

کاربرد غشای پلیمری در نمک زدایی از آب

سمانه خدای، شهرام مهدی پور عطایی*، سامال بابان زاده

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

چکیده: فرایندهای غشایی از مرسوم‌ترین روش‌ها برای شیرین‌سازی آب و حذف نمک‌ها از آب‌های شور به شمار می‌آیند و با توجه به برآورد هزینه و مصرف انرژی، فرایندهای مناسبی هستند که کاربرد عملی گسترده‌ای دارند. طراحی غشاها به شکل‌ها و اندازه‌های گوناگون، انجام فرایند جداسازی در دمای محیط، کم‌ترین مصرف مواد شیمیایی مانند حلال‌ها و سایر افزودنی‌ها از برتری‌های فناوری غشایی نسبت به فرایندهای معمول و کلاسیک جداسازی می‌باشند. فرایندهای غشایی متفاوتی برای شیرین‌سازی آب استفاده می‌شود که شامل فرایندهای غشایی اسمز معکوس، الکترودیالیز، میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون می‌باشند که البته اهمیت دو روش اسمز معکوس و الکترودیالیز از سایر روش‌ها بیش‌تر است. غشاها به کار رفته در صنعت شیرین‌سازی آب به‌طور عمده از انواع پلیمرها هستند و پلیمرها با توجه به تنوع ساختاری و ویژگی‌ها از جایگاه ویژه‌ای در این بین برخوردارند به‌طوری‌که دامنه کاربرد آن‌ها در فرایندهای غشایی در حال افزایش است. از مناسب‌ترین و کارآمدترین غشاهای پلیمری قابل کاربرد در کشور می‌توان به سلولزاستات، غشاهای کامپوزیتی پلی‌آمید، پلی‌سولفون، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌کربنات، پلی‌تترافلورو اتیلن، پلی‌وینیلیدین فلوراید و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان اشاره کرد. روش‌های مهم بهبود کارایی غشاهای پلیمری برای نمک‌زدایی از آب شامل موردهای بسیاری است که تهیه کولپلیمرها و همچنین آمیزه‌های پلیمری، انجام اصلاحات شیمیایی بر روی ساختار پلیمرها و یا عامل دار کردن شیمیایی آن‌ها، تهیه کامپوزیت‌ها، و انجام اصلاحات فیزیکی و یا شیمیایی در سطح برخی پلیمرها از اولویت بالاتری برخوردارند که باید به بروز تلفیقی از ویژگی‌های دلخواه مکانیکی، آب‌دوستی، شیمیایی، گرمایی و مقاومت هیدرولیزی در پلیمر منجر شود و در همان حال پلیمر مربوطه از شار و طرد نمک چشمگیری نیز برخوردار باشد. در این مقاله، فرایندهای غشایی و پلیمرهای گوناگون مورد استفاده در این صنعت معرفی خواهند شد.

واژه‌های کلیدی: حذف نمک، اسمز معکوس، الکترولیز، پلی‌اتر سولفون، سلولزاستات.

KEYWORDS: Desalination, Reverse osmosis, Electrolysis, Poly (ether sulfone), Cellulose acetate

مقدمه

از ۱۴۰۰ مترمکعب محدود می‌شود و این به معنی ورود به بحران کم‌آبی است. طبق آمارهای رسمی، ایران نیز در آستانه بحران آب به سر می‌برد و طی چند سال آینده، تأمین آب قابل نوشیدن به یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های کشور در بسیاری از منطقه‌ها تبدیل خواهد شد.

آب شیرین یکی از منابع‌های در حال نابودی در جهان می‌باشد. با وجود این که نزدیک به ۷۰ درصد از سطح زمین را آب فراگرفته است، ولی کمتر از ۳ درصد از آن آب شیرین می‌باشد. طبق پیش‌بینی‌های جهانی در سال ۱۴۰۰ شمسی سرانه مصرف آب برای هر فرد به کم‌تر

*E-mail: s.mehdipour@ippi.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

فرایندهای غشایی

الکترودیالیز

فرایند الکترولیز به صورت تجاری از اوایل دهه ۶۰ یعنی حدود ۱۰ سال پیش از اسمز معکوس به بازار عرضه شد [۲۶، ۲۵]. طراحی و ساخت سامانه الکترولیز راه مؤثری برای کاهش هزینه در فرایند نمک زدایی آب‌های کم‌نمک را موجب شد و در این زمینه موفقیت فراوانی به دست آورد [۲۷]. در یک سامانه الکترودیالیز، غشاهای آنیونی و کاتیونی به شکل آرایش چند سلولی درمی‌آیند و به صورت مدول صفحه و چارچوب که در هر یک از این توده‌ها بیش از ۱۰۰ جفت سلول وجود دارد، ساخته می‌شوند. غشاهای تبادل کاتیونی و آنیونی به صورت یک الگوی تناوبی بین آند و کاتد آرایش می‌یابند. هر مجموعه از غشاهای آنیونی و کاتیونی یک جفت سلول را تشکیل می‌دهند. درحالی که یک پتانسیل الکتریکی در عرض الکترودها اعمال می‌شود، محلول نمکی در میان سلول‌ها پمپ می‌شود. کاتیون‌های دارای بار الکتریکی مثبت در محلول به سمت کاتد مهاجرت و آنیون‌های دارای بار الکتریکی منفی به طرف آند حرکت می‌کنند. کاتیون‌ها به آسانی از میان غشای تبادل کاتیونی که دارای بار الکتریکی منفی است عبور می‌کنند، ولی توسط غشای تبادل آنیونی که دارای بار الکتریکی مثبت است بازدار می‌شوند. به طور همانند، آنیون‌ها از میان غشای تبادل آنیونی عبور می‌کنند ولی توسط غشای تبادل کاتیونی بازدار می‌شوند. نتیجه کلی این فرایند این است که یکی از سلول‌های مزدوج، خالی از یون می‌شود درحالی که سلول مجاور غنی از یون شده است. این فرایند به طور گسترده‌ای به منظور حذف یون‌های محلول از آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. شمایی از یک سامانه الکترودیالیز در شکل ۱ آورده شده است [۲۸-۲۹].

کاربردهای الکترودیالیز

شیرین‌سازی آب‌های شور، عمده‌ترین کاربرد الکترودیالیز به حساب می‌آید. روش الکترودیالیز به طور معمول در بازه‌ی غلظتی ۵۰۰-۲۰۰۰ ppm فرایندی کم‌هزینه است. کاربرد عمده‌ی دیگر الکترودیالیز تهیه‌ی نمک طعام به روش تغلیظ آب دریا است. از دیگر کاربردهای الکترودیالیز نیز می‌توان به حذف سختی آب، شیرین‌سازی آب‌پنیر در صنایع غذایی، حذف سیتریک اسید از آب‌میوه‌ها، اصلاح پساب به‌ویژه احیای اسیدهای دور ریز و حذف فلزات سنگین اشاره نمود. این کاربردها بر اساس توانایی غشاهای الکترودیالیز برای جداسازی الکترولیت‌ها از غیر الکترولیت‌ها و جداسازی یون‌های چند ظرفیتی از تک‌ظرفیتی نباشد [۳۱-۳۴].

بنابراین یکی از گزینه‌های مطرح برای مقابله با بحران کم‌آبی، توسعه روش‌های جدید برای تولید آب شیرین از آب دریاها و نمک‌زدایی از آن‌ها است. از این رو پژوهشگران همواره به دنبال راه‌های روش‌های نوین و بهینه‌ی شیرین‌سازی آب بوده‌اند. فناوری‌های گوناگونی برای شیرین‌سازی آب استفاده می‌شود که در این بین فرایندهای غشایی از روش‌های پیشرفته و نوینی به شمار می‌آیند که از جایگاه و کاربرد گسترده‌ای در صنایع گوناگون برخوردارند.

فرایندهای شیرین‌سازی آب به‌طور عمده به دودسته‌ی فرایندهای غشایی و فرایندهای تقطیری تقسیم می‌شوند [۱-۴]. فرایندهای تقطیری شامل سه روش تقطیر چندمرحله‌ای^۱، تقطیر ناگهانی چندمرحله‌ای^۲ و بخار تراکمی^۳ [۵-۱۰] می‌باشد که در این فرایندها تغییر فاز به صورت تبخیر و تراکم با مصرف انرژی گرمایی بالا، صورت می‌گیرد درحالی که در فرایندهای غشایی جداسازی توسط یک غشای نیمه‌تراوا بدون تغییر فاز با صرف انرژی کم‌تر انجام می‌گیرد به این دلیل فرایندهای غشایی نسبت به فرایندهای تقطیری به صرفه هستند [۱۱-۱۵]. به عنوان نمونه در یک فرایند تقطیر گرمایی برای تولید 1 m^3 آب نیاز به ۲۵-۱۵ کلوهرستوات است در صورتی که در فرایند غشایی اسمز معکوس $5/5-1/2\text{ kwh/m}^3$ انرژی نیاز است [۱۶، ۱۷]. بنابراین در انتخاب یک روش جداسازی مناسب، عامل‌هایی مانند هزینه‌ها و انرژی مصرفی با در نظر گرفتن مسائل زیست‌محیطی بایستی مورد ارزیابی کامل قرار گیرد. در این راستا انواع غشاهای دو صورت زیستی و سنتزی (شامل غشاهای پلیمری [۱۸، ۱۹]، سرامیکی و فلز [۲۰]) برای فرایند جداسازی توسعه یافته‌اند [۲۱-۲۵]. در این مقاله به تشریح فرایندهای غشایی برای کاربرد نمک‌زدایی از آب‌شور که رایج‌ترین آن‌ها فرایندهای غشایی اسمز معکوس^۴ (RO) [۱۲-۱۴] و الکترودیالیز^۵ (ED) [۱۵] می‌باشد و پلیمرهای استفاده‌شده در این صنعت و مقایسه آن‌ها با یکدیگر با تکیه بر فرایند اسمز معکوس پرداخته خواهد شد. با توجه به تجربیات کسب‌شده در زمینه‌ی سنتز و تهیه پلی اتر سولفون‌ها و پلی اتر کتون‌ها و بررسی عملکرد مناسب این پلیمرها در فرایندهای غشایی، به نظر می‌رسد که جایگاه و دامنه کاربرد این پلیمرها در آینده گسترش یابد و بر اهمیت آن‌ها افزوده شود. علاوه بر این به شرح مختصری در مورد سایر فرایندهای غشایی که کاربرد کمتری دارند مانند میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون نیز پرداخته شده است.

