس از چسباندن روی نگه‌دارنده‌های ویژه، با طلا روکش داده شده و سپس به کمک میکروسکوپ تصاویر آنها به دست آمد.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در غشاها از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل BRUKER-TENSOR27 استفاده شد.

آزمون استحکام مکانیکی

برای تعیین استحکام مکانیکی غشاها از دستگاه کشش STM-5 ساخت سنتام ایران استفاده شد. از هر غشا نمونه‌ای با طول ۸ cm و عرض ۱ cm بریده شد. طول آنها به‌عنوان طول مؤثر در نظر گرفته شد و از ۱/۵ cm از هر طرف برای محکم کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه استفاده شد. سرعت کشیده شدن در همه نمونه‌ها ۵۰ mm/s بود. برای هر یک از نمونه‌ها، آزمون تعیین استحکام مکانیکی سه مرتبه تکرار شد.

آزمون تخلخل

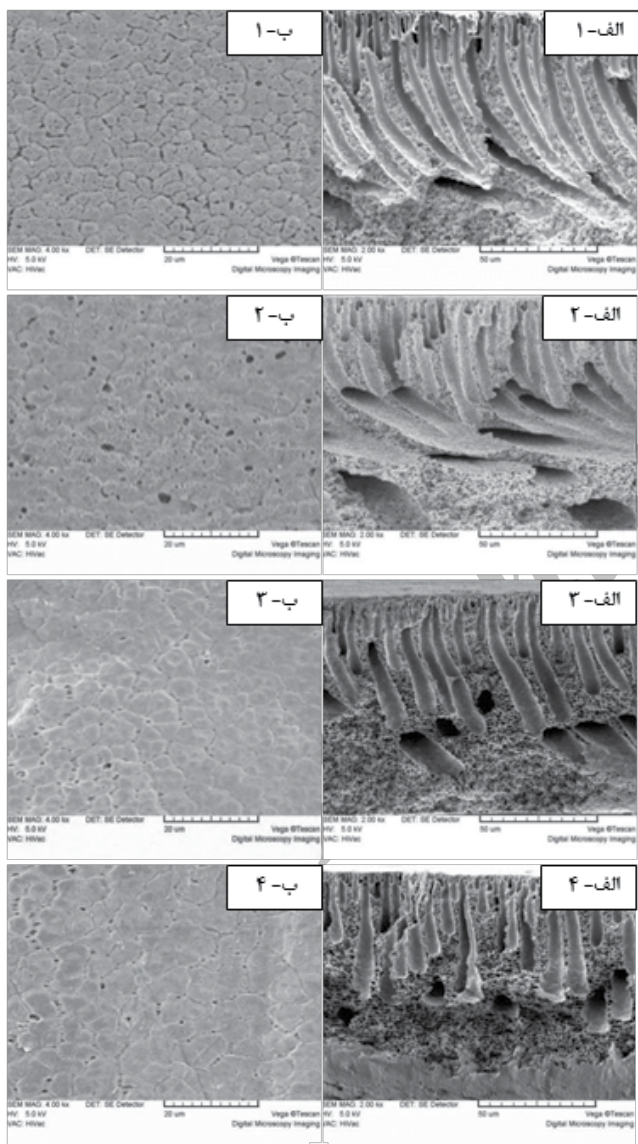
تخلخل کلی غشاها به روش ارائه شده در مرجع [۱۹] و براساس معادله (۱) محاسبه شد:

$$\varepsilon = \frac{(w_1 - w_2)/d_w}{(w_1 - w_2)/d_w + w_2/d_p} \quad (1)$$

نتایج و بحث

تصاویر SEM

تصاویر SEM سطح مقطع و سطح بیرونی غشاهای تخت در غلظتی ثابت از افزودنی LiCl (۲/۵٪ وزنی) در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر مربوط به سطح مقطع غشاها نشان می‌دهد، در غلظت مشخص افزودنی، با افزایش دما طول درشت حفره‌ها کاهش می‌یابد که به معنی کنترل شدن سامانه با جنبه ترمودینامیکی پارامتر دما در برابر جنبه سینتیکی آن است. در توضیح این نتیجه می‌توان گفت،



شکل ۲- تصاویر SEM غشاهای تخت، ۱۸٪ PVDF و ۲/۵٪ افزودنی LiCl با حلال NMP: (الف) سطح مقطع و (ب) سطح بالا و در حمام آب با دماهای (۱) ۱۵°C، (۲) ۳۰°C، (۳) ۴۰°C و (۴) ۵۰°C.

