

اثر امواج فراصوت بر قابلیت تمیز کنندگی مدول‌های مختلف غشاهای پلیمری

عبدالمجید مسکوکی*

مشهد، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی خراسان، صندوق پستی ۹۱۷۳۵ - ۱۳۹

سید علی مرتضوی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و صنایع غذایی

آرش مسکوکی

سنگاپور، دانشگاه نانیانگ، گروه مهندسی پزشکی

چکیده: استفاده از فناوری فراصوت برای رفع گرفتگی و تمیز کردن غشاهای پلیمری اولترا و میکروفیلتراسیون نزدیک به کمتر از یک دهه است که مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، قابلیت تمیز کنندگی فرکانس‌های مختلف فراصوت در رفع گرفتگی مدول‌های مختلف غشا و اثر ممانعت‌کنندگی ساختار غشا و مدول محافظت‌کننده آن بر قابلیت تمیز کنندگی غشاهای پلیمری در فرایند شستشوی غشاء با به کار بردن فراصوت مورد بررسی قرار گرفتند. ابتدا سه نوع غشای گوناگون شامل الیاف توخالی بدون مدول، غشای تخت با مدول فلزی و اکریلیک و غشای حلزونی با مدول پلی پروپیلن انتخاب و میزان شار تراوه و مقاومت هیدرو دینامیکی هر یک در حالت نو تعیین شدند. سپس توسط شیر ۱ درصد بدون چربی در آنها گرفتگی ایجاد شد. غشاهای گرفته به طور جداگانه به مدت ۳۰ دقیقه و در حین شستشو با آب مقطر تحت اثر امواج فراصوت با فرکانس‌های ۴۵، ۲۸ و ۱۰۰ کیلوهرتز با توان ثابت ۳۰۰ وات قرار داده شده و میزان شار تراوه و مقاومت هیدرو دینامیکی غشاهای نو، گرفته و تمیز شده توسط فراصوت طی مدت شستشو و هم‌چنین قابلیت تمیز کنندگی فراصوت در فرکانس‌های مختلف محاسبه و با استفاده از طرح آماری در جدول ANOVA با یکدیگر مقایسه شدند. نتیجه‌ها پس از تجزیه و تحلیل آماری نشان داد که بیشترین قابلیت تمیز کنندگی به وسیله امواج مختلف فراصوت در تمام غشاهای مورد آزمایش در ۵ دقیقه اول به دست می‌آید. در غشای الیاف توخالی بدون مدول و در تمام فرکانس‌های مورد آزمایش به ویژه در فرکانس ۲۸ کیلوهرتز، فقط ۵ دقیقه اعمال فراصوت کافی است تا غشا به میزان بیش از ۹۵ درصد تمیز شود و علت آن نبود هرگونه مانع و دسترسی مستقیم امواج فراصوت به سطح غشا می‌باشد. اما قابلیت تمیز کنندگی در غشاهای تخت به دلیل وجود مدول با نگهدارنده فلزی و اکریلیکی در فرکانس ۲۸ کیلوهرتز حداکثر به میزان ۹۲ درصد پس از ۳۰ دقیقه شستشو به دست آمد و در شرایط مساوی نسبت به غشای الیاف توخالی از مقدار کمتری برخوردار بود. بقیه فرکانس‌های مورد آزمایش بر تمیز کنندگی این نوع غشا اثر کمتری دارند. کمترین تأثیر امواج فراصوت در مدول‌های غشای حلزونی مشاهده شد که فقط به میزان ۲۱ درصد به کار بردن فراصوت ۲۸ کیلوهرتز و پس از ۳۰ دقیقه شستشو به دست آمد و به نظر می‌رسد فقط لایه‌های خارجی غشا تحت تأثیر قرار گرفتند که علت آن ساختار متراکم مدول و عدم دسترسی امواج فراصوت به سطح غشا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: غشاهای پلیمری، گرفتگی، فراصوت، میکرو و فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون.

KEY WORDS: Polymeric membranes, Fouling, Ultrasound, Microfiltration, Ultrafiltration.

+E-mail: maskooki@yahoo.com

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

و نوع مواد جامد، به دو نوع عمده طبقه‌بندی می‌شوند. در صورت بزرگ بودن ذره، کاویتاسیون در سطح ماده جامد با ایجاد موج‌های ضربه‌ای و تنش برشی در نهایت به قطعه قطعه شدن آن منجر می‌شود. درحالی که در ذره‌های ریز این پدیده ممکن است موجب برخورد ذره‌ها شود که خود سبب ساییدگی سطح ذره‌ها یا به هم پیوستگی آنها شود [۹] تمامی این پدیده سبب زدودن عوامل گرفتگی و تسهیل در عبور مایعات در غشاها می‌شوند. اک برگ در سال ۱۹۹۷ میلادی تمیز کردن فیلترهای مورد استفاده در خشک‌کن‌های خلا را توسط فراصوت قوی پیشنهاد نمود [۱۰]. ماسو موران و نیستروم استفاده از امواج فراصوت را یکی از روش‌های مؤثر در تمیز کردن غشاهای اولترافیلتراسیون برشمردند [۱۱]. چای و کوبایاشی اثر امواج فراصوت ۴۵ کیلو هرتز را در حین فرایند اولترافیلتراسیون درغشاهای پلی‌اکریلونیتریل مورد تحقیق قرار داده و افزایش قابل ملاحظه شار تراوه و ممانعت از گرفتگی غشا را تحت تأثیر این امواج مشاهده نمودند [۱۲]. هم‌چنین این‌دو پژوهشگر با استفاده از سه فرکانس ۲۸، ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز قدرت پاک‌کنندگی این امواج در فرکانس‌های مختلف را در غشای پلی‌اکریلونیتریل در فرایند اولترافیلتراسیون مورد مطالعه قرار دادند [۱۳]. آنها هم‌چنین نشان دادند که باافزایش توان فراصوت از ۱۰۰ تا ۳۰۰ وات قدرت پاک‌کنندگی نیز افزایش می‌یابد [۱۴]. اثر عوامل جانبی نظیر ویسکوزیته خوراک، نوع مدول غشا و سایر شرایط محیطی کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر این به کاهش زیاد قدرت فراصوت در مدول‌های قاب و صفحه به‌صورت پراکنده در مقالات اشاره شده است [۱۴ - ۱۲]. در این پژوهش قابلیت تمیز کنندگی امواج فراصوت در فرکانس‌های مختلف و توان ثابت در مدول‌ها و نگهدارنده‌های غشاهای پلیمری در فرایندهای اولترا و میکرو فیلتراسیون مورد مطالعه قرار گرفته و اثر ممانعت کنندگی هرکدام از مدول‌ها ارزیابی شده‌اند.