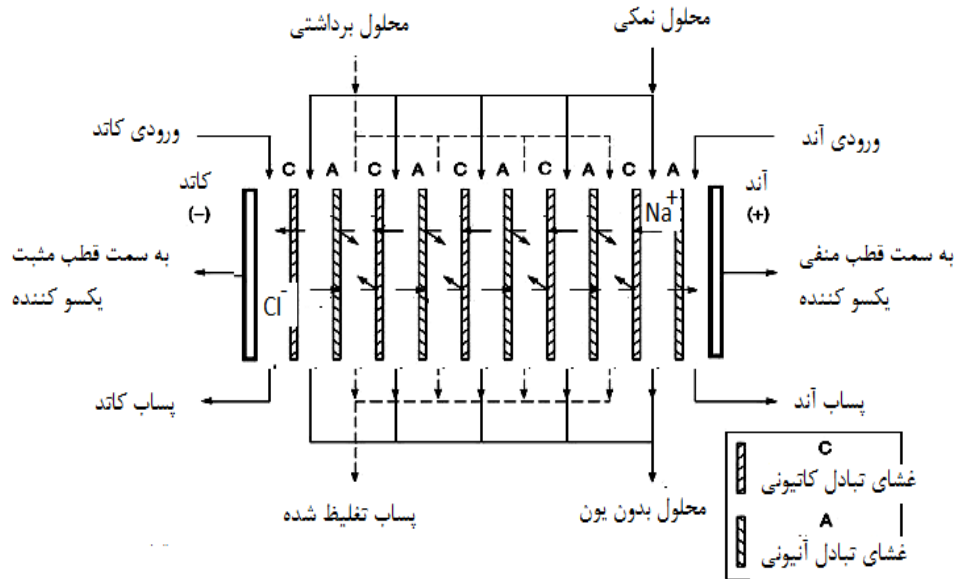
(۱) Multi Effect Distillation

(۲) Vapor Compression

(۳) ElectroDialysis

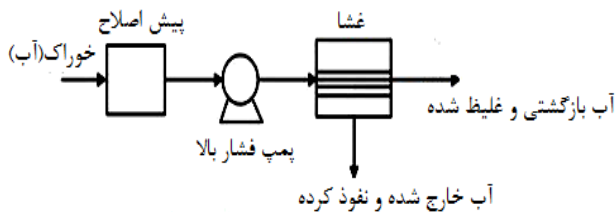
(۲) Multi Stage Flash Distillation

(۴) Reverse osmosis



شکل ۱ شمایی از یک توده‌ی الکترودیالیز صفحه و چارچوب (غشاهای کاتیونی و آنیونی به صورت متناوب در یک توده با بیش از ۱۰۰ جفت سلول آرایش یافته‌اند) [۳۰]

اسمز معکوس



شکل ۲ شیرین‌سازی به روش اسمز معکوس [۴۱]

اولیه در این زمینه شیرین‌سازی آب دریا بود (که دارای به تقریب ۳/۵٪ نمک است). به تازگی، غشاهایی به منظور شیرین‌سازی آب ورودی با غلظت نمک در بازه‌ی ۰/۱-۰/۵ درصد وزنی تولید شده‌اند. برای چنین کاربردهایی، غشاها اغلب در فشارهایی در محدوده‌ی ۱۰-۳۰ بار با طرد نمک در حد ۹۹٪ مورد استفاده قرار می‌گیرند. بسیاری از تولیدکنندگان غشا، ویژگی‌های مواد اولیه‌ی تهیه‌ی غشا را طوری اصلاح می‌کنند تا بتوانند غشاهایی با کاربردهای گوناگون تهیه کنند تا همواره، توازن چشمگیری میان شار و طرد نمک برقرار باشد [۴۲-۴۵].

کاربردهای اسمز معکوس

از کاربردهای اسمز معکوس می‌توان به تصفیه دور ریزهای صنعتی برای حذف فلزات سنگین و مواد زیست تخریب ناپذیر، آبیگری مواد غذایی خاص مانند قهوه، سوپ، چایی، شیر، آب‌پرقال، و آب گوجه‌فرنگی،

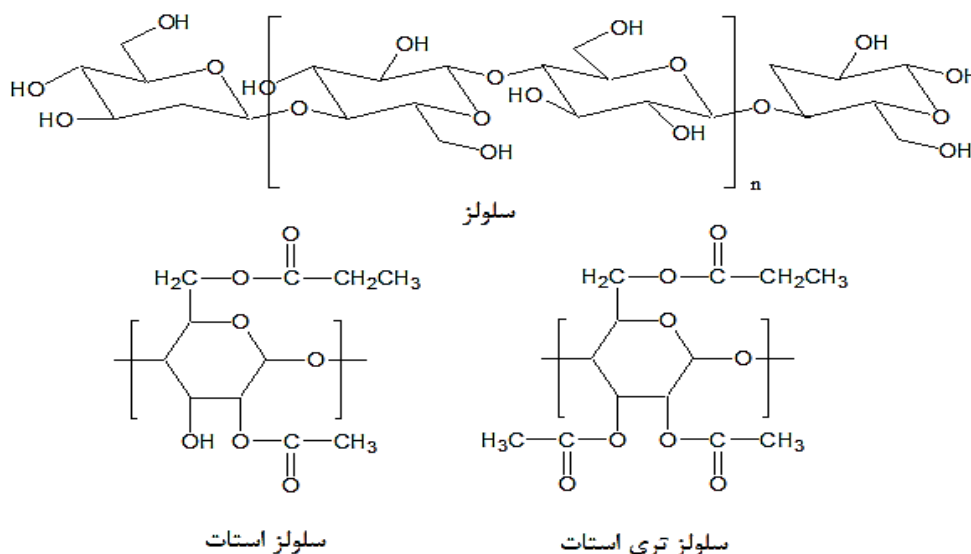
اسمز معکوس [۳۵] فرایندی است که به‌طور عمده برای شیرین‌سازی آب به کار می‌رود و در آن از غشاهایی استفاده می‌شود که نسبت به آب نفوذپذیرترند در حالی که در اساس نسبت به نمک‌ها غیرقابل نفوذ هستند [۳۶-۳۹]. در این فرایند، آب از یک غشای نیمه‌تراوا از غلظت کم‌تر به غلظت بیش‌تر عبور می‌کند. این جریان آب با اعمال فشار در طول غشا به دو جریان آب خالص و محللول نمکی غلیظ تقسیم می‌شود. برای عبور آب خالص فشار ۸۰-۵۰ اتمسفری لازم است، که به آن فشار اسمزی می‌گویند. در دهه‌ی ۱۸۵۰ میلادی، پفر و تراب^۲ پدیده‌ی اسمز را با استفاده از غشاهای سرامیکی مورد مطالعه قرار دادند. در سال ۱۹۳۱ میلادی این فرایند به‌عنوان روشی برای شیرین‌سازی آب به صورت یک اختراع ثبت شد و عنوان اسمز معکوس برای این فرایند مورد استفاده قرار گرفت. کشف بسیار مهمی که اسمز معکوس را به یک فرایند کاربردی تبدیل کرد، توسعه‌ی غشاهای ناهمسانگردی لوب سوریرایان^۳ بر پایه سلولز استات بود. با استفاده از این نوع غشاها، شیرین‌سازی آب به روش اسمز معکوس به یک فرایند کاربردی تبدیل شد [۴۰]. در شکل ۲ به فرایند شیرین‌سازی آب توسط اسمز معکوس اشاره شده است [۴۱].