تعیین شعاع متوسط حفره‌ها

برای تعیین شعاع متوسط حفره‌های سطحی غشاها از روش ارائه شده مبتنی بر تراوایی آب خالص استفاده شد. در این روش، ابتدا حجم آب خالص عبوری از غشاها اندازه‌گیری شده و سپس براساس معادله پیشنهادی Guerout-Elford-Ferry (GEF) (معادله ۲) شعاع متوسط حفره‌ها محاسبه شد [۲۰، ۲۱]:

$$r_m = \sqrt{\frac{8\eta l Q(2.9 - 1.75\varepsilon)}{\varepsilon \Delta P}} \quad (3)$$

در این معادله، r_m شعاع متوسط حفره‌ها، η گرانیوی آب خالص، l ضخامت غشا، Q حجم آب عبور داده شده از غشا، ε تخلخل کلی، A سطح غشا و ΔP فشار اعمال شده روی غشاست.

ارزیابی عملکردی

برای تعیین عملکرد غشاهای ساخته شده در فرایند تصفیه آب، جداسازی محلول هیومیک اسید به عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب‌های سطحی مطالعه شد. این محلول از انحلال ۱ g هیومیک اسید در ۱ L آب مقطر در pH برابر ۷/۰ تهیه شد. سپس، داخل دستگاه جداسازی ریخته شد. برای جلوگیری از ته‌نشین شدن هیومیک اسید، محلول داخل دستگاه با سرعت ۱۰۰ rpm همزده شد. پس از آزمون تراوایی آب خالص، مدول غشا به مخزن حاوی محلول هیومیک اسید متصل و عمل فیلترکردن حدود ۶۰ min در فشار ۴/۵ bar انجام شد. با توجه به اینکه غشاهای ساخته شده از نوع فرافیلترکردن بوده و محدوده فشار چنین غشاهایی بین ۱ bar تا ۵ bar است، همچنین با توجه به استحکام مکانیکی زیاد غشاها، از فشار ۴/۵ bar برای این آزمون استفاده شد. آزمون‌ها نیز در دستگاهی مشابه با شکل ۱ انجام شد، با این تفاوت که از همزنی برای همزدن محلول درون آن استفاده شد. غلظت هیومیک اسید در فاز عبوری از غشاها براساس روش جذب و با طیف‌سنج Bio Quest مدل CE2501 اندازه‌گیری شد. ابتدا محلول‌هایی از هیومیک اسید با غلظت مشخص تهیه و داخل دستگاه جذب قرار داده شد و براساس آن منحنی کالیبره‌کردن به دست آمد. در نهایت، مقدار دفع هیومیک اسید با غشاها براساس معادله (۴) محاسبه شد:

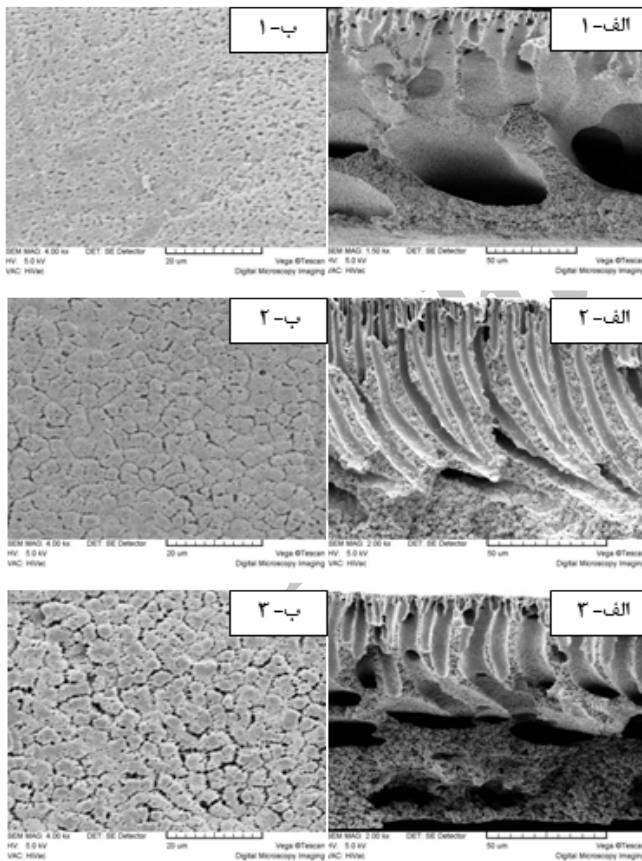
$$R(\%) = \left(\frac{C_{pha} - C_{fha}}{C_{fha}} \right) \times 100 \quad (4)$$

در این معادله، C_{pha} و C_{fha} غلظت هیومیک اسید به ترتیب در خوراک و فاز عبوری از غشاهاست که با استفاده از دستگاه جذب و براساس منحنی کالیبره‌کردن حاصل می‌شود.