بخش تجربی

مواد و وسایل

به‌منظور بررسی تأثیر مدول و ساختار آن بر میزان پاک‌کنندگی امواج فراصوت صرف‌نظر از جنس غشا از الیاف توخالی بدون مدول و ازغشاهای تخت و حلزونی با مدول‌های متفاوت استفاده شده است. غشای الیاف توخالی فاقد مدول^(۴) میکروفیلتراسیون از جنس پلی‌اتیلن

یکی از بزرگترین مشکلات فرایندهای غشایی گرفتگی زودهنگام غشاها بر اثر پلاریزاسیون غلظتی و تجمع مواد موجود در خوراک در سطوح و روزنه‌های آنها می‌باشد [۱]. روش‌های معمول شستشو و تمیز کردن غشاها به صورت مکانیکی با استفاده از آب تحت فشار به روش شستشوی مستقیم^(۱)، معکوس^(۲). استفاده از شوینده‌های شیمیایی و آنزیمی می‌باشد که هرکدام دارای معایبی از جمله تخریب زود هنگام غشاها، آلودگی‌های زیست محیطی، باقیماندن مواد شوینده در غشا و محصول به ویژه در صنایع دارویی و غذایی، توقف خط تولید و افزایش هزینه‌های تولید هستند [۲]. روش‌های پیشرفته دیگری نظیر استفاده از امواج فراصوت، میدان‌های الکتریکی پالسی، روش‌های ارتعاشی در غشا و اطراف آن مورد بررسی و پژوهش قرار گرفته و مقاله‌های بسیاری در زمینه استفاده از روش‌های نوین و نوآورانه مرتبط با فرایندهای شستشو و رفع گرفتگی غشاها منتشر شده‌اند [۷ - ۳]. استفاده از امواج فراصوت به دلیل سادگی کاربرد، قابلیت عمل بالا و آسیب کمتر به غشاها بیش از سایر روش‌ها مورد توجه قرار گرفته است. امواج فراصوت در محیط مایع سبب بروز پدیده حفرگی^(۳) می‌شوند. پدیده حفرگی با ایجاد سیکل‌های انقباض و انبساط مداوم تحت تأثیر این امواج و ارتعاش مولکول‌های آب و در نتیجه افزایش فاصله آنها بیش از حد بحرانی یا شعاع واندروالسی به‌وجود آمده و حباب‌هایی بالانرژی و فشار درونی فوق‌العاده زیاد تولید می‌شود که موقع ترکیدن، این انرژی را به‌سطوح مجاور خود منتقل می‌کنند. این انرژی سبب اثرهای مکانیکی و سونوشیمیایی نظیر اثر پاک‌کنندگی، افزایش قابلیت نفوذ، خوردگی، تسریع واکنش‌های شیمیایی، همجوشی و قطعه قطعه شدن مواد می‌شوند. براساس این سازوکار تمیز کردن سطوح یکی از کاربردهای معمول و اولیه امواج فراصوت می‌باشد [۸]. کاویتاسیون در نزدیک سطوح جامد بزرگ سبب متلاشی شدن حباب‌ها به صورت غیر متقارن و متعاقب آن برخورد انرژی آزاد شده با فشار و درجه حرارت فوق‌العاده زیاد که به اصطلاح به آن میکروجت می‌گویند به سطوح مجاور و تخریب آنها و در نتیجه ایجاد اثرهای مکانیکی و شیمیایی نظیر قطعه قطعه شدن مواد نرم‌تر نظیر فیلم‌های پروتئینی و ایجاد ناهمواری در سطوح سخت‌تر می‌باشد. فرایند پاک‌سازی از این مکانیسم پیروی می‌کند. هم‌چنین اثر کاویتاسیون در مایعات حاوی ذرات جامد معلق بسته به اندازه

(۱) Forward flushing

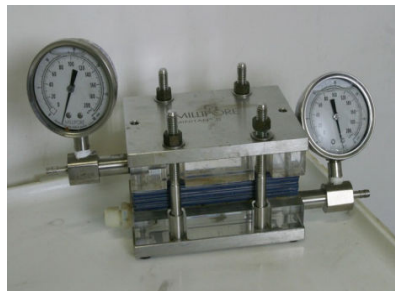
(۲) Back flushing

(۳) Cavitation

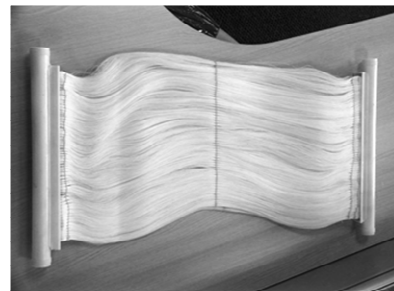
(۴) Hollow fiber membrane



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱- انواع مختلف غشاهای مورد استفاده در آزمایش‌های: (الف) غشای الیاف توخالی از جنس پلی اتیلن، (ب) غشای تخت به همراه مدول قاب و صفحه از جنس استیل و پلی آکریل، (ج) غشای حلزونی با مدول پلی پروپیلن.

به‌طور کامل عاری از ترکیب‌ها و ناخالصی‌ها تهیه و استفاده شدند. برای ایجاد امواج فراصوت از دستگاه فراصوت مدل (Honda, W-115) ساخت ژاپن به نام مولتی‌کلینر^(۸) دارای ۷ مبدل صوتی^(۹) هر کدام دارای قطر ۳ سانتی‌متر که قادر بود در سه فرکانس متفاوت ۲۸ kHz، ۴۵ kHz، ۱۰۰ kHz و توان ۱۰۰W تا ۳۰۰W موج فراصوت قوی تولید نماید. به منظور تعیین زمان و قدرت لازم برای اعمال فراصوت و تعیین اثر ممانعت‌کنندگی از گرفتگی و نیز اثر پاک‌کنندگی آن برای کلیه آزمایش‌ها از سه فرکانس ۲۸، ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز از شدت یا توان ثابت ۳۰۰ وات استفاده شد. به‌طوری که برحسب توان به‌کار رفته در طول فرایند، موج صوتی با شدت $2,73 \text{ W/cm}^2$ در محیط تولید می‌نمود. دستگاه فراصوت به یک حمام یا مخزن استیل با ابعاد $30 \times 30 \times 30$ سانتی‌متر و ظرفیت ۲۵ لیتر و دارای جداره شیشه‌ای متصل بود. برای انجام پژوهش آزمایشگاهی غشای الیاف توخالی پس از ایجاد گرفتگی درون حمام فراصوت حاوی آب مقطر فاقد یون غوطه ور شده و برای غشای تخت از دستگاه اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مینی تان - اس ساخت شرکت میلی‌پور امریکا استفاده شد. دستگاه شامل دو صفحه از جنس آکرلیک هر کدام به قطر $2/3$ سانتی‌متر که توسط دو صفحه فلز استیل ضدزنگ به عنوان محافظ نگه‌داشته می‌شوند و غشا میکروفیلتراسیون در بین دو جداکننده شیاردار از جنس سیلیکون