مواد غشایی و روش‌های گوناگونی به منظور ساخت غشاهای اسمز معکوس مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هدف بسیاری از فعالیت‌های

(۱) Peffer

(۳) Leob sourirajan

(۲) Traube



شکل ۳ ساختار پلیمرهای سلولز استات، سلولز تری استات استفاده شده در غشاهای شیرین سازی آب توسط فرآیند اسمز معکوس [۵۵]

غشاهای پلیمری در فرآیند شیرین سازی آب

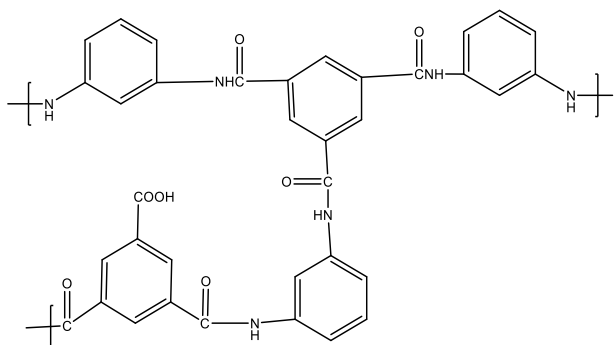
غشاهای سلولزی

سلولز استات اولین ماده‌ای بود که برای تهیه‌ی غشاهای اسمز معکوس با کارایی بالا توسط ریپد و برتون کشف شد. غشاهای تهیه شده در فشار ۱۰۰۰ psi دارای طرد نمک ۹۸٪ و میزان جریان آب کم $5-20 \mu\text{m}^3$ بودند [۵۱-۵۳] با ابداع غشای لوب سوربرایان از واکنش بین سلولز و استیک انیدرید در استیک اسید در حضور کاتالیست (سولفوریک اسید)، به غشایی با طرد نمک و شار آب بیش تر دست یافتند. میزان نفوذ نمک و آب از غشای سلولز استات به درجه استیله شدن یعنی جایگزینی گروه‌های OH سلولز با گروه استات OCOCH_3 بستگی دارد. هرچه درجه استیله شدن بیش تر باشد طرد نمک بالاتر و شار آب کاهش می‌یابد و برعکس. درجه استیله شدن به‌طور معمول بین ۰ تا ۳ (۲/۷) می‌باشد [۵۴]. غشاهای سلولز استات استحکام مکانیکی خوبی دارند و نسبت به تخریب توسط کلر و سایر اکسیدکننده‌ها مقاومت نسبی دارند در صورتی که ناپایداری در برابر کلر یکی از عیب‌های غشاهای کامپوزیتی بین سطحی است. غشاهای سلولز استات در حضور کلر با غلظتی بیش از ۱ ppm نیز دستخوش هیدرولیز نمی‌شوند [۵۵]، بنابراین در فرآیند کلردار کردن آب ورودی، برای گندزدایی می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرد که این یک برتری مهم برای جریان‌های ورودی که دارای مقدارهای چشمگیری باکتری هستند و بایستی گندزدایی شوند، به حساب می‌آید. از عیب‌های غشاهای سلولز استات می‌توان به هیدرولیز آن در pH بالاتر و پایین تر از ۴-۷ اشاره نمود. از سویی نفوذپذیری آب در این نوع غشاهای

همچنین تصفیه آب‌های شهری برای حذف نمک‌های معدنی، ترکیب‌های آلی با وزن مولکولی کم، ویروس‌ها، باکتری‌ها و...، تصفیه پساب‌های رنگرزی، جدایی سولفیت‌ها و بی سولفیت‌ها از پساب‌های صنعت کاغذ، تصفیه آب مورد استفاده در فرآیند آبکاری برای استخراج یون‌های فلزی و جریان ورودی برای شستشوی دوباره و بازیابی ترکیب‌های دارای ارزش غذایی مانند لاکتوز، اسیدلاکتیک، قند و نشاسته از پساب صنایع مواد غذایی اشاره نمود [۴۶-۵۰].

مقایسه دو روش الکترو دیالیز و اسمز معکوس

حداکثر میزان طرد در فرآیند الکترو دیالیز به ۵۰٪ می‌رسد در صورتی که در فرآیند اسمز معکوس به ۹۹٪ قابل افزایش خواهد بود. در روش الکترو دیالیز برخلاف اسمز معکوس تنها می‌توان عنصرهای با بار الکتریکی را از آب حذف نمود ضمن این که توانایی حذف میکروارگانیسم‌های موجود در آب مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و ویروس‌ها در روش الکترو دیالیز وجود ندارد. اسمز معکوس برای آب‌هایی با شوری بالا کاربرد دارد و جداسازی با استفاده از انرژی بسیار پایین و همچنین هزینه نصب و عملکرد بسیار کم انجام می‌شود از سویی می‌توان آن را به دستگاه‌های دیگر برای جداسازی گزینشی و بالا بردن بازده جداسازی متصل نمود. ولی این سامانه، نیازمند عملیات پیش تصفیه است زیرا خطر آلوده شدن غشاهای با باکتری و امکان گرفتگی غشایی در این فرآیند وجود دارد. به‌طور کلی و در مقایسه می‌توان بیان نمود که استفاده از اسمز معکوس در شیرین سازی آب بسیار رایج تر از الکترو دیالیز می‌باشد.



شکل ۴ ساختار شیمیایی غشای FT-30 ساخته شده توسط کادوت با استفاده از واکنش بین سطحی فینیل دی آمین با تری مزوبیل کلرید [۶۸]

در بیش تر موردها، شار و مقدارهای طرد نمک غشاهای کامپوزیتی در فشارهای یکسان بهتر از غشاهای سلولزاستاتی است. بنابراین غشاهای کامپوزیتی بیش تر برای عملیات گسترده از جمله واحدهای آب آشامیدنی شهری که حساسیت غشا به کلر قابل برطرف کردن است، مورد استفاده قرار می گیرند. از سوی دیگر، برخی از صاحبان صنایع کوچک تر ترجیح می دهند غشاهای سلولزاستاتی را به دلیل پایداری بهتر، مورد استفاده قرار دهند. در بیش تر موردها، این غشاها برای رسیدن به مقدارهای شار و طرد مورد نظر در فشارهای بالاتری باید مورد استفاده قرار می گیرند.

پلی سولفون های سولفون ه شده

پلی سولفون یک پلیمر آمورف با کارایی بالا است که از پایداری شیمیایی و گرمایی مناسبی برخوردار است و در غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون استفاده می شود. همچنین به صورت لایه نگه دارنده متخلخل در اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون در شیرین سازی آب کاربرد دارد. غشاهای پلی سولفون ویژگی آب دوستی کمی دارند که با سولفون ه کردن و افزایش درجه سولفون ه این ویژگی را بهبود می بخشند که به تنهایی بتوانند نقش غشاهای شیرین سازی آب را ایفا کنند. طرد نمک و جریان آب بالای آنها نسبت به غشاهای پیشین از ویژگی های بارز غشای الیاف توخالی پلی سولفون سولفون ه می باشد. این غشاها مقاومت مناسبی در برابر متورم شدن، هیدرولیز و تخریب از خود نشان می دهند. مقاومت در برابر کلر آنها تا ۱۰۰۰ ppm گزارش شده است [۷۱-۷۲].

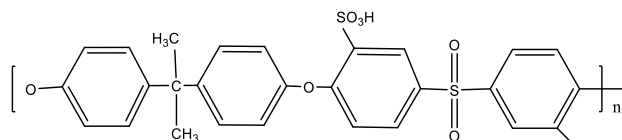
به طور کلی یکی از عیب های اصلی غشاهای پلی سولفون، کم بودن میزان خاصیت آب دوستی آنها است که این مشکل را می توان با وارد کردن گروه های آب دوست به ساختار پلیمر برطرف نمود. مهم ترین گروه های آب دوست که به ساختار پلیمر افزوده می شوند عبارتند از گروه های سولفون ه، کربوکسیله و فسفون ه. گروه های

کم است، بنابراین شار آب کمی دارند. با این وجود، غشاهای الیاف ریز توخالی سلولزاستات امروزه در برخی از واحدهای شیرین سازی آب دریا به کار برده می شوند. سلولز تری استات در مقایسه با سلولزاستات و سلولز دی استات از پایداری هیدرولیزی بالاتری برخوردار است و در ساخت غشاهای نامتقارن به کار گرفته می شوند. لذا با آمیزه سازی سلولز تری استات با ترکیب های سلولزاستات یا سلولز دی استات غشایی با عملکرد بهتر می توان ایجاد نمود. در شکل ۳ ساختار شیمیایی غشاهای سلولزاستات آورده شده است [۵۶-۵۸].

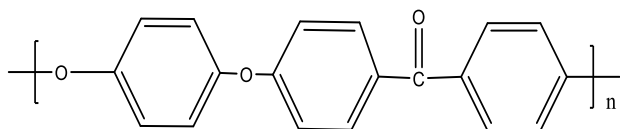
غشاهای کامپوزیتی بین سطحی پلی آمیدی

پس از اختراع کادوت و همکارانش که غشاهای اسمز معکوس با شار و طرد بالا را به روش پلیمریزاسیون بین سطحی تولید کردند، غشاهای که به این روش تهیه شدند به غشاهای استاندارد صنعتی تبدیل شدند [۵۹-۶۱]. غشاهای کامپوزیتی بین سطحی نسبت به غشاهای سلولزاستات دارای طرد نمک و شار بسیار بیش تری هستند. اولین غشاهای ستر شده توسط کادوت، در فشار ۱۰۰ بار با محلول های ۳/۵٪ سدیم کلرید، طرد نمک بیش از ۹۹٪ و شار آب در حدود ۳۰ L/m²h بروز دادند. یک نمونه غشای کامپوزیت بین سطحی توسط کادوت ابداع شده در شکل ۴ نمایش داده شده است. همچنین این غشاها را می توان در دماهایی بالاتر از ۳۵ °C به کاربرد که این دما در واقع دمای سقف کاربردی برای غشاهای سلولزاستاتی لوب سوریرایان به حساب می آید [۶۲-۶۵]. طرد ذره های آلی حل شده با جرم مولکولی کم توسط غشاهای بین سطحی نیز بسیار بهتر از غشاهای سلولزاستات است. تنها عیب غشاهای کامپوزیتی بین سطحی که بسیار مهم می باشد، کاهش تند و همیشگی گزینش پذیری غشا است که ناشی از تماس با مقادیر بسیار کم حتی در حد ppb با کلر و یا هیپوکلریت موجود در مواد ضد عفونی کننده است [۶۶، ۶۷]. غشاهای کامپوزیتی بین سطحی که بر پایه ی پیوندهای اوره یا آمید هستند [۶۸] در معرض حمله ی کلر قرار می گیرند. به نظر می رسد که کلر جایگزین اتم های هیدروژن موجود در گروه های آمید نوع دوم پلیمر شود. اگر از آمین های نوع سوم آروماتیک استفاده شود، این نوع حمله آهسته تر رخ می دهد و در غشاها پیوندهای عرضی زیادی ایجاد می شود [۶۹، ۷۰].