همکاران نیز پدیده مشابهی را برای پلیمر PVDF با حلال DMAc مشاهده کردند [۲۲].

شکل ۳ تصاویر SEM از مقطع و سطح بالایی غشاهای تهیه شده را در دمای ۱۵°C حمام و غلظت‌های مختلف افزودنی LiCl نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، در حالی که هیچ افزودنی معدنی در محلول نباشد، حفره‌های بسیار بزرگی در ساختار غشا وجود دارد که به دلیل اثر نامناسب روی استحکام مکانیکی، به‌عنوان ساختاری نامطلوب به‌شمار می‌آید. برای رفع این مشکل، به‌طور عمده از افزودنی‌های معدنی در محلول پلیمری استفاده می‌شود.

با افزایش غلظت افزودنی LiCl در حالت کلی، اندازه درشت‌حفره‌ها کاهش یافته است. Fontananova و همکاران [۱۷] نیز نشان دادند، LiCl در غلظت‌های کم بنا به اثر ترمودینامیکی باعث افزایش سرعت جدایی فاز از نوع مایع-مایع می‌شود، در حالی که در غلظت‌های زیاد بنا به اثر سینتیکی که موجب فرایند جدایی تأخیری می‌شود، تشکیل درشت‌حفره‌ها را متوقف می‌سازد. درباره حفره‌های انگشتی



شکل ۳- تصاویر SEM غشاهای ساخته شده در حمام انعقاد با دمای ۱۵°C: (الف) سطح مقطع و (ب) سطح بالا، همراه با افزودنی LiCl در غلظت‌های: (۱) ۰، (۲) ۲/۵٪ و (۳) ۵٪.

به‌طور کلی دما هم بر سینتیک و هم بر ترمودینامیک فرایند جدایی فاز اثر می‌گذارد. از نظر سینتیکی، افزایش دما به سرعت بخشیدن فرایند جدایی فاز منجر می‌شود و جدایی آبی، تشکیل درشت‌حفره را القا می‌کند. اما از دیدگاه ترمودینامیکی، افزایش دما با توجه به معادله $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ باعث کاهش انرژی گیبس اختلاط محلول و در نتیجه پایدارتر شدن آن می‌شود. بنابراین، جدایی فاز تأخیری را القا می‌کند و این موضوع به تشکیل ساختار سلولی منجر می‌شود. به عبارت دیگر پایداری سامانه، فرصت کافی برای تبادل آهسته حلال و ضدحلال را فراهم می‌آورد که زمینه تشکیل ساختار سلولی است. بنابراین، افزایش دما بسته به غالب بودن سینتیک یا ترمودینامیک فرایند می‌تواند به تشکیل دو نوع ساختار کاملاً متفاوت منجر شود. حال با توجه به مقدمه بیان شده و با فرض اینکه محیط در دمای ۳۰°C قرار دارد، زمانی که دمای حمام برابر دمای محیط باشد، از آنجا که دمای محلول با دمای محیط برابر است، هیچ اختلاف دمایی بین حمام و محلول پلیمری وجود ندارد، اما در حمام‌های ۱۵، ۴۰ و ۵۰°C نیم‌رخ دما در فیلم پلیمری غوطه‌ور در آب بر دو وجه متمایز ایجاد می‌شود. اگر دمای حمام کمتر از دمای محیط باشد، گرادیان دمای افزایشی در طول فیلم و در جهت نفوذ آب وجود دارد. زیرا، محلول پلیمری در تماس مستقیم با حمام آبی است که دمای کمتری از آن دارد و در نتیجه پایداری ترمودینامیکی محلول کاهش یافته و به دنبال آن سرعت انعقاد محلول افزایش می‌یابد. افزون بر این، انحلال حلال NMP در آب فرایندی گرماده است، بنابراین دمای کمتر حمام، فرایند انحلال NMP را در آب آسان می‌کند. بنابر دو دلیل بیان شده می‌توان نتیجه گرفت، برای پلیمر PVDF با حلال NMP و حمام آب، در حمام‌های با دمای کمتر از دمای محیط، نسبت به حالتی که حمام انعقاد در دمای محیط قرار دارد، سرعت انعقاد محلول پلیمری بیشتر و در نتیجه تخلخل انگشتی بیشتر است. برعکس در حمام با دمای بیشتر از دمای محیط، تماس محلول پلیمری با حمام گرم به افزایش دمای آن منجر می‌شود. در نتیجه، پایداری ترمودینامیکی افزایش یافته، جدایی فاز به تأخیر می‌افتد. بنابراین انتظار می‌رود، نسبت به حمام در دمای محیط، غشا ساختاری با حفره‌های بزرگ، کمتر و در مقابل ساختار اسفنجی بیشتری داشته باشد.