ساخت شرکت میتسوبیشی ریون ژاپن^(۱) انتخاب شد. هر غشا متشکل از یک دسته الیاف توخالی با ابعاد ۸ سانتی‌متر طول، $0/8$ میلی‌متر قطر خارجی و $0/4$ میلی‌متر قطر داخلی در گروه ۸ رشته‌ای که در مجموع ۵۱۲ رشته ایجاد می‌شود و سطح مؤثر غشا برای انجام آزمایش‌های میکروفیلتراسیون معادل $0/1$ مترمربع بود و مبنای محاسبه سطح غشا برای این نوع مدول $0/1$ مترمربع بود (شکل ۱- الف) [۱۵]. غشاهای تخت^(۲) میکروفیلتراسیون از جنس پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) ساخت شرکت میلی‌پور^(۳) آمریکا دارای سطح مؤثر ۳۰ سانتی‌متر مربع و قطر منافذ $0/2$ میکرون به نام غشای فیلتراسیون دوراپور^(۴) که در بسته‌بندی‌های ده عددی مخصوص دستگاه آزمایشگاهی اولترا و میکروفیلتراسیون مینی تان - اس ساخته شده بود (شکل ۱ - ب). غشای حلزونی^(۵) از جنس پلی‌اتر سولفونات (PES) با ابعاد مدول $5/8$ سانتی‌متر قطر و ۲۳ سانتی‌متر طول ساخت شرکت میلی‌پور امریکا به نام TFF2 و سطح مؤثر غشا $0/23$ سانتی‌متر مربع و جنس مدول پلی‌پروپیلن (PP) بود (شکل ۱ - ج) [۱۶]. برای بررسی جریان خوراک و ایجاد گرفتگی در غشاها از شیر خشک ۱ درصد بدون چربی ساخت کارخانه نستله استفاده شد. همچنین برای بررسی جریان خوراک آب مقطر و به منظور اطمینان از اندازه‌گیری صحیح میزان شار در غشا، آب فراپاک^(۶) توسط دستگاه میلی‌کیو^(۷) ساخت شرکت میلی‌پور امریکا و

(۱) Mitsubishi rayon

(۲) Flat sheet membrane

(۳) Millipore

(۴) Durapore

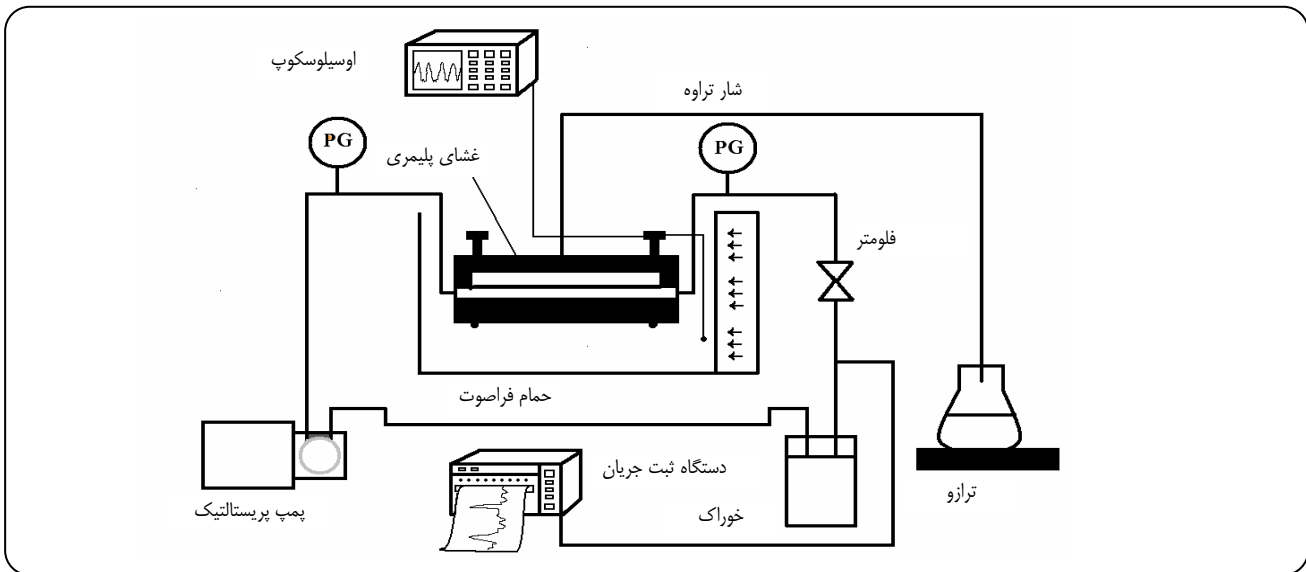
(۵) Spiral wound

(۶) Ultra pure

(۷) Milli-Q

(۸) Multicleaner

(۹) Transducer



شکل ۲- شمای روش فرایند میکروفیلتراسیون.

میلی Q میزان شار با عبور شار و مقاومت هیدرو دینامیکی در برابر شار یا R آنها در حالت نو و کارنکرده اندازه گیری شد سپس توسط شیر چربی گرفته در آنها گرفتگی کامل ایجاد شد به طوری که میزان سرعت شار تراوه به کمتر از ۱ میلی لیتر در دقیقه کاهش یابد و این حالت به عنوان مرجع غشا گرفته^(۱) در نظر گرفته شد و از این غشا به عنوان غشا گرفته استفاده شده و با گذراندن آب میلی Q و شیر چربی گرفته ۱٪ و اعمال فراصوت در فرکانسهای ۲۸، ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز در شرایط یکسان میزان شار و مقاومت هیدرو دینامیکی هریک به طور جداگانه محاسبه شد. همچنین قابلیت تمیزکنندگی هر غشا طی ۳۰ دقیقه اعمال امواج فراصوت بر حسب درصد محاسبه و با یکدیگر مقایسه شدند.

بر سر راه مایع ورودی خوراک و خروجی خوراک، خروجی فشارسنج متصل بود و از اختلاف فشار دو طرف فشار تراوه محاسبه و نیز فشار عبور کرده از غشا^(۲) محاسبه می شد. بسته به نوع فرآیند شار تراوه یا مقدار حجم تراوه عبور کرده بر حسب مترمکعب از واحد سطح غشا بر حسب مترمربع در ثانیه با استفاده از معادله (۱) محاسبه می شود.

$$J = m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \quad \text{یا} \quad \text{Flux} \quad (۱) \text{ شار تراوه}$$

مقاومت هیدرو دینامیکی در مقابل شار^(۳) یا R با استفاده از معادله (۲) محاسبه می شود.

به اندازه ابعاد غشا قرار گرفته و در داخل دو صفحه اکریلیک قرار داده می شوند. صفحه اکریلیک زیرین دارای شیارهای درشت ویژه عبور خوراک و صفحه بالای اکریلیک دارای شیارهای ریز ویژه عبور تراوه بود (شکل ۱- ب) و بالاخره غشای حلزونی نیز پس از اتصال ورودی خوراک و خروجی های پرمیئت و ریونتت درون حمام فراصوت غوطه ور شده و برای اعمال فراصوت در تمام نقاط غشا با سرعت ثابت حول محور مرکزی طولی چرخانده می شد. زمان فرآیند شستشو ۳۰ دقیقه کامل بود و به دلیل تغییرهای شدید در دقیقه های ابتدایی اندازه گیری شار تراوه و مقاومت هیدرو دینامیکی غشا هریک دقیقه در ۵ دقیقه اول و سپس ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه بود. برای اندازه گیری میزان شار تراوه نیز از روش وزنی / حجمی توسط ترازوی O-house مدل Scout SD 2020 با دقت ۰/۰۱ گرم استفاده شد [۱۰].