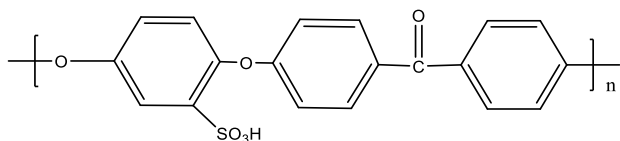
غشاهایی که ساختار آنها بر پایه ی ساختارهای به طور کامل آروماتیک و یا پیرازین است، نسبت به کلر مقاومت متوسطی دارند و می توانند تماس با محلول هایی که حاوی مقادیر بسیار کمی کلر هستند را برای مدت های طولانی تحمل کنند و یا برای چند روز در برابر محلول هایی با غلظت کلر در حد ۱۰۰-۲۰۰ ppm قرار بگیرند.



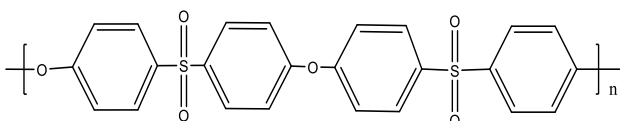
شکل ۵ ساختار شیمیایی پلی سولفون سولفونه [۷۳]



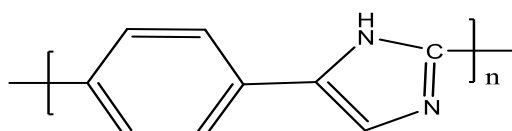
شکل ۶ ساختار شیمیایی پلی اترکتون [۷۴]



شکل ۷ ساختار شیمیایی پلی اترکتون سولفونه [۷۴]



شکل ۸ ساختار شیمیایی پلی اترسولفون [۷۹]



شکل ۹ ساختار شیمیایی پلی بنزایمیدازول [۸۲]

پلی بنزایمیدازول ها

ساختار پلیمری ویژه این غشا دارای یک حلقه هتروسیکل در زنجیره می‌باشد که از واکنش دی آلدهید و ۴،۱-بیس (فنیل) بنزن تولید می‌شود. نبود گروه‌های آلیفاتیک و وجود حلقه‌های آروماتیک، پایداری غشا را در شرایط سخت موجب شده است [۸۲-۸۴]. در شرایط pH بازی و اسیدی و در دمای بالا و همچنین در برابر بسیاری از حلال‌های آلی از خود مقاومت مناسبی را نشان می‌دهند. این پلیمر به دلیل وجود حلقه هتروسیکل نیتروژن دار با برقراری پیوندهای هیدروژنی با آب، به خوبی آب خالص را از غشا عبور می‌دهد و به این دلیل گزینه مناسبی برای غشای شیرین سازی آب به وسیله فرآیندهای اسمز معکوس می‌باشد. ساختار شیمیایی واحد تکرار شونده پلی بنزایمیدازول‌ها را در شکل ۹ ترسیم شده است.

سولفونه به طور عموم با استفاده از سولفوریک اسید، کلرو سولفونیک اسید، و یا اولئوم به ساختار وارد می‌شوند. گروه‌های کربوکسیله با استفاده از کربوکسیلیک اسیدها یا اکسیداسیون ترکیب‌های آلیفاتیک، و گروه‌های فسفونه با استفاده از اسید فسفریک و مشتقات آن به ساختار پلیمری افزوده می‌شوند [۷۳].

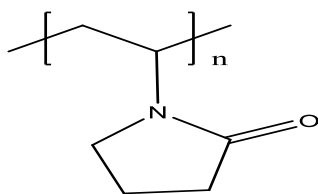
شرکت میلی پور اولین غشای پلی سولفون سولفونه را به صورت ماریچی تهیه کرد. این غشا در دمای ۲۵ درجه سلسیوس از ۹۵٪ طرد نمک و سرعت جریان ۵۵ gal/ft².day در فشار ۴۰۰psi برخوردارند. ساختار آروماتیک این غشا منجر به گرفتگی کم تر و مقاومت بالاتر در تماس با کلر می‌شود. سولفونه کردن با سولفوریک اسید یا معرف‌های سولفونه کننده دیگر پس از تهیه غشا یا قبل از آن به صورت کنترل شده قابل انجام است، بنابراین میزان شبکه‌ای شدن و پایداری پلیمر را نیز می‌توان کنترل نمود. ساختار شیمیایی پلی سولفون سولفونه شده در شکل ۵ دیده شده است.

پلی اترکتون ها

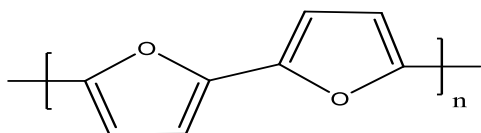
یک ترموپلاستیک مهندسی از خانواده پلی آریل اترکتون ها است. این پلیمر به دلیل دارا بودن ساختار بی فنیل کتون به یک پلیمر سخت با پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا و همچنین پایداری گرمایی در بازه‌ی گسترده‌ای از دما تبدیل کرده است. همچنین مقاومت در برابر اکسایش و هیدرولیز در آب گرم نیز از دیگر ویژگی‌های این پلیمر می‌باشد همچنین وجود پیوندهای اتری باعث انعطاف پذیری ساختار شده است. ویژگی‌های یاد شده، این پلیمر را گزینه مناسبی برای ساخت غشاهای آب‌دوست و غشاهای تبادل یونی ساخته است [۷۸-۷۴]. با سولفونه کردن این پلیمر، عملکرد بهتری در شیرین سازی آب از خود نشان می‌دهند. شکل ۶ ساختار یک واحد تکرار شونده پلی اترکتون و شکل ۷ ساختار سولفونه شده ساختار مربوطه را نشان می‌دهد که گروه سولفونه در موقعیت اورتو پیوند اتری قرار گرفته است.

پلی اتر سولفون ها

پلیمرهایی با مقاومت شیمیایی بالا هستند که در فرایندهای اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و اسمز معکوس کاربرد دارند [۷۹]. دمای انتقال شیشه‌ای این پلیمرها حدود ۲۳۰ درجه سلسیوس است که در مقایسه با پلی سولفون ها با دمای انتقال شیشه‌ای ۱۹۵ از دمای بالاتری برخوردارند که نشان دهنده پایداری گرمایی بالاتر آن‌ها است، اما سایر ویژگی‌های آن‌ها بسیار شبیه به پلی سولفون ها می‌باشد [۸۱، ۸۰]. در شکل ۸ ساختار عمومی پلی اتر سولفون ها نمایش داده شده است.



شکل ۱۳ ساختار پلی پیرولیدون [۹۵]



شکل ۱۴ ساختار پلی فوران [۹۷]

بر روی نگه‌دارنده پلی اتر سولفون متخلخل تهیه و بررسی شد. از این پلیمر به صورت غشاهای اسمزمعکوس و نانوفیلتراسیون در صنعت شیرین‌سازی آب بهره برده‌اند [۹۴-۹۱]. در شکل ۱۲ ساختار شیمیایی پلی پیرازین - آمیدها دیده می‌شود.

پلی پیرولیدون ها

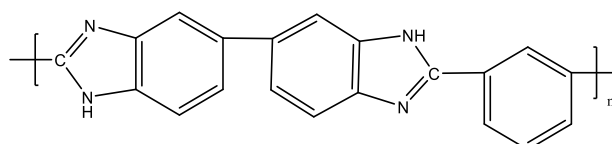
پلیمری با ساختار آب‌دوست که در آب و حلال‌های قطبی مانند اتانول و متانول قابل حل می‌باشد که به صورت آمیزه با پلیمرهای آب‌گریز مانند پلی سولفون یا به صورت افزودنی، آن‌ها را آب‌دوست می‌کند که می‌توان از این پلیمرها برای ساخت غشاهای آبی به‌ویژه برای شیرین‌سازی آب توسط فرآیند اسمزمعکوس استفاده نمود [۹۵، ۹۶]. در شکل ۱۳ ساختار عمومی پلی پیرولیدون‌ها دیده می‌شود.

پلی فوران‌ها

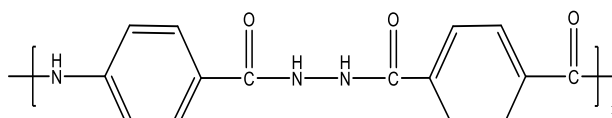
این پلیمر شامل حلقه هتروسیکل فورانی دارای اتم اکسیژن می‌باشد که این اتم با یون‌هایی با بار مثبت به‌سادگی پیوند الکتروستاتیکی برقرار می‌کند. پلی فوران با پلی اتر و پلیمرهای دیگر هم می‌تواند آمیخته شده و یا ساختار آن را با سولفون‌ها کردن می‌توان اصلاح کرد و در ساخت غشاهای شیرین‌سازی آب با فرآیند اسمزمعکوس استفاده نمود [۹۷]. در شکل ۱۴ ساختار یک واحد تکرارشونده پلی فوران‌ها نمایش داده شده است.