تصاویر SEM از سطح بیرونی غشاهای PVDF با ۲/۵٪ افزودنی LiCl نشان می‌دهد، با افزایش دما تخلخل سطحی غشاها کاهش می‌یابد. علت این پدیده نیز افزایش پایداری ترمودینامیکی با افزایش دماست که باعث به تأخیر افتادن فرایند جدایی فاز و کاهش تشکیل حفره‌های بزرگ سطحی می‌شود. در نتیجه در دماهای کم، ژل شدن سازوکار غالب حین تشکیل ساختار متخلخل غشاست. Wang و

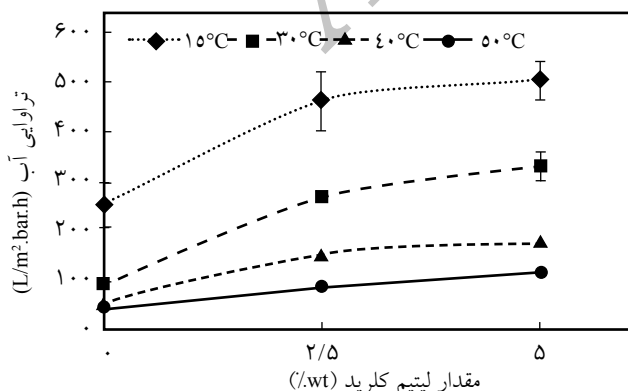
عامل اثرگذار و بهتر است. در غلظت‌های زیاد LiCl اثر سینتیکی یعنی افزایش گرانروی محلول و جدایی تأخیری سازوکار غالب است که مانع رشد حفره‌های انگشتی می‌شود. بنابراین، اندازه حفره‌ها بار دیگر کاهش می‌یابد.

آزمون طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR)

نتایج آزمون FTIR مربوط به غشاهای تهیه شده از محلول PVDF خالص و حاوی ۵٪ وزنی LiCl در محدوده $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های مشاهده شده در 1612 ، 1455 ، 976 و 766 cm^{-1} مربوط به بلور α پلیمر PVDF است و پیک مشاهده شده در 2960 cm^{-1} حوالی 2960 cm^{-1} مربوط به گروه C-H و پیک 1220 cm^{-1} مربوط به گروه C-F است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شباهت کاملی بین نمودارهای FTIR برای غشاهای تهیه شده از محلول‌های خالص PVDF و محتوی ۵٪ وزنی LiCl وجود دارد که نشان‌دهنده نبود LiCl در غشای تهیه شده از محلول حاوی آن است. برای غشای تهیه شده از محلول حاوی ۲/۵٪ وزنی از LiCl نتیجه مشابهی حاصل شد.