روش ها

در شکل ۲ نمودار فرایند میکروفیلتراسیون مورد استفاده در پژوهش نشان داده شده است. غشاهای اولترا و میکروفیلتراسیون نیز در داخل حمام فراصوت غوطه ور شده و تحت تأثیر امواج فراصوت در فرکانسهای مختلف قرار داده می شدند. سه مدول و غشاهای مختلف الیاف توخالی، تخت و حلزونی انتخاب و توسط آب مقطر

(۱) Fouled membrane

(۲) Trans membrane pressure = TMP

(۳) Hydrodynamic resistance

گرفته شار تراوه در حداقل مقدار با جریان کند ولی ثابت است که در شکل ۳ نشان داده شده‌اند اما غشاهای تمیز شده توسط فراصوت در هر سه فرکانس مورد آزمایش تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر بازیابی جریان شار در زمان شستشو نشان می‌دهند و به نظر می‌رسد میزان شار تراوه در دقایق اولیه شستشو توسط فراصوت به میزان زیادی نسبت به غشای گرفته افزایش یافته و پس از ۵ دقیقه به جریان به نسبت ثابتی رسیده و تغییرهای کمی دارند. منحنی همبستگی چند جمله‌ای که به خوبی روی نقاط به دست آمده منطبق شده و درصد بالای R^2 در تمام فرکانس‌های مورد آزمایش نشانه درستی نتیجه‌ها به دست آمده است. عدم وجود مدول در این نوع غشا و تأثیر مستقیم انرژی به دست آمده از کاپیتاسیون ایجاد شده در محیط مایع سبب زدودن عوامل گرفتگی در این نوع غشا شده است به طوری که حتی در فرکانس‌های ضعیف ۱۰۰ kHz اثر پاک کنندگی قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود. علت زدودن عوامل گرفتگی برخورد مستقیم انرژی آزاد شده حاصل از ترکیدن حباب‌های کاپیتاسیون و تخریب و متلاشی شدن ذره‌های جامد چسبیده به سطوح و منافذ غشا می‌باشد [۱۴]. لات و کوبایاشی غشاهای بدون مدول الیاف توخالی را در یک فرایند میکروفیلتراسیون تحت تأثیر امواج فراصوت قرار داده و افزایش قابل ملاحظه شار تراوه را در این نوع غشا در حین اعمال فراصوت گزارش نمودند [۱۵]. با این حال با افزایش فرکانس فراصوت قدرت ایجاد کاپیتاسیون و در نتیجه اثر پاک کنندگی آن نیز کاهش می‌یابد و به همین خاطر فرکانس‌های ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز نسبت به ۲۸ کیلوهرتز از قدرت کمتری برخوردار بوده و اثر پاک کنندگی و رفع گرفتگی کمتری دارند. افزایش شار تراوه که نشان دهنده تمیز شدن غشا و باز شدن منافذ است در اثر به کاربردن فراصوت در فرکانس ۲۸ کیلوهرتز به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به دو فرکانس دیگر بالا و نزدیک به غشای نو است. در شکل ۴ مقاومت هیدرودینامیکی غشای الیاف توخالی در شرایط مختلف نشان داده شده است و تأیید کننده نتیجه‌های به دست آمده از بررسی تغییرهای شار تراوه می‌باشد. هم‌چنین منحنی‌های همبستگی چند جمله‌ای منطبق بر نقاط به دست آمده شده و R^2 بالاتر از ۹۰ درصد تمام فرکانس‌های مورد آزمایش نتیجه‌های به میزان قابل ملاحظه‌ای در اعمال فراصوت در فرکانس ۲۸kHz و با تأثیر کمتر به ترتیب در فرکانس‌های ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز مشاهده می‌شود.

$$R = (\Delta P) \cdot \mu^{-1} \times j^{-1} \quad (2)$$

مقاومت هیدرودینامیکی یا R برحسب $1.m^{-1}$ می‌باشد.

اختلاف فشار عرضی جریان عبور کرده از غشا (TMP) با استفاده از معادله (۳) محاسبه می‌شود.

$$TMP = [(P_f + P_r) \cdot 2^{-1}] - P_p \quad (3)$$

فشار خوراک ورودی $P_{feed} \sim P_f$

فشار خوراک خروجی $P_{Retentate} \sim P_r$

فشار تراوه خروجی $P_{Permeate} \sim P_p$

ویسکوزیته تراوه μ

شار تراوه J

دستگاه فلومتر نیز جریان خروجی خوراک را نشان می‌داد و از مقدار جریان خوراک کسر و شار تراوه محاسبه می‌شود.

شار خروجی خوراک - شار ورودی خوراک = شار تراوه

برای محاسبه قابلیت تمیز کنندگی از معادله زیر استفاده می‌شود و قابلیت تمیز کنندگی امواج فراصوت در فرکانس‌های مختلف بر حسب درصد بیان می‌شود [۱۷].

$$E_C = [(R_F - R_C) \cdot (R_C - R_n)^{-1}] \times 100 \quad (4)$$

در اینجا E_C قابلیت تمیز کنندگی برحسب درصد و R_F ، R_C و R_n به ترتیب مقاومت غشای گرفته تمیز شده و مقاومت غشای نو می‌باشند. برای دقت عمل بیشتر مقدار تراوه به روش وزنی حجمی w/v نیز توسط یک ترازو اندازه‌گیری می‌شد. هم‌چنین برای محاسبه فرکانس ایجاد شده توسط دستگاه اولتراسونیک گیرنده فراصوت یا هیدروفون^(۱) در اطراف سیستم میکروفیلتراسیون قرار داده شد که امواج آن توسط دستگاه اوسیلوسکوپ دریافت و نشان داده می‌شد. کلیه داده‌ها در طرح بلوک کامل تصادفی و با استفاده از نرم افزار Sigmatat4 در جدول ANOVA و از سه راه آنالیز^(۲) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و برای رسم گراف‌ها و نمودارهای آماری، محاسبات R^2 و انحراف از معیار از نرم افزار Excel استفاده شد.

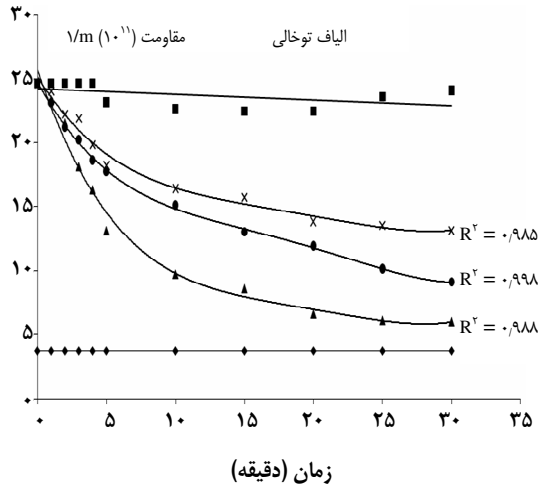
نتیجه‌ها و بحث

غشای الیاف توخالی

میزان شار تراوه آب مقطر در غشای نوثابت و دلیل آن منافذ به طور کامل باز و عاری از گرفتگی و نیز نبود هرگونه عامل گرفتگی در آب مقطر در طول فرایند می‌باشد. اما در غشای

(۱) Hydrophone

(۲) Three ways analysis of variance

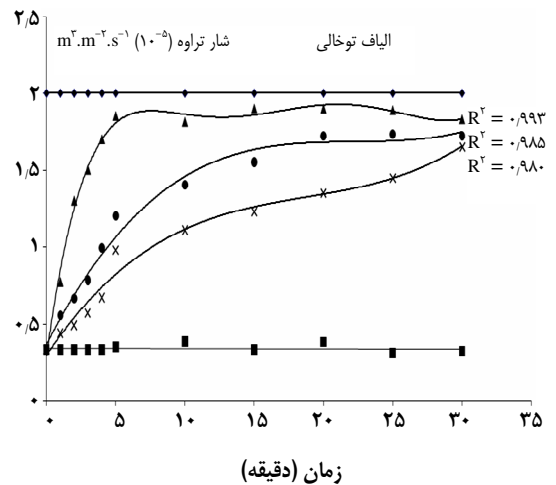


شکل ۴- اثر اعمال فراصوت بر مقاومت هیدرو دینامیکی غشای الیاف توخالی تحت تأثیر اعمال فراصوت: غشای نو \blacklozenge ، فراصوت ۲۸ kHz \blacktriangle ، فراصوت ۴۵ kHz \bullet ، غشای گرفته \blacksquare ، فراصوت ۱۰۰ kHz \times ، غشای گرفته \blacksquare