پلی کربنات‌ها

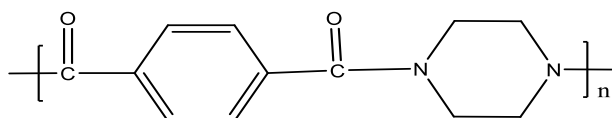
یک پلیمر دارای گروه‌های کربناتی (CO₃) در ساختار شیمیایی خود می‌باشد. مقاومت در برابر ضربه و تغییرهای دمایی و همچنین دارا بودن خواص نوری از مزایای این پلیمر به حساب می‌آید که آن را برای بسیاری از کاربردها مانند شیرین‌سازی آب به صورت غشاهای



شکل ۱۰ ساختار شیمیایی پلی بنزوایمیدازولین [۸۵]



شکل ۱۱ ساختار شیمیایی پلی آمید هیدرازید



شکل ۱۲ ساختار شیمیایی پلی پیرازین-آمید [۹۱]

پلی بنزوایمیدازولین‌ها

پلیمر تشکیل‌دهنده این غشا از ترکیب [۲،۲'-(۳،۱-فنیلن)-۵،۵'-بی بنزوایمیدازول] تشکیل شده است که این ترکیب با دارا بودن یک حلقه هتروسیکل و حلقه‌های آروماتیک در زنجیره اصلی دارای پایداری شیمیایی، گرمایی و مکانیکی بالایی می‌باشد و می‌توان آن را از واکنش بیس (ارتو-دی آمین) و دی کتون یا دی آلدهید تولید کرد [۸۶، ۸۵]. ساختار شیمیایی واحد تکرارشونده عمومی پلی بنزوایمیدازولین‌ها در شکل ۱۰ نمایش داده شده است.

پلی آمید هیدرازیدها

این پلیمر آروماتیک حاوی عنصر نیتروژن با قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی با آب، از واکنش پلیمرزاسیون تراکمی در دمای پایین سنتز می‌شود مواد تشکیل‌دهنده آن متا-آمینو بنزوهیدرازید و یا پارا-آمینو بنزوهیدرازید با ایزوفتالوئیل کلرید و یا ترفتالوئیل کلرید در حلال دی متیل استامید می‌باشد. این پلیمر به‌عنوان حامل در فرآیند جداسازی اسمزمعکوس از پتانسیل دلخواهی برخوردار است چرا که دارای قطبیت بهینه، وزن مولکولی بالا و استحکام مکانیکی خوبی می‌باشد [۹۰-۸۷]. یکی از عیب‌های این پلیمر تخریب ساختار آن در معرض کلر است. ساختار عمومی شیمیایی واحد تکرارشونده پلی آمید هیدرازیدها در شکل ۱۱ ترسیم شده است.

پلی پیرازین - آمیدها

پس از استفاده از سلولزاستات و پلی آمید به‌عنوان پلیمرهای غشای اسمزمعکوس، پلی پیرازین - آمید به صورت غشاهای بسیار نازک

سایر فرایندهای غشایی برای شیرین‌سازی آب

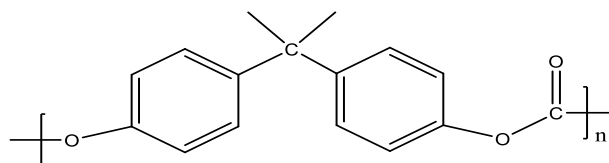
به‌غیر از دو فرایند الکترودیالیز و اسمز معکوس که در بخش‌های پیشین توضیح داده شد، از فرایندهای غشایی دیگری نیز در صنعت شیرین‌سازی آب می‌توان بهره برد. باید این نکته را یادآور شد که این فرایندها به‌تنهایی در این صنعت عملکرد مناسب ندارند ولی به‌عنوان روش تکمیلی و برای بهبود کیفیت آب به‌دست‌آمده به‌کاربرده می‌شوند. این فرایندها عبارت‌اند از اولترافیلتراسیون^۱، میکروفیلتراسیون^۲ و نانوفیلتراسیون^۳ که در بخش‌های بعدی به معرفی آن‌ها و پلیمرهای مورد استفاده در این فرایندها و دیگر کاربردهای آن‌ها پرداخته شده است.

اولترافیلتراسیون

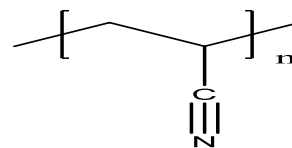
اولین غشاهای اولترافیلتراسیون در اوایل دهه ۱۹۰۰ میلادی توسط *چپولد* ساخته شد [۱۰۶]. اولترافیلتراسیون نوعی فرایند غشایی است که در آن اختلاف فشار و یا غلظت باعث جداسازی از طریق یک غشای نیمه‌تراوا می‌شوند. در اولترافیلتراسیون از یک غشای ریزمتخلخل برای جداسازی حل‌شونده‌های ریز ماکرو مولکول‌ها و کلونیدها استفاده می‌شود و آب به همراه مواد معدنی از غشا عبور می‌کند. شمایی از سامانه آزمایشگاهی اولترافیلتراسیون در شکل ۱۸ آورده شده است. این فرایند جداسازی در صنایع و مؤسسه‌های پژوهشی برای خالص‌سازی و یا تغلیظ محلول‌های دارای ماکرو مولکول‌ها کاربرد گسترده‌ای دارد. قطر تخلخل متوسط غشا در محدوده ۱۰۰-۱۰۰۰ Å است.

ابداع غشای سلولزاستات ناهمسانگرد توسط *لوب* و *سوریرایان* در ۱۹۶۳ میلادی موفقیتی اساسی در این زمینه بود [۱۰۷]. هدف آن‌ها تولید غشاهای اسمز معکوس شار بالا بود ولی پژوهشگران دیگری چون *مایکلز*^۴ در شرکت آمیکون متوجه کاربرد عام این روش شدند. *مایکلز* و همکارانش غشاهای اولترافیلتراسیون ناهمسانگرد همانندی از سلولزاستات و پلیمرهای دیگر مانند پلی‌اکریلو نیتریل و کوپلیمرهایش، پلی‌آمیدهای آروماتیک، پلی‌سولفون و پلی‌وینیلیدین فلوراید ساختند [۱۰۸]. این مواد هنوز هم به‌صورت گسترده در تهیه غشاهای اولترافیلتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند.

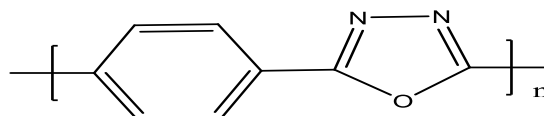
بیش‌تر غشاهای اولترافیلتراسیون امروزی به‌وسیله انواعی از روش *لوب سوریرایان* توسعه یافته‌اند. پلیمرهای محدودی برای تهیه این غشاها استفاده می‌شوند که به‌طور عمده موادی مانند پلی‌اکریلو نیتریل،



شکل ۱۵ ساختار شیمیایی پلی کربنات [۹۸]



شکل ۱۶ ساختار شیمیایی پلی آکریلونیتریل [۷۹]



شکل ۱۷ ساختار شیمیایی پلی اکسادیازول [۷۹]

الکترودیالیز و اسمز معکوس مناسب ساخته است [۹۹، ۹۸]. شکل ۱۵ ساختار یک واحد تکرار شونده پلی کربنات‌ها را نمایش می‌دهد.

پلی آکریلو نیتریل‌ها

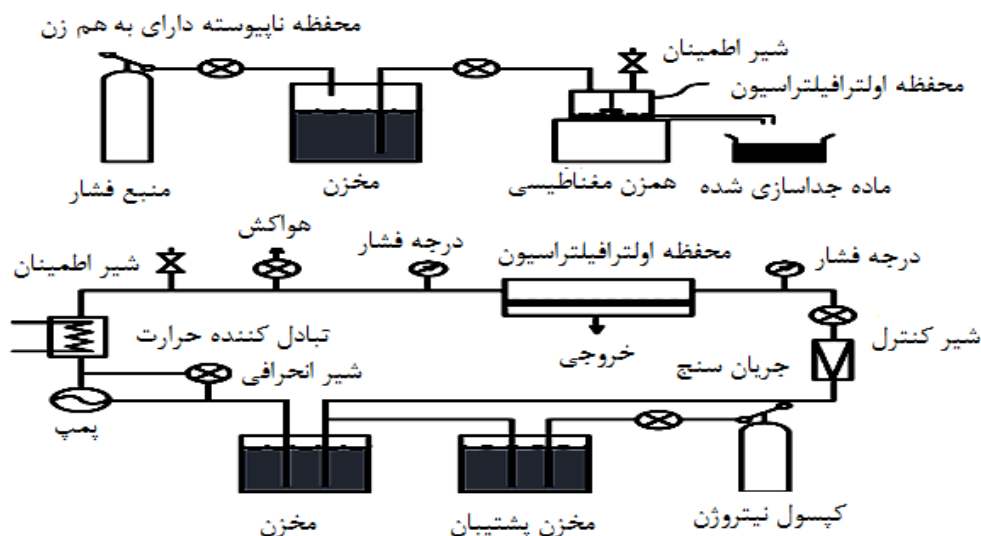
پلیمری گرمانرم نیمه بلوری است که پیش از ذوب در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس تخریب می‌شود. از ویژگی‌های آن می‌توان به پایداری گرمایی و استحکام و مدول الاستیسیته بالا و دانسیته پایین آن اشاره نمود. این پلیمر به‌صورت غشای اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس برای کاربرد جداسازی مانند شیرین‌سازی آب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰۰، ۱۰۱]. شکل ۱۶ ساختار یک واحد تکرار شونده پلی آکریلو نیتریل‌ها را نمایش می‌دهد.

پلی اکسادیازول‌ها

پلی هیدرازید که شامل حلقه‌های پیریدین در ساختار شیمیایی خود می‌باشد در شرایط گرمایی قرار گرفته و پروتون‌زدایی صورت می‌گیرد و پلی اکسادیازول سنتز می‌شود. این پلیمر دارای پایداری گرمایی مناسبی است ولی حلالیت خیلی کمی در مقایسه با پلی هیدرازید دارد. پتانسیل ساختاری این پلیمر آن را به گزینه مناسبی برای ساخت غشای اسمز معکوس تبدیل کرده است که با شار $0.7 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ و ۹۲٪ طرد نمک در فشار ۴۵ بار در شیرین‌سازی عملکرد مناسبی را دارا می‌باشد [۱۰۵-۱۰۲]. شکل ۱۷ ساختار یک واحد تکرار شونده پلی اکسادیازول‌ها را نمایش می‌دهد.