تراوایی آب خالص و شعاع متوسط حفره‌ها

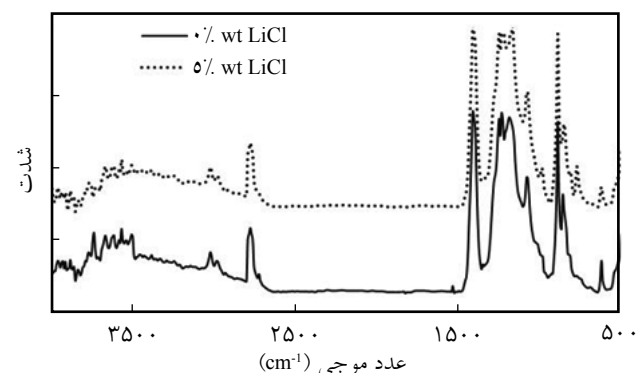
اثر دمای حمام انعقاد بر مقادیر مختلف LiCl روی تراوایی آب خالص در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار تراوایی آب خالص کاهش یافته است. این کاهش می‌تواند ناشی از دو دلیل باشد: اول اینکه با افزایش دما تعداد و اندازه حفره‌های سطحی کاهش یافته و در نتیجه بدیهی است که تراوایی آب خالص نیز کاهش می‌یابد. دوم اینکه مطابق مطالب پیش گفته، با افزایش دما کاهش حفره‌های بزرگ شبه‌انگشتی در توده غشا اتفاق می‌افتد. حفره‌های سطحی در فرایند تراوایی آب نقش مهم‌تری از تخلخل عمقی غشا دارند، بنابراین می‌توان چنین اذعان داشت، کاهش



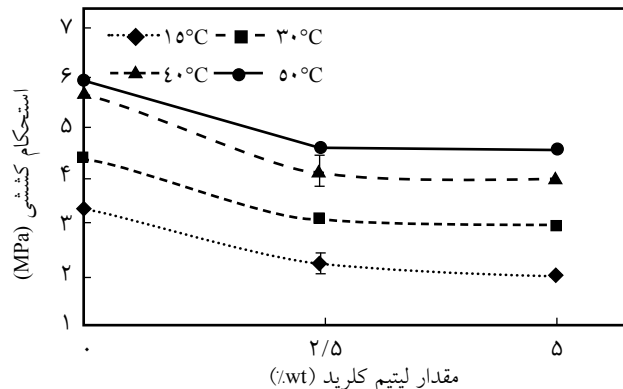
شکل ۵- اثر دمای حمام و غلظت افزودنی بر تراوایی آب خالص غشاهای.

نیز مشاهده می‌شود، در غلظت صفر از افزودنی این حفره‌ها بسیار کوتاه و پهن هستند. با افزایش غلظت LiCl از ۰ به ۲/۵٪ وزنی طول این حفره‌ها افزایش یافته و تا دو سوم از عرض غشا را به خود اختصاص می‌دهد. با افزایش بیشتر غلظت LiCl طول این حفره‌ها مجدداً کاهش یافته است. سه اثر مهمی را که افزودنی معدنی می‌تواند در محلول پلیمری و ساختار غشا ایجاد کند، عبارت‌اند از:

- نقش حفره‌ساز،
 - تغییر در سازگاری و پایداری ترمودینامیکی محلول و
 - تغییر گرانروی محلول و سرعت فرایند جدایی فاز.
- افزودنی معدنی LiCl هر سه اثر را در محلول پلیمری و ساختار غشایی حاصل از پلیمر PVDF دارد. LiCl جاذب آب است و در آب حل می‌شود، در نتیجه، در مرحله استخراج می‌تواند در حمام آب حل شده و از شبکه غشا خارج شود و تولید حفره کند. از طرفی، چون به عنوان ضدحلال به محلول پلیمری اضافه می‌شود با PVDF ناسازگار است و باعث ناپایداری سامانه شده و جدایی مایع-مایع را تسریع و به تشکیل حفره‌های بزرگ منجر می‌شود [۱۷].
- Li و Kong [۲۳] اثر مقدار LiCl را بر گرانروی محلول پلیمر PVDF با دو حلال NMP و DMAC بررسی و مشاهده کردند، با افزایش غلظت LiCl، گرانروی محلول نیز به‌طور غیرخطی افزایش می‌یابد. علت این افزایش از یک طرف برهم‌کنش بین حلال و LiCl، و از طرف دیگر برهم‌کنش بین Li^+ و گروه الکترون‌دهنده از PVDF است که باعث تشکیل شبکه درشت‌مولکول می‌شود [۱۴]. این افزایش در گرانروی محلول باعث به تأخیرآفتادن نفوذ متقابل حلال- ضدحلال می‌شود و به‌عنوان اثر سینتیکی موجب جدایی تأخیری و مانع از تشکیل حفره‌های انگشتی می‌شود. بنابراین، در غلظت‌های کمتر LiCl، اثر ناپایداری ترمودینامیکی که به جدایی سریع و افزایش طول حفره‌های انگشتی منجر می‌شود. در رقابت با سینتیک، به‌عنوان



شکل ۴- طیف FTIR مربوط به غشاهای تهیه شده از محلول PVDF خالص و حاوی ۵٪ وزنی افزودنی LiCl.