این نوع غشا نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. میزان مقاومت در غشای نو مربوط به مقاومت ذاتی و اولیه غشا است با مشاهده منحنی‌های ترسیم شده بر نقاط به دست آمده می‌توان بیان نمود که غشای تمیز شده با فراصوت ۲۸ کیلوهرتز دارای مقاومت کمتری نسبت به غشاهای تمیز شده توسط فراصوت ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز و نیز غشای گرفته می‌باشد اما همواره و در طول فرایند دارای مقاومت هیدرو دینامیکی بیشتری نسبت به غشای نو می‌باشند. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است با کاهش قدرت فراصوت از ۲۸ به ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز اثر پاک کنندگی نیز کاهش می‌یابد. چای و همکاران با آزمایش بر روی غشای تخت با مدول فلزی و آکرلیک نیز نتیجه‌های مشابهی به دست آوردند [۱۶].

غشای حلزونی

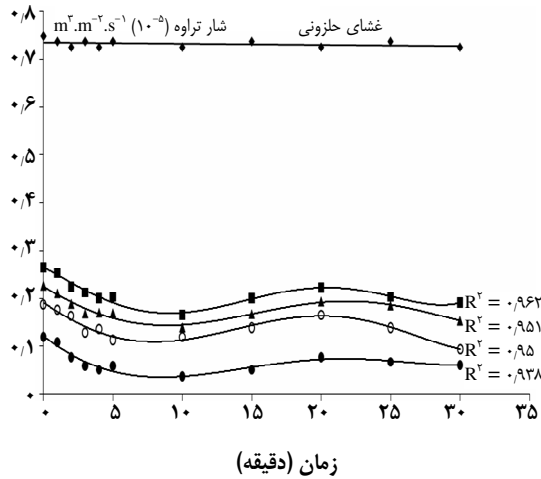
به‌طور طبیعی میزان شار تراوه در غشای نو و گرفته به ترتیب در بیشترین و کمترین مقدار است و در شکل ۷ جریان خطی این دو غشا در طول ۳۰ دقیقه فرایند دیده می‌شود. هرچند به کار بردن فراصوت به ویژه در فرکانس ۲۸ کیلوهرتز سبب افزایش اندکی در میزان شار نسبت به غشای گرفته شده که به دلیل قدرت بالاتر فراصوت در ایجاد کائوبتاسیون است و با کاهش قدرت فراصوت در فرکانس‌های ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز اثر پاک کنندگی نیز کاهش چشمگیری دارد. منحنی همبستگی چند جمله‌ای که به خوبی روی نقاط به دست آمده منطبق شده و درصد بالای R^2 در تمام فرکانس‌های مورد آزمایش



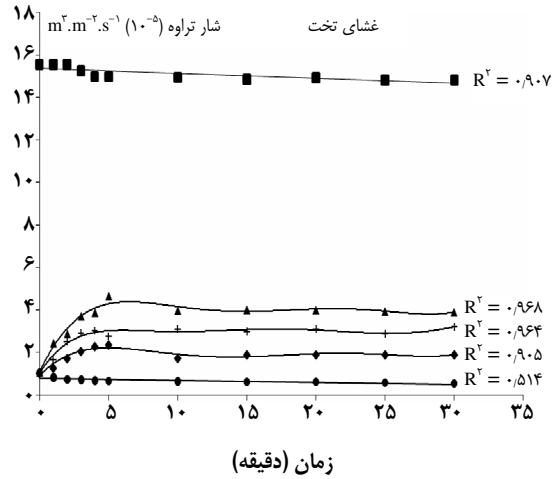
شکل ۳- بازیابی شار تراوه در غشای الیاف توخالی تحت تأثیر اعمال فراصوت: غشای نو \blacklozenge ، فراصوت ۲۸ kHz \blacktriangle ، فراصوت ۴۵ kHz \bullet ، غشای گرفته \blacksquare ، فراصوت ۱۰۰ kHz \times ، غشای گرفته \blacksquare

غشای تخت

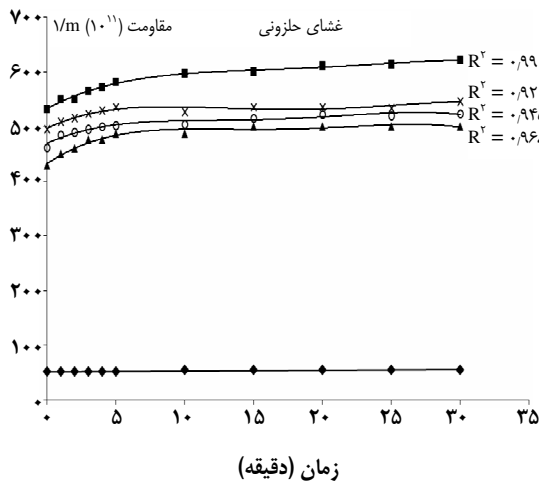
در شکل ۵ میزان شار تراوه برای غشاهای نو، گرفته و تمیز شده با فرکانس‌های مختلف فراصوت مشاهده می‌شود. شار تراوه غشای نو و گرفته به ترتیب در بالاترین و پائین‌ترین مقدار و به تقریب بدون تغییر در طول فرایند نسبت به سایر غشاهای می‌باشد. اما میزان شار تراوه غشاهای در حال تمیز شدن تحت تأثیر فراصوت به ترتیب در فرکانس‌های ۲۸، ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز به تدریج افزایش قابل توجهی نسبت به غشای گرفته نشان می‌دهند. منحنی همبستگی چند جمله‌ای به خوبی روی نقاط به دست آمده ترسیم شده و میزان R^2 در تمام فرکانس‌های مورد آزمایش بالاتر از ۹۰ درصد است که درستی نتیجه‌ها را تأیید می‌کنند. هرچند اختلاف قابل توجهی بین شار تراوه غشای نو با غشاهای تمیز شده وجود دارد به عبارت دیگر اثر پاک کنندگی فراصوت در هیچ یک از فرکانس‌های مورد بررسی نتوانسته‌اند به‌طور کامل سبب رفع گرفتگی در این نوع غشا شوند. علت آن را می‌توان وجود موانع فلزی و آکرلیکی نگهدارنده‌های غشا توجیه نمود. به کاهش فوق‌العاده قدرت فراصوت در مدول‌های قاب و صفحه به صورت پراکنده در مقالات اشاره شده است [۱۵، ۱۲]. کوبایاشی و همکاران میزان عبور امواج را از داخل غشا توسط اوسیلوسکوپ اندازه‌گیری نموده و نشان دادند که قدرت فراصوت پس از عبور از یک مدول قاب و صفحه حاوی دو صفحه فلزی و آکرلیکی به یک دهم کاهش می‌یابد [۱۶]. مقاومت هیدرو دینامیکی