(۱) Ultrafiltration
(۳) Nanofiltration

(۲) Microfiltration
(۴) Michaels



شکل ۱۸ دستگاه‌های آزمایش اولترافیلتراسیون آزمایشگاهی [۱۰۶]

بین غشاهای اولترافیلتراسیون و فیلترهای متداول قرار می‌گیرند. همانند غشاهای اولترافیلتراسیون، مبدأ غشاهای نوین میکروفیلتراسیون نیز به توسعه‌ی غشاهای کولودین^۱ در دهه‌های ۱۹۲۰ و ۱۹۳۰ (نیتروسولوز) برمی‌گردد.

اولین کاربرد غشاهای میکروفیلتراسیون در مقیاس بزرگ، در آزمون‌های مربوط به کشت میکروارگانیسم‌ها در آب آشامیدنی بود، که این کاربرد به‌عنوان یکی از مهم‌ترین کاربردهای میکروفیلتراسیون باقی ماند. این آزمون به‌عنوان یک روش سریع برای کنترل آلودگی منابع آب مورد استفاده قرار گرفت.

غشاهایی که در آن زمان تولید شدند، از مخلوط سلولزاستات و نیتروسولوز به روش رسوب‌دهی کنترل شده با آب از فاز بخار تشکیل می‌شدند. این فناوری به شرکت شیمیایی لوول^۲ که در سال ۱۹۵۴ میلادی به موسسه میلی‌پور تبدیل شد، انتقال یافت و پس از آن غشاهای گوتر^۳ در مقیاس تجاری تولید شدند.

در طول ۴۰ سال بعدی، شرکت میلی‌پور به بزرگ‌ترین تولیدکننده‌ی غشاهای میکروفیلتراسیون تبدیل شد. غشاهایی که از مواد غیرسلولزی ساخته می‌شدند از جمله پلی(وینیلیدن فلوراید)، پلی‌آمیدها، پلی‌اولفین‌ها و پلی(تترافلوئورواتیلن) نیز توسط شرکت میلی‌پور و سایر شرکت‌ها توسعه و گسترش یافتند. با این حال، غشاهای مخلوط سلولزاستات و سلولزنیترات به‌عنوان یکی از عمده‌ترین میکروفیلترهای مورد استفاده باقی ماندند.

کوپلیمرهای پلی (وینیل کلراید)، پلی آکریلونیتریل، پلی سولفون، پلی (اترسولفون) پلی (وینیلیدن فلوراید)، پلی آمیدهای آروماتیک و سلولزاستات می‌باشند.

کاربردهای این روش شامل موردهای زیر است:

- سامانه‌های کوچک تصفیه آب برای رستوران‌ها، مدارس، هتل‌ها، مکان‌های عمومی
- تصفیه‌خانه‌های متوسط در روستاها، شهرک‌ها و شهرهای به‌نسبت بزرگ
- تهیه آب باکیفیت بالا برای داروسازی
- تصفیه آب‌های سطحی و آب چاه برای آشامیدن
- پیش‌تصفیه و پس‌تصفیه سامانه‌های اسمز معکوس با آب‌های خام گوناگونی مانند آب دریا، چاه و پساب
- تصفیه آب برای تولید مواد غذایی و نوشابه‌ها
- تصفیه پساب به‌منظور بازیافت آب [۱۰۹]

از کاربردهای دیگر این روش می‌توان به استریلیزه کردن و حذف کدورت از آبمیوه‌ها، تولید پنیر، حذف میکروب‌های بیماری‌زا از شیر، بازیافت آنزیم دیالیز خون و تغلیظ پروتئین اشاره نمود.

میکروفیلتراسیون

میکروفیلتراسیون به فرایندهای فیلتراسیونی اشاره دارد که در آن‌ها غشاهای متخلخل برای جداسازی ذره‌های معلق با قطری بین ۰/۱ تا ۱۰ میکرومتر استفاده می‌شود. بنابراین غشاهای میکروفیلتراسیون

(۱) Collodion

(۲) Goetz

(۳) Lowell Chemical Company

و عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون را ارزیابی کرد. در اوایل دهه ۹۰ تعداد زیادی از غشاهای نانوفیلتراسیون به صورت تجاری تولید شدند. یکی از مشکل‌های غشاهای نانوفیلتراسیون برای کاربردهای صنعتی، جنس آن‌ها بود که تا آن زمان از سلولز استات ساخته می‌شد. محدودیت غشاهای ساخته شده از جنس سلولز استات مانع از کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع گوناگون می‌شد. یکی از روش‌های رفع این مشکل‌ها استفاده از غشاهایی است که از پلیمرهایی مانند پلی سولفون، پلی اترسولفون، پلی آمید، پلی وینیل کلرید و پلی وینیلیدین ساخته می‌شوند. یکی دیگر از پیشرفت‌هایی که در این زمینه به دست آمد ساخت غشاهای سرامیکی و یا غیرآلی نانوفیلتراسیون بود. به طور معمول فشار مورد نیاز برای نانوفیلتراسیون از ۰/۵ تا ۳۰ مگاپاسکال است، به همین دلیل به آن اسمزمعکوس کم فشار نیز می‌گویند. غشاهای نانوفیلتراسیون هم به صورت متقارن و هم به صورت نامتقارن تهیه می‌شوند.

از ویژگی‌های غشاهای نانوفیلتراسیون این است که حذف یون‌های بیش از یک بار منفی مانند سولفات و فسفات به تقریب به طور کامل انجام می‌شود. میزان دفع نمک طعام بین ۰ تا ۷۰٪ است و در این فرایند میزان دفع ذره‌های بدون بار، مواد محلول و ذره‌های باردار افزون بر اندازه و شکل مولکول‌ها به باریونی آن‌ها وابسته است. از مهم‌ترین کاربردهای فرایند نانوفیلتراسیون می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- تصفیه آب
- صنایع غذایی (صنایع لبنیات، نیشکر، آبجو، تولید روغن‌های خوراکی)
- صنایع شیمیایی (صنایع شیمیایی معدنی، آلی، دارویی و زیست فناوری)
- صنایع کاغذسازی
- صنایع نساجی
- بازیافت اسید و فلزهای سنگین
- صنایع پتروشیمی (حذف واکس از حلال، حذف آلودگی از فراورده‌های هیدروکربنی، حذف اسید از نفت خام، بازیافت کاتالیزورهای همگن)

نتیجه‌گیری

با مقایسه دو روش اصلی و سایر روش‌ها در فرایندهای غشایی برای شیرین‌سازی آب، اسمزمعکوس بسیار به صرفه‌تر است و عملکرد بهتری نسبت به الکترودیالیز دارد. انتخاب پلیمر در روش

کاربرد غشاهای میکروفیلتراسیون به طور عمده با سایر فرایندهای غشایی که در آن‌ها طول عمر و کارایی غشاها در چندین ساعت سنجیده می‌شوند، متفاوت است و در کاربردهای کوتاه مدت و سریع استفاده می‌شوند. به طور کلی بخش عمده‌ی کاربرد غشاهای میکروفیلتراسیون را کارتریج‌های یک بار مصرف که به منظور صاف کردن محلول‌های دارای مقادیر اندکی ذره‌های معلق طراحی شده‌اند، شامل می‌شوند. بازار اصلی کارتریج‌های یک بار مصرف فیلتراسیون به منظور استریل کردن محلول‌های مورد نیاز صنایع دارویی و تهیه آب فوق خالص برای صنعت میکروالکترونیک است. این صنایع به آبی با کیفیت بالا و بدون هرگونه ذره نیاز دارند. هزینه‌ی میکروفیلتراسیون در مقایسه با ارزش فراورده تولیدی آن کم است، بنابراین بازار مربوط به این مصرف‌ها در طی بیست سال گذشته صنعت میکروفیلتراسیون را پیش رانده است.

- کاربردهای این غشاها را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود:
- استفاده در صنایع غذایی (تغلیظ عصاره میوه‌ها)
- استفاده در صنعت داروسازی (آماده‌سازی آب استریل)
- استفاده در صنایع شیمیایی
- استفاده در صنعت تخمیر
- استفاده در صنعت میکروالکترونیک (تصفیه آب بسیار خالص، گازهای فعال و حلال‌ها)
- مصارف آزمایشگاهی و اندازه‌گیری
- استفاده در صنعت زیست فناوری (تغلیظ زیست توده و جداسازی فراورده‌های قابل حل)
- استفاده در صنعت رنگ (جداسازی حلال‌ها از رنگ‌دانه)
- تصفیه پساب‌های شهری و صنعتی با وراکتورهای زیستی غشایی

نانوفیلتراسیون

با توجه به ابعاد جداسازی ذره‌ها، نانوفیلتراسیون به عنوان فرایندی بین اولترافیلتراسیون و اسمزمعکوس شناخته می‌شود. غشاهای مورد استفاده در نانوفیلتراسیون حفره‌هایی در اندازه نانومتر دارند که به طور معمول این مقدار در حدود ۱/۵-۰/۵ نانومتر است. برخی پژوهشگران عقیده دارند غشاهای اسمزمعکوس و نانوفیلتراسیون بدون حفره‌اند و بین زنجیره‌های پلیمری تشکیل دهنده‌ی این غشاها حفره‌های خالی وجود دارد. غشاهای نانوفیلتراسیون برای جداسازی مولکول‌هایی با جرم بیش تر از ۲۰۰ دالتون مناسب هستند. استفاده از غشاهای نانوفیلتراسیون از اوایل دهه ۹۰ میلادی مرسوم شد. تولید آب شرب از آب شور را برای نخستین بار رید انجام داد