شکل ۷- اثر دمای حمام و غلظت افزودنی بر استحکام مکانیکی غشاها.

تخت PVDF نشان داده شده است. با افزایش دمای حمام مقدار استحکام کششی غشا افزایش یافته است. همان طور که پیش تر اشاره شد، علت این موضوع را باید در توده و عمق غشا جست و جو کرد. با توجه به تصاویر SEM مشاهده می شود، با افزایش دما تخلخل انگشتی کاهش می یابد. در نتیجه انتظار می رود، استحکام کششی آن افزایش یابد که با نتیجه حاصل از آزمون استحکام کششی مطابقت دارد. همچنین، ساختار گلبولی حاصل از حمام با دمای کم استحکام کمتری در مقایسه با ساختار اسفنجی تشکیل شده در دمای زیاد دارد. افزون بر این، استحکام کششی غشاها با افزایش مقدار LiCl روند کاهشی دارد. در ۰ تا ۲/۵ وزنی LiCl، حفره های انگشتی به شدت رشد داشته که باعث کاهش سریع استحکام کششی در این محدوده است. این نتیجه مشابه نتایج به دست آمده توسط Bottino و همکاران و نیز Tomaszewska و همکاران [۱۴، ۱۵] است. آنها نشان دادند، با افزایش مقدار LiCl در محلول اولیه پلیمری، حفره های بزرگ در ساختار غشاهای تحت PVDF تشکیل شده، بنابراین تخلخل غشا افزایش و استحکام کششی آن کاهش می یابد. اما در غلظت های زیاد LiCl با وجود کاهش حفره های انگشتی که انتظار افزایش استحکام کششی را ایجاد می کند، باز هم کاهش بسیار ضعیف در استحکام کششی غشا مشاهده می شود که علت آن مشخص نشد.

عملکرد غشاها

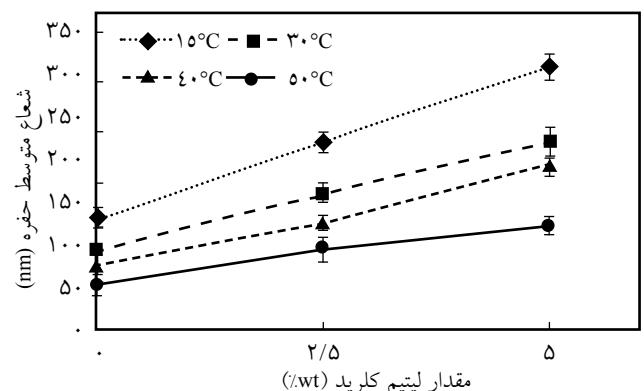
عملکرد غشاهای ساخته شده در این پژوهش با جداسازی محلول هیومیک اسید بررسی شد. مواد هیومیک درشت مولکول هایی با وزن مولکولی کم تا متوسط هستند که از اجزای آلیفاتیک و آروماتیک با گروه های عاملی غالباً کربوکسیلی و فنولی تشکیل یافته اند [۲۴]. این مواد نقش بسیار مهمی در گرفتگی غشاهای مصرفی در فرایندهای فیلتر کردن دارند، بنابراین بررسی مقدار دفع یا پس زنی این مواد با

مقدار تراوایی آب خالص بیشتر در اثر کاهش تخلخل سطحی است. افزون بر این، روند افزایشی برای تراوایی آب بر حسب مقدار LiCl مشاهده می شود که در مقدار ۰ تا ۲/۵ وزنی از افزودنی، شیب تندتری دارد. در مقدار ۰ تا ۲/۵ وزنی از LiCl هر دو عامل تخلخل سطحی و توده به طور همسو در جهت افزایش تراوایی آب خالص هستند. بنابراین، پیش بینی افزایش تراوایی در این محدوده با نتیجه آزمون ها تطابق دارد. اما در محدوده غلظت LiCl ۲/۵ تا ۵٪ وزنی با وجود کاهش حفره های انگشتی، تراوایی آب خالص افزایش یافته است. این موضوع حاکی از این است که در مقدار تراوایی آب خالص پیش از تخلخل توده مقدار تخلخل سطح اهمیت دارد. بنابراین، مقدار تراوایی در این محدوده با شیب کمتری افزایش یافته است.