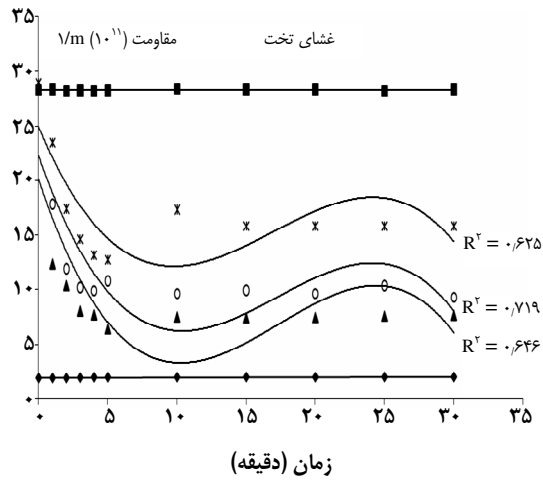
شکل ۷- میزان شار تراوه غشاهای حلزونی تحت تأثیر اعمال فراصوت : غشای نو، فراصوت ۲۸ kHz، فراصوت ۴۵ kHz، غشای گرفته ●، ۱۰۰ kHz ○، ۴۵ kHz ▲، ۴۵ kHz +



شکل ۸- میزان شار تراوه غشاهای تخت تحت تأثیر اعمال فراصوت: غشای نو، فراصوت ۲۸ kHz، فراصوت ۴۵ kHz، غشای گرفته ●، ۱۰۰ kHz ◆، ۴۵ kHz ▲، ۴۵ kHz +



شکل ۹- میزان مقاومت هیدرودینامیکی غشاهای حلزونی تحت تأثیر اعمال فراصوت: غشای نو، فراصوت ۲۸ kHz، فراصوت ۴۵ kHz، غشای گرفته ●، ۱۰۰ kHz ×، ۴۵ kHz ▲، ۴۵ kHz +



شکل ۱۰- میزان مقاومت هیدرودینامیکی غشاهای تخت تحت تأثیر اعمال فراصوت: غشای نو، فراصوت ۲۸ kHz، فراصوت ۴۵ kHz، غشای گرفته ●، ۱۰۰ kHz ×، ۴۵ kHz ▲، ۴۵ kHz +

قابلیت تمیز کنندگی

میزان پاک‌کنندگی امواج فراصوت برای غشاهای گوناگون، متفاوت بوده و به عواملی نظیر ساختار مدول غشا، قدرت و مدت اعمال فراصوت و میزان دسترسی امواج به سطوح و منافذ غشا بستگی دارد. بنابراین قابلیت پاک‌کنندگی برای هر غشا و مدول آن در فرکانس‌های مختلف و در زمان بیشینه ۳۰ دقیقه محاسبه شده و به‌عنوان قابلیت تمیز کنندگی بر حسب درصد در جدول ۱ ارائه شده‌اند. غشای گرفته لیاف توخالی در فرکانس ۲۸ کیلوهرتز به میزان ۹۵ درصد

نشانه درستی نتیجه‌های به دست آمده است. در هر حال می‌توان گفت که اعمال فراصوت در فرکانس‌های مورد بررسی قدرت تمیز کنندگی قابل توجهی در این نوع غشا ندارد. موانع کاران و همکاران نیز با آزمایش بر روی غشاهای حلزونی دارای مدول نشان دادند که امواج فراصوت قادر به رفع گرفتگی در این نوع مدول و غشاهای آن‌ها نیستند [۱۷]. در شکل ۸ اندازه‌گیری مقاومت هیدرودینامیکی غشاهای نیز در طول فرایند نشان داده شده که تأثیر نپذیرفتن عامل‌های گرفتگی نسبت به فراصوت را در این نوع تأیید می‌کند.

جدول ۱- قابلیت تمیزکنندگی امواج فراصوت با فرکانس های متفاوت در سه غشاو مدول مختلف الیاف توخالی، تخت و حلزونی.

زمان (دقیقه)	غشای الیاف توخالی بدون مدول			غشای تخت با مدول فلزی و آکریلیک			غشای حلزونی با مدول پلی اتیلن		
	۲۸ kHz	۴۵ kHz	۱۰۰ kHz	۲۸ kHz	۴۵ kHz	۱۰۰ kHz	۲۸ kHz	۴۵ kHz	۱۰۰ kHz
۱	۹۳,۴۷۲۵۸	۸۸,۱۶۲۱۲	۸۵,۷۷۳۲۴	۵۴,۸۷۷۷	۵۰,۳۱۱۷۵	۳۹,۶۴۵۰۸	۱۸,۰۸۰۴۸	۱۲,۰۵۲۳۱	۶,۳۳۲۹۹۸
۲	۹۴,۱۸۴۴۷	۸۹,۵۶۹۵۲	۸۶,۴۲۹۴۱	۶۸,۳۶۹۳	۵۱,۹۴۲۴۵	۳۹,۷۱۲۲۳	۱۸,۱۷۲۴۳	۱۲,۱۴۸۲۹	۶,۸۱۷۳۶۴
۳	۹۴,۳۲۹۴۲	۸۹,۵۵۵۹۴	۸۶,۸۴۰۴۱	۷۴,۰۸۶۳۳	۵۴,۱۹۶۶۴	۳۹,۸۰۸۱۵	۱۸,۳۴۹۰۶	۱۳,۶۴۵۳۳	۸,۱۸۷۱۹۸
۴	۹۴,۴۲۲۳۰	۸۹,۵۹۲۷۷	۸۶,۱۸۳۳	۷۸,۶۱۶۳۱	۵۸,۰۸۱۵۳	۴۳,۴۰۵۲۸	۱۸,۴۶۱۶۸	۱۳,۸۴۶۲۶	۸,۲۶۹۲۹۴
۵	۹۴,۵۲۱۸۸	۸۹,۸۱۹۵	۸۶,۵۸۰۹۹	۷۸,۷۸۱۷۷	۶۱,۷۲۶۶۲	۴۴,۶۰۴۳۲	۱۸,۷۶۹۵۱	۱۴,۹۳۳۹۵	۸,۵۶۰۷۴۵
۱۰	۹۴,۵۶۹۷۲	۸۹,۸۱۹۷۵	۸۶,۷۱۹۳۳	۷۸,۱۸۷۰۵	۶۹,۰۶۴۷۵	۴۵,۱۴۳۸۸	۲۰,۳۰۴۷۶	۱۶,۱۶۶۷۵	۱۱,۰۴۷۴۷
۱۵	۹۴,۶۰۶۲۴	۸۹,۹۴۲۵۸	۸۷,۷۴۴۱	۷۹,۹۲	۷۰,۳۱۱۷۵	۴۵,۲۴۷	۲۰,۳۵۷۲	۱۶,۶۰۳۶۳	۱۱,۸۰۱۱۲
۲۰	۹۴,۶۶۳۵۲	۸۹,۹۴۶۱	۸۷,۸۵۲۰۶	۸۷,۳۱۶۵۵	۷۲,۷۵۷۷۹	۴۵,۹۷۳۶۲	۲۰,۳۷۳۱۹	۱۷,۰۱۴۵۴	۱۳,۱۴۶۸۶
۲۵	۹۴,۷۶۶۵	۸۹,۹۶۷۵۲	۸۷,۴۱۴۲۲	۹۱,۳۱۶۵۵	۷۲,۵۱۰۷۹	۴۶,۱۸۲۰۱	۲۰,۴۰۲۸۷	۱۷,۱۲۳۴۲	۱۳,۱۵۲۱۶
۳۰	۹۴,۷۶۸۴۵	۸۹,۹۶۹۴۴	۸۷,۵۲۷۲۲	۹۲,۴۵۵۶۴	۷۲,۷۵۷۷۹	۴۶,۲۳۵۰۱	۲۱,۲۸۷۷۳	۱۷,۲۲۲۲۹	۱۳,۲۵۶۸۶