(۱) Reid

با تقویت و توجه به نقاط قوت پلیمرها و مرتفع نمودن نقاط ضعف موجود در آن‌ها به دست می‌آید. بنابراین تهیه کولپلیمرهایی از پلی(سولفون آمید)ها، پلی(کتو آمید)ها، پلی(آمید بنزایمیدازول)ها و پلیمرهای همانند به طوری که تلفیقی از دو نوع پلیمر در اسکلت اصلی پلیمر وجود داشته باشد و یا استفاده از آمیزه‌های این دو نوع پلیمر به عنوان لایه نگه‌دارنده و لایه انتخابی برای ساخت غشا به کار رود، پیشنهاد می‌شود. راهکار دیگر افزایش کارایی پلیمرهایی است که در مجموع از ویژگی‌های دلخواهی برخوردار هستند، برای این منظور انجام اصلاحات شیمیایی بر روی ساختار پلیمرها و یا عامل دار کردن شیمیایی آن‌ها را می‌توان پیشنهاد داد. به عنوان نمونه پلیمرهایی که دارای ویژگی آب‌دوست به خاطر وجود اتم‌هایی مانند O،F،N در ساختار شیمیایی خود هستند، گزینه‌های بهتری برای شیرین‌سازی آب به شمار می‌روند زیرا با برقراری پیوندهای هیدروژنی باعث افزایش طرد نمک و جریان آب از غشا می‌شوند. ضمن این‌که می‌توان با انجام برخی اصلاحات ساختاری از جمله افزودن گروه‌های عاملی خاص به ساختار پلیمرهای آب‌گریز مانند وارد کردن گروه‌های سولفون، کربوکسیله و فسفون در اسکلت اصلی پلی سولفون‌ها، ویژگی آب‌دوستی این پلیمرها را افزایش داد و این ساختارها را برای ساخت غشاهای شیرین‌سازی مناسب نمود. انجام اصلاحات فیزیکی و شیمیایی در سطح برخی پلیمرها با استفاده از فناوری‌های مانند پلاسمای شعله، پلاسمای شیمیایی و کرونا نیز برای بهبود ویژگی‌های پلیمرها مانند افزایش آب‌دوستی و تغییر رفتار ریخت‌شناسی پیشنهاد می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۲۲

اسمز معکوس تأثیر به‌سزایی در کارایی و عملکرد آن دارد و در اساس بسیاری از ویژگی‌های غشا از جمله آب‌دوستی، پایداری مکانیکی، گرمایی و شیمیایی به‌طور کامل متأثر از ویژگی‌های فیزیکی پلیمر می‌باشد. با توجه به ارزیابی به‌عمل آمده و مقایسه پلیمرهای بکار گرفته‌شده در غشاهای شیرین‌سازی آب می‌توان نتیجه گرفت که غشاهای بر پایه سلولز استات، پلی آمید و پلی سولفون از کارایی بالاتری برخوردارند. غشاهای سلولز استات از استحکام مکانیکی دلخواهی برخوردارند و نسبت به تخریب توسط کلر و سایر اکسیدکننده‌ها مقاوم بوده و پایداری هیدرولیزی مناسبی دارند و اغلب در ساخت غشاهای نامتقارن به‌کار گرفته می‌شوند. نفوذپذیری زیاد آن‌ها نسبت به آب و همچنین حلالیت کم آن‌ها در برابر نمک‌ها موجب شده است تا گزینه مناسبی برای شیرین‌سازی آب شور باشند. غشاهای پلی آمیدی از میزان شار و طرد نمک مطلوبی برخوردارند، گزینش‌پذیری بالایی نسبت به نمک‌ها دارند و به دلیل مقاومت در برابر هیدرولیز، در بازه گسترده‌ای از pH قابلیت کاربرد دارند همچنین در برابر حمله مواد زیست‌محیطی مقاومت مناسبی دارند. غشاهای پلی سولفون پایداری شیمیایی و گرمایی بالایی دارند و مقاومت مناسبی در برابر متورم شدن، هیدرولیز، تخریب و کلر از خود نشان می‌دهند. طرد نمک و شار آب بالای آن‌ها نسبت به سایر غشا از ویژگی‌های بارز این غشاها محسوب می‌شود. با توجه به مطالب آورده شده به نظر می‌رسد که پژوهش‌های آتی در زمینه شیرین‌سازی آب به پلیمرهایی ختم شود که تلفیقی از ویژگی‌های دلخواه مکانیکی، آب‌دوستی، شیمیایی، گرمایی و مقاومت هیدرولیزی را بروز دهند و همچنین از شار و طرد نمک چشمگیری برخوردار باشند. برای رسیدن به این هدف، یکی از روش‌های پیشنهادی استفاده از فناوری سنتزی برای تهیه کولپلیمرها و همچنین آمیزه‌های پلیمری است که

مراجع

- [1] Singh R., *Worldwide Water Crisis, J. Membr. Sci.*, **313**: 353–354 (2008).
- [2] Riley P. L., Milstead C. E., Lloyd A. L., Seroy, M. W., Tagami M., *Spiral-Wound Thin-Film Composite Membrane Systems for Brackish and Seawater Desalination by Reverse Osmosis, Desalination*, **23**: 331–355 (1977).
- [3] Mallevalle J., Odendaal P. E., Wiesner M. R., "Water Treatment Membrane Processes; American Water Works Association", McGraw-Hill, New York, (1996).
- [4] Service R. F., *Desalination Freshens Up. Sci. (New York, NY), Science*, **313**: 1088-1090 (2006).
- [5] Kalogirou S. A., *Seawater Desalination Using Renewable Energy Sources, Prog. Energy Combust. Sci.*, **31**: 242–281 (2005).

- [6] Jacob C., [Seawater Desalination: Boron Removal by Ion Exchange Technology](#), *Desalination*, **205**: 47–52 (2007).
- [7] Bartman A. R., Zhu A., Christofides P. D., Cohen Y., [Minimizing Energy Consumption in Reverse Osmosis Membrane Desalination Using Optimization-Based Control](#), *J. Process Control.*, **20**: 1261–1269 (2010).
- [8] Cadotte J. E., [Evolution of Composite Reverse Osmosis Membranes](#), *ACS Symposium Series*, **269**: 273–294 (1985).
- [9] Cicek N., [A Review of Membrane Bioreactors and Their Potential Application in the Treatment of Agricultural Wastewater](#), (Can.) *Biosyst. Eng.*, **45**: 6–37 (2005).
- [10] Van Reis R., Zydney A., [Bioprocess Membrane Technology](#), *J. Membr. Sci.*, **297**: 16–50 (2007).
- [11] Amy G., Ghaffour N., Li Z., Francis L., Linares R. V., Missimer T., Lattemann S., [Membrane-Based Seawater Desalination: Present and Future Prospects](#), *Desalination*, **401**: 16–21 (2017).
- [12] Greenlee LF., Lawler DF., Freeman BD., Marrot Benoi., Moulin P., [Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges](#), *Water Research*, **43**(9): 2317-2348 (2009).
- [13] Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T., [State-of-the-Art of Reverse Osmosis Desalination](#), *Desalination*, **216**: 1–76 (2007).
- [14] Belfort G., "Synthetic Membrane Process: Fundamentals and Water Applications", Academic Press INC, New York (2012).
- [15] Wang M., Wang K., Jia Y., Ren Q., [The Reclamation of Brine Generated from Desalination Process by Bipolar Membrane Electrodialysis](#), *J. Membr. Sci.*, **452**: 54–61 (2014).
- [16] Porter M. C., [Handbook of Industrial Membrane Technology](#), NJ (USA), Noyes Publications, Park Ridge, (1989).
- [17] Geisler P., Krumm W., Peters T. A., [Reduction of the Energy Demand for Seawater RO with the Pressure Exchange Systems PES](#), *Desalination*, **135**: 205–210 (2001).
- [18] Kurihara M., Harumiya N., Kanamaru N., Tonomura T., Nakasatomi M., [Development of the PEC-1000 Composite Membrane for Single-Stage Seawater Desalination and the Concentration of Dilute Aqueous Solutions Containing Valuable Materials](#), *Desalination*, **38**: 449–460 (1981).
- [19] Uemura T., Himeshima Y., Kurihara M., [Interfacially Synthesized Reverse Osmosis Membrane](#). *US Patent 4761234*, (1988).
- [20] Hofs B., Ogier J., Vries D., Beerendonk E. F., Cornelissen E. R., [Comparison of Ceramic and Polymeric Membrane Permeability and Fouling Using Surface Water](#), *Sep. Purif. Technol.*, **79**: 365–374 (2011).
- [21] Christmann J. B. P., Krätz L. J., Bart H.-J., [Novel Polymer Film Heat Exchangers for Seawater Desalination](#), *Desalin. Water Treat*, **21**: 162–174 (2010).
- [22] Dreiser C., "Polymer Film Heat Exchanger for Seawater Desalination : Prevention and Cleaning of Fouling Deposits", *In: Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning X*, **2013**: 296–301 (2013).