افزون بر این، نتایج حاصل از اندازه گیری شعاع متوسط حفره ها که در شکل ۶ نشان داده شده است، مؤید نتایج تراوایی آب خالص است. همان طور که مشاهده می شود، افزایش مقدار افزودنی باعث افزایش شعاع متوسط حفره های سطحی و در نتیجه افزایش مقدار تراوایی آب خالص غشاها می شود. از سوی دیگر، افزایش دمای حمام انعقاد باعث کاهش اندازه و نیز تعداد حفره های سطحی می شود. همچنین، مقایسه خطوط نشان داده شده در شکل ۶ نشان می دهد، اثر دمای حمام انعقاد در غشای خالص کمتر است و با افزایش مقدار LiCl اثر دما بر متوسط شعاع حفره ها افزایش می یابد. به عنوان مثال، متوسط شعاع حفره ها در غشای خالص از ۱۳۱ nm در دمای ۱۵°C حمام به ۵۲ nm در دمای ۵۰°C کاهش می یابد، در حالی که در غشای حاوی ۵٪ وزنی LiCl از ۳۱۰ nm در دمای ۱۵°C حمام به ۱۲۲ nm در دمای ۵۰°C می رسد.

استحکام کششی

در شکل ۷ اثر اصلی دمای حمام بر مقدار استحکام کششی غشاهای



شکل ۶- اثر دمای حمام و مقدار افزودنی بر شعاع متوسط حفره های غشاها.

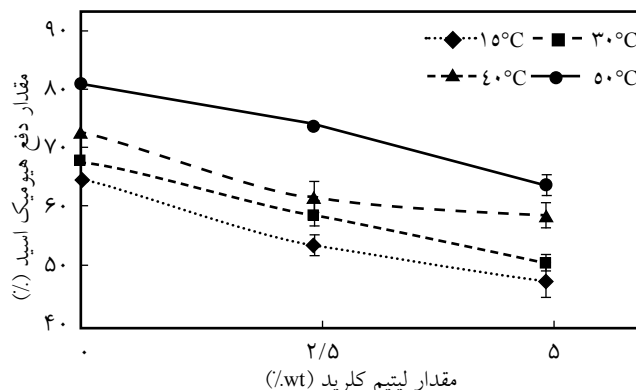
از سوی دیگر، وجود افزودنی LiCl باعث افزایش اندازه متوسط شعاع حفره‌ها شده و بنابراین تعداد بیشتری از مولکول‌های هیومیک اسید از غشاهای عبور می‌کنند و مقدار دفع افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اثر دمای حمام انعقاد و افزودنی LiCl بر ساختار و عملکرد غشاهای PVDF بررسی شد. با توجه به اینکه دمای حمام انعقاد هم در ترمودینامیک و هم در سینتیک جدایی فاز محلول پلیمری اثر دارد، مشاهده شد، افزایش دمای حمام انعقاد باعث افزایش پایداری ترمودینامیکی سامانه می‌شود و در نتیجه اندازه درشت حفره‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین، به علت کاهش تخلخل کلی غشاهای استحکام مکانیکی غشاهای افزایش و مقدار تراوایی آب غشاهای کاهش می‌یابد. در نقطه مقابل وجود افزودنی LiCl باعث افزایش تعداد و اندازه متوسط شعاع حفره‌های سطحی غشاهای می‌شود، در نتیجه مقدار تراوایی آب خالص افزایش اما استحکام مکانیکی و مقدار پس‌زنی هیومیک اسید کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، افزایش مقدار LiCl یا کاهش دمای حمام انعقاد باعث افزایش شعاع متوسط حفره‌ها سطحی و در نتیجه کاهش مقدار پس‌زنی هیومیک اسید می‌شود.