غشا توسط فراصوت در بهترین شرایط در فرکانس ۲۸ کیلوهرتز پس از ۵ دقیقه ۱۹ درصد و پس از ۳۰ دقیقه به میزان ۲۲ درصد است در فرکانس های ضعیف تر یعنی ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز قابلیت تمیز کنندگی بسیار ناچیز و پس از ۳۰ دقیقه به ترتیب ۱۸ و ۱۳ درصد است. این مقادیر در مقایسه با دو غشای دیگر ناچیز و می توان گفت که فراصوت برای این نوع غشا از قدرت تمیز کنندگی کافی برخوردار نیست و علت آن ساختار پیچیده غشا و عدم ایجاد شرایط لازم برای تشکیل کویتاسیون و اثرهای ناشی از آن در اطراف لایه های درونی غشا می باشد و حصول مقادیرهای ناچیز تمیز کنندگی مربوط به تمیز شدن لایه خارجی غشای حلزونی می باشد.

نتیجه گیری

غشاهای فیبر توخالی

به طور کلی به کارگیری فراصوت در فرکانس های پایین به منظور جلوگیری از گرفتگی در حین فرایندهای میکروفیلتراسیون برای غشاهای فیبر توخالی فاقد مدول بسیار مناسب هستند و به دلیل نداشتن مدول اطراف غشا و قرار گرفتن در مخزن خوراک و علاوه بر آن نفوذ شار فیلتراسیون در سطح به کانال داخلی و برای فرایندهایی که غلظت خوراک زیاد نباشند می توانند کارایی مناسبی داشته باشند چای و کوبایاشی نیز نتیجه های مشابهی بر روی

در ۵ دقیقه اول تمیز شده و شار تراوه بازیابی شده است. این میزان برای فرکانس های ۴۵ و ۱۰۰ کیلوهرتز در این غشا به ترتیب ۹۰ و ۸۷ درصد است. قابلیت تمیز کنندگی با ادامه جریان شستشو تا ۳۰ دقیقه افزایش قابل ملاحظه ای مشاهده نمی شود. کاهش زمان شستشو نقش مهمی در افزایش بهره وری و راندمان در فرایندهای صنعتی دارد لذا ادامه فرایند شستشو برای این نوع غشای فاقد مدول بی فایده و غیر اقتصادی است.

نتیجه های به دست آمده از قابلیت تمیز کنندگی فراصوت در غشاهای صاف در جدول ۱ نشان داده شده است و به طوری که دیده می شود این غشا توسط فراصوت ۲۸ کیلوهرتز پس از ۵ دقیقه ۸۵ درصد تمیز شده است و پس از ۳۰ دقیقه به ۹۲ درصد افزایش می یابد. در فرکانس ۴۵ کیلوهرتز پس از ۵ دقیقه عملیات شستشو ۶۲ درصد و پس از ۳۰ دقیقه به ۷۳ درصد افزایش می یابد و بالاخره کمترین اثر تمیز کنندگی در فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز مشاهده می شود که پس از ۵ دقیقه شستشو ۴۵ درصد و پس از ۳۰ دقیقه به ۴۷ درصد می رسد. ادامه فرایند شستشو برای این نوع غشا تا ۳۰ دقیقه در فرکانس های ۲۸ و ۴۵ کیلوهرتز می تواند به میزان چشمگیری مؤثر باشد.

قابلیت تمیز کنندگی فراصوت در فرکانس های مختلف برای غشاهای حلزونی در جدول ۱ مشاهده می شود. میزان تمیز شدن

غشاهای حلزونی

در مورد غشاهای حلزونی بایستی گفت که امواج فراصوت تأثیر چندانی بر افزایش شار و کاهش مقاومت نداشته است. لی و همکاران و موتاکماران و همکاران نیز در پژوهش‌های مشابه و جداگانه‌ای بر روی غشاهای حلزونی پیچیدگی ساختار مدول غشا و لایه‌های مختلف آن را مهم‌ترین عامل ممانعت از تأثیر امواج بر لایه‌های درونی فراصوت می‌دانند [۱۷، ۶] و به نظر می‌رسد عدم تأثیر فراصوت به دلیل وضعیت خاص مدول غشا و تراکم لایه‌های نگه‌دارنده و ضمامم غشا در مدول است که مانع عبور امواج و تأثیر کاونتاسیون ایجاد شده می‌باشد هر چند سازوکار آن به درستی مشخص نیست و پژوهش بیشتری لازم است.

به طور کلی استفاده از فناوری فراصوت در رفع گرفتگی غشاهای پلیمری یکی از روش‌های امید بخش در دهه اخیر بوده است اما همانطور که ملاحظه می‌شود مشکلاتی مانند ساختار مدول غشاها و طراحی سیستم های نصب فراصوت روی مدول غشا و بالاخره توجیه اقتصادی استفاده از این روش وجود دارد. در این بین استفاده از فراصوت در غشاهای الیاف توخالی فاقد مدول به طور کامل عملی و کاربردی به نظر می‌رسد و غشا به طور مستقیم در معرض اثرهای ناشی از اعمال فراصوت قرار می‌گیرد. در حالی که در مدول‌های قاب و صفحه وجود نگه‌دارنده‌های فلزی و اکریلیکی و نیز ساختار پیچیده و متراکم در غشاهای حلزونی سبب بی‌اثر شدن امواج فراصوت در رفع گرفتگی غشا می‌شوند برای غشاهای تخت طراحی سیستمی لازم است که حداقل مانع را برای رسیدن انرژی صوتی به سطح غشا ایجاد نماید و برای غشاهای حلزونی نیز پژوهش‌های بیشتری نیاز است تا با تغییر شکل مدول و یا اعمال فراصوت بتواند از گرفتگی در حین فرایند اولترافیلتراسیون جلوگیری نموده و یا سبب زدودن عوامل گرفتگی از سطوح و منافذ غشا در عملیات شستشو شوند. هم چنین این گونه غشاها در مقابل امواج فراصوت و پدیده کاونتاسیون مقاومت خوبی دارند و هیچگونه آسیبی نمی‌بینند. به‌رحال برای اطمینان بیشتر و به‌کارگیری این روش در صنعت پیشنهاد می‌شود که بر روی انواع دیگر جنس غشا غیر از پلی اتیلن (الیاف توخالی) پلی وینیلیدین فلوراید (غشای تخت) و پلی اتروسولفونات (غشای حلزونی) پژوهش‌های بیشتری صورت گیرد. همچنین طراحی و جنس مدول غشا، نصب و تحت تأثیر قرار دادن خوراک توسط امواج فراصوت در شرایط مختلف نیز بررسی و مورد مطالعه قرار گیرد. از سوی دیگر امواج فراصوت تحت تأثیر نوع خوراک قرار می‌گیرند و در غلظت‌ها و ویسکوزیته مختلف خوراک رفتار متفاوتی نشان می‌دهند که نیازمند پژوهش‌های بیشتری است.