مراجع

- Nunes S.P. and Peinemann K.V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 11-36, 2001.
- Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, Wiley, Chichester, 4-8, 2004.
- Pabby A.K., Rizvi S.S.H., and Sastre A.M., *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC, Boca Raton, 3-5, 2009.
- Li N.L., Fane A.G., Ho W.S.W., and Matsuura T., *Advanced Membrane Technology, and Applications*, Wiley, New Jersey, 101-104, 2008.
- Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.R.M., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27, 2011.
- Ulbricht M., Advanced Functional Polymer Membranes, *Polymer*, **47**, 2217-2262, 2006.
- Van de Witte P., Dijkstra P.J., Van den Berg J.W.A., and Feijen J., Phase Separation Processes in Polymer Solution in Relation to Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*, **117**, 1-31, 1996.
- Çulfaz P.Z., *Microstructure Hollow Fibers and Microsieves; Fabrication, Characterization and Filtration Applications*, PhD Dissertation, University of Twente, December 2010.
- Kaiyu W., *Fabrication and Characterization of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes*, PhD Dissertation, National University of Singapore, May 2005.
- Bottino A., Capannelli G. Munari S., and Turturro A., Solubility Parameters of Poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **26**, 785-794, 1988.
- Kesting R.E., *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*, Wiley, USA, 94-96, 1985.
- Bottino A., Camera-Roda G., Capannelli G., and Munari S., The Formation of Microporous Polyvinylidene Difluoride Membranes by Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **57**, 1-20, 1991.



شکل ۸- مقدار دفع هیومیک اسید به وسیله غشاهای با دمای حمام و مقدار افزودنی.

غشاهای ساخته شده می‌تواند معیار مناسبی از عملکرد آنها باشد [۲۵].
شکل ۸ مقدار دفع هیومیک اسید را با غشاهای مختلف نشان می‌دهد. به‌طور کلی مشاهده می‌شود، افزایش مقدار افزودنی LiCl باعث کاهش مقدار دفع هیومیک اسید می‌شود، در حالی که افزایش دمای حمام انعقاد موجب افزایش مقدار دفع می‌شود. همان‌طور که گفته شد، افزایش دمای حمام انعقاد باعث کاهش شعاع متوسط حفره‌ها در سطح غشاهای می‌شود و قابلیت عبور مولکول‌های هیومیک اسید از غشاهای کاهش می‌یابد. در نتیجه مقدار دفع یا به عبارت بهتر، بازده جداسازی غشاهای با افزایش دمای حمام انعقاد افزایش می‌یابد.

13. Ismail A.F. and Yean L.P., Review on the Development of Defect-free and Ultrathin-Skinned Asymmetric Membranes for Gas Separation Through Manipulation of Phase Inversion and Rheological Factors, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 442-451, 2003.
14. Bottino A., Capannelli G., Munari S., and Turturro A., High Performance Ultrafiltration Membranes Cast from LiCl Doped Solutions, *Desalination*, **68**, 167-177, 1988.
15. Tomaszewska M., Preparation and Properties of Flat-Sheet Membranes from Poly(vinylidene fluoride) for Membrane Distillation, *Desalination*, **104**, 1-11, 1996.
16. Wang D., Li K., and Teo W.K., Porous PVDF Asymmetric Hollow Fiber Membranes Prepared with the Use of Small Molecular Additives, *J. Membr. Sci.*, **178**, 13-23, 2000.
17. Fontananova E., Jansen J.C., Cristiano A., Curcio E., and Drioli E., Effect of Additives in the Casting Solution on the Formation of PVDF Membranes, *Desalination*, **192**, 190-197, 2006.
18. Mansourizadeh A. and Ismail A.F., Effect of LiCl Concentration in the Polymer Dope on the Structure and Performance of Hydrophobic PVDF Hollow Fiber Membranes for CO₂ Absorption, *Chem. Eng. J.*, **165**, 980-988, 2010.
19. Yu L.Y., Xu Z.L., Shen H.M., and Yang H., Preparation and Characterization of PVDF-SiO₂ Composite Hollow Fiber UF Membrane by Sol-Gel Method, *J. Membr. Sci.*, **337**, 257-265, 2009.
20. Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO₂ Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **93**, 684-695, 2015.
21. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **94**, 417-427, 2015.
22. Wang X., Zhanga L., Sun D., An Q., and Chen H., Formation Mechanism and Crystallization of Poly(vinylidene fluoride) Membrane via Immersion Precipitation Method, *Desalination*, **236**, 170-178, 2009.
23. Kong J. and Li K., Preparation of PVDF Hollow-Fiber Membranes via Immersion Precipitation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1643-1653, 2001.
24. Hong S. and Elimelech M., Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **132**, 159-181, 1997.
25. Song H., Shao J., Wang J., and Zhong X., The Removal of Natural Organic Matter with LiCl-TiO₂-Doped PVDF Membranes by Integration of Ultra-filtration with Photocatalysis, *Desalination*, **344**, 412-421, 2014.