غشاهای فیبرتوخالی نیز به‌دست آوردند [۱۴]. همچنین وقتی غشاهای فیبر توخالی تحت تأثیر امواج فراصوت قرار گیرند به دلیل اعمال این امواج به‌طور مستقیم در خوراک به‌طور کامل و به سرعت تمیز می‌شوند. به عبارت دیگر می‌توان گفت فراصوت برای این گونه غشاها وسیله بسیار مناسبی برای شستشو و تمیز کردن می‌باشند و اعمال امواج فراصوت چه در زمان فرایند و چه پس از انجام فرایند میکروفیلتراسیون و در مرحله شستشوی غشا می‌تواند به‌سرعت سبب تمیز کردن غشا شود [۱۶]. این اثر حتی با فرکانس‌های بالاتر یعنی امواج با قدرت پایین‌تر به‌ویژه هنگام فرایند فیلتراسیون آب در تصفیه آب آشامیدنی و یا مایعات با ویسکوزیته و غلظت پایین‌تر بسیار مشهود است و به‌طور کلی می‌توان گفت استفاده از امواج فراصوت برای رفع فولینگ یا گرفتگی از کارآیی بسیار بالایی برخوردار است. بررسی‌های به عمل آمده از اثر امواج فراصوت در زدودن آلاینده‌هایی که سبب گرفتگی غشاهای فیبرتوخالی می‌شود. لی و همکاران در تشریح این اثر چنین بیان می‌کنند که کاونتاسیون ناشی از امواج فراصوت در محیط برای تمیز کردن غشا از قدرت کافی برخوردار بوده و نیازمند اعمال طولانی مدت فراصوت و یا استفاده از امواج قوی‌تر نمی‌باشد [۶].

غشاهای صاف

غشاهای صاف که در صنایع گوناگون به‌ویژه برای تصفیه آب آشامیدنی، مواد دارویی و بیوتکنولوژی برای جداسازی ترکیب‌های محلول و نامحلول موجود در مواد کاربرد وسیعی دارند نسبت به غشاهای فیبرتوخالی و حلزونی بیشتر دچار گرفتگی می‌شوند اما از آنجا که شرایط به‌کارگیری نوع غشاها بسیار ساده و هزینه استفاده از آنها بسیار کمتر از دو غشای دیگر است، کاربرد آن بیشتر شده است [۱]. این غشاها درون مدول‌های فلزی و گاهی پلیمری قرار دارند که به کار بردن امواج فراصوت به‌واسطه وجود مانع‌های مدول اثر کمتری دارد. هرچند با طراحی مناسب می‌توان اثر این امواج را بیشتر نمود. امواج فراصوت قوی در مقیاس ۲۸ کیلوهرتز به‌خوبی دارای قابلیت تمیز کنندگی و عبور شار و همچنین کاهش مقاومت غشا در برابر شار می‌باشند و سرانجام اینکه استفاده از امواج فراصوت می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های امیدبخش در رفع مشکل اینگونه غشاها یعنی گرفتگی و مقاومت در برابر شار مورد استفاده قرار گیرد در تحقیقات موتاکوماران و همکاران نیز بر اثرات پاک کنندگی امواج فراصوت در فرکانس‌های پایین تأکید شده است [۱۷].

تشکر و قدردانی

ناگائوکا ژاپن، معاونت ها و مدیران محترم مالی اداری و آموزشی و کلیه عزیزانی که به نحوی در انجام این پروژه یاری نموده‌اند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

نویسندگان از رئیس و معاون محترم پژوهشی دانشگاه فردوسی مشهد، رئیس محترم پارک علم و فناوری و پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، معاون محترم پژوهشی و مدیر محترم گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه فردوسی مشهد، مدیر گروه شیمی و تحقیقات سنتزی، دانشجویان دکتری و همکاران ایشان در دانشگاه

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶، ۵، ۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹، ۳، ۳۱

مراجع

- [1] Baker R.W., In "Membrane Technology and Applications". Membrane Technology Research. 2ndEd. 545 pp, John Wiley & Sons, Ltd. Inc. (2004).
- [2] Ang W.S., Lee S. Elimelech, M., Chemical and Physical Aspects of Cleaning of Organic-Fouled Reverse Osmosis Membranes, *J.Memb.Sci.*, **272**, p. 198 (2006).
- [3] Bowen W.R., Sabuni H.A.M., Electroosmotic Membrane Backwashing, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, p. 36 (1994).
- [4] Huotari H.M., Tragardh G.I., Huisman, Cross Flow Membrane Filtration Enhanced by an External DC Electric Field: A Review, *Eng. Res. Des.*, **77**, p. 461 (1999).
- [5] Lee S.-M., Jung J.Y., Chung Y.C., Novel Method for Enhancing Permeate Flux of Submerged Membrane Systems in Two-Phase Anaerobic Reactor, *Water Res.*, **35**, p. 471 (2001).
- [6] Johnsona G., Culkin B., Monroea M., Kinetics of Mineral Scale Membrane Fouling "A Comparison of Conventional Cross flow Membranes and V. and SEP, a Vibratory Membrane System", Technical Article. New Logic Research, Incorporated, 67th (1295).
- [7] Street Emeryville, CA 94608 Mason T.J., Lorimer J.P., In "Sonochemistry": Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, pp. 1-17(1988)
- [8] Raso, J. Manas, P., Pagan, R. Sala, F. Influence of Different Factors on the Output Power Transferred into Medium by Ultrasound, *Ultrason.Sonochem.*, **5** (1), p. 57 (1999).
- [9] Kost J., Langer R., Ultrasound Enhancement of Membrane Permeability, US patent 4780 212., Matsumoto Y., Miwa T., Nakao S., Kimura S., *J. Chem.Eng. Jpn.*, **29**, p. 561 (1996).
- [10] Chai X., Kabayash T., Fujii N., Ultrasound Effect on Cross-Flow Filtration of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, *J. Membrane Sci.*, **148**, p. 129 (1998).
- [11] Kobayashi T., Chai X., Fujii N., Ultrasound Enhanced Cross-Flow Membrane Filtrat, *Sep. and Pur. Tech.*, **17**, p. 31 (1999).
- [12] Kobayashi T., Kobayashi T., Hosaka Y., Fujii N., Water Treatments: Influence of Sonic Frequency on Filtration Treatments, *Ultrasonics*, **41**, p. 185 (2003).
- [13] Latt K.K.T. Kobayashi, Kobayashi T., Ultrasound-Membrane Hybrid Processes for Enhancement of Filtration Properties Ultrasonics, *Transactions of the Mat. Res. Soc. Japan*, **29**, p. 3303 (2004).

- [14] Chai X., Kobayashi T., Fujii N., Ultrasound Effect on Cross-Flow Filtration of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, *Sep. Purif. Tech.*, **15**, p. 139 (1999).
- [15] Muthukumar S., Kentish S., Lalchandani S., Ashokkumar M., Mawson, Stevens R.G.W., Grieser F., The Optimisation of Ultrasonic Cleaning Procedures for Dairy Fouled Ultrafiltration Membranes, *Ultrasonics, Sonochemistry*, **12**, p. 29 (2005).