- [23] Elimelech M., Phillip W.A., [The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment, Science, Amer. Assoc. Adv. Sci., 333: 712–717 \(2011\).](#)
- [24] Geise G. M., Park H. B., Sagle A. C., Freeman B. D., McGrath J. E., [Water Permeability and Water/salt Selectivity Tradeoff in Polymers for Desalination, J. Membr. Sci., 369: 130–138 \(2011\).](#)
- [25] Marjani A., [Mechanistic Modeling of Organic Compounds Separation from Water via Polymeric Membranes, Iran. J. Chem. Chem. Eng. \(IJCCE\), 36: 139–149 \(2017\).](#)
- [26] Tanaka Y., [A Computer Simulation of Continuous Ion Exchange Membrane Electrodialysis for Desalination of Saline Water, Desalination, 249: 809–821 \(2009\).](#)
- [27] Kwon S. H., Rhim J. W., [Study on Acid/Base Formation by Using Sulfonated Polyether Ether Ketone/Aminated Polysulfone Bipolar Membranes in Water Splitting Electrodialysis, Ind. Eng. Chem. Res., 55: 2128–2133 \(2016\).](#)
- [28] Luo F., Wang Y., Jiang C., Wu B., Feng H., Xu T., [A Power Free Electrodialysis \(PFED\) for Desalination, Desalination, 404: 138–146 \(2017\).](#)
- [29] Manohar M., Das A. K., Shahi V. K., [Alternative Preparative Route for Efficient and Stable Anion-Exchange Membrane for Water Desalination by Electrodialysis, Desalination, 413: 101–108 \(2017\).](#)
- [30] Baker R. W., ["Membrane Technology and Applications", John Wiley & Sons, Menlo Park, California USA \(2004\).](#)
- [31] Bernardes A.M., Rodrigues M.A.S., ["Electrodialysis and Water Reuse. Electrodialysis Water Reuse Nov. Approaches", Berlin, Heidelberg, 63–75 \(2014\).](#)
- [32] Choi S. Y., Yu J. W., Kweon J. H., [Electrodialysis for Desalination of Brackish Groundwater in Coastal Areas of Korea, Desalin. Water Treat., 51: 6230–6237 \(2013\).](#)
- [33] Ghyselbrecht K., Huygebaert M., Van der Bruggen B., Ballet R., Meesschaert B., Pinoy L., [Desalination of an Industrial Saline Water with Conventional and Bipolar Membrane Electrodialysis, Desalination, 318: 9–18 \(2013\).](#)
- [34] Lopez A. M., Williams M., Paiva M., Demydov D., Do T. D., Fairey J. L., Lin Y. J., Hestekin J. A., [Potential of Electrodialytic Techniques in Brackish Desalination and Recovery of Industrial Process Water for Reuse, Desalination, 409: 108–114 \(2017\).](#)
- [35] Sobana S., Panda R. C., [Identification, Modelling, and Control of Continuous Reverse Osmosis Desalination System: A Review, Sep. Sci. Technol., 46: 551–560 \(2011\).](#)
- [36] Vivek K. N. Singh., [Reverse Osmosis Water Purifier, US Patent 20170129795 A1 \(2016\)](#)
- [37] Glater J., Hong S., Elimelech M., [The Search for a Chlorine-Resistant Reverse Osmosis Membrane, Desalination, 95: 325–345 \(1994\).](#)
- [38] Petersen R. J., [Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, J. Membr. Sci., 83: 81–150 \(1993\).](#)

- [39] Ridgway H. F., Safarik J., [Biofouling of Reverse Osmosis Membranes](#), In *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, 81–111 (1991).
- [40] Riley R. L., Lonsdale H. K., Lyons C. R., Merten U., [Preparation of Ultrathin Reverse Osmosis Membranes and the Attainment of Theoretical Salt Rejection](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**: 2143–2158 (1967).
- [41] Pirali-Hamedani M., Mehdipour-Ataei S., [Effect of Sulfonation Degree on Molecular Weight, Thermal Stability, and Proton Conductivity of Poly \(Arylene Ether Sulfone\) S Membrane](#), *Des. Monomers Polym.*, **20**: 54–65 (2017).
- [42] Winston Ho W. S., Sirkar K. K., ["Membrane Handbook"](#), New York (2012).
- [43] Noble R. D., Richard D., Stern S. A., [Membrane Separations Technology: Principles and Applications](#), 2: 718 (1995).
- [44] Li N.N., [Recent Developments in Separation Science](#), *Chem. Rubber Company*, **2**: 292 (1972).
- [45] Matsuura T., [Progress in Membrane Science and Technology for Seawater Desalination—A Review](#), *Desalination*, **134**: 47–54 (2001).
- [46] Taniguchi Y., [An Overview of Pretreatment Technology for Reverse Osmosis Desalination Plants in Japan](#), *Desalination*, **110**: 21–35 (1997).
- [47] Ghayeni S. B. S., Beatson P. J., Schneider R. P., Fane A. G., [Water Reclamation from Municipal Wastewater Using Combined Microfiltration-Reverse Osmosis \(ME-RO\): Preliminary Performance Data and Microbiological Aspects of System Operation](#), *Desalination*, **116**: 65–80 (1998).
- [48] Lee S., Lueptow R. M., [Reverse Osmosis Filtration for Space Mission Wastewater: Membrane Properties and Operating Conditions](#), *J. Membr. Sci.*, **182**: 77–90 (2001).
- [49] Loeb S., ["Sea Water Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane: Progress Report" January](#), *Contrib. Resour. Cent. Univ. Los Angeles*. **66**: 66 (1962).
- [50] Lonsdale H. K., [The Growth of Membrane Technology](#), *J. Membr. Sci.*, **10**: 81–181 (1982).
- [51] Endoh R., Tanaka T., Kurihara M., Ikeda K., [New Polymeric Materials for Reverse Osmosis Membranes](#), *Desalination*, **21**: 35–44 (1977).
- [52] Jonsson G., ["Influence of Pressure on the Compaction of Asymmetric Cellulose Acetate Membranes"](#), In: *Proceedings of the 6th International Symposium in Fresh Water from Sea*, V: 203–212 (1978).
- [53] Burghoff H., Lee K. L., Pusch W., [Characterization of Transport across Cellulose Acetate Membranes in the Presence of Strong Solute–membrane Interactions](#), *J. Appl. Polym.*, **25**: 323–347 (1980).
- [54] Lonsdale H. K., Merten U., Riley R. L., [Transport Properties of Cellulose Acetate Osmotic Membranes](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**: 1341–1362 (1965).
- [55] Vos K. D., Burriss F. O., Riley R. L., [Kinetic Study of the Hydrolysis of Cellulose Acetate in the pH Range of 2–10](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**: 825–832 (1966).

- [56] Sheppard J. D., Thomas D. G., [Effect of High Axial Velocity on Performance of Cellulose Acetate Hyperfiltration Membranes](#), *Desalination*, **8**: 1–12 (1970).
- [57] Rosenbaum S., Mahon H. I., Cotton O., [Permeation of Water and Sodium Chloride through Cellulose Acetate](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**: 2041–2065 (1967).
- [58] Matsuura T., Pageau L., Sourirajan S., [Reverse Osmosis Separation of Inorganic Solutes in Aqueous Solutions Using Porous Cellulose Acetate Membranes](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**: 179–198 (1975).
- [59] Safarpour M., Khataee A., Vatanpour V., [Thin Film Nanocomposite Reverse Osmosis Membrane Modified by Reduced Graphene oxide/TiO₂ with Improved Desalination Performance](#), *J. Membr. Sci.*, **489**: 43–54 (2015).
- [60] Yip N. Y., Tiraferri A., Phillip W. A., Schiffman J. D., Elimelech M., [High Performance Thin-Film Composite Forward Osmosis Membrane](#), *Environ. Sci. Technol.*, **44**: 3812–3818 (2010).
- [61] Zirehpour A., Rahimpour A., Ulbricht M., [Nano-Sized Metal Organic Framework to Improve the Structural Properties and Desalination Performance of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane](#), *J. Membr. Sci.*, **531**: 59–67 (2017).
- [62] Cadotte J. E., Petersen R. J., Larson R. E., Erickson E. E., [A New Thin-Film Composite Seawater Reverse Osmosis Membrane](#), *Desalination*, **32**: 25–31 (1980).
- [63] Gorgojo P., Jimenez-Solomon M. F., Livingston A. G., [Polyamide Thin Film Composite Membranes on Cross-Linked Polyimide Supports: Improvement of RO Performance via Activating Solvent](#), *Desalination*, **344**: 181-188 (2014).
- [64] Lau W. J., Gray S., Matsuura T., Emadzadeh D., Paul Chen J., Ismail A. F., [A Review on Polyamide Thin Film Nanocomposite \(TFN\) Membranes: History, Applications, Challenges and Approaches](#), *Water Res.*, **80**: 306–324 (2015).
- [65] Ni L., Meng J., Li X., Zhang Y., [Surface Coating on the Polyamide TFC RO Membrane for Chlorine Resistance and Antifouling Performance Improvement](#), *J. Membr. Sci.*, **451**: 205-215 (2014).
- [66] Rabiee A., Mehdipour-Ataei S., [Physical and Mechanical Properties of Sulfonated Aromatic Copolyimide Membranes](#), *E-Polymers*, **110**: 1–10 (2009).
- [67] Jagur-Grodzinski J., Jagur-Grodzinski J., [Nanostructured Polyolefins / Clay Composites: Role of the Molecular Interaction at the Interface](#), *Polym. Adv. Technol.*, **17**: 395–418 (2006).
- [68] Mehdipour-Ataei S., [Novel Thermally Stable Poly\(sulfone Ether Ester Imide\)s](#), *Eur. Polym. J.*, **41**: 91–96 (2005).
- [69] Herbert H. H., William R. J., [Permeable, Aromatic, Nitrogen-Containing Polymeric Membranes](#), *US Patent 3,567,632*, (1971).
- [70] Zhao H., Qiu S., Wu L., Zhang L., Chen H., Gao C., [Improving the Performance of Polyamide Reverse Osmosis Membrane by Incorporation of Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes](#), *J. Membr. Sci.*, **450**: 249–256 (2014).
- [71] Abbasi F., Mehdipour-Ataei S., Khademinejad S., [Novel Type of Highly Soluble and Thermally Stable Poly\(sulfone Ether Imide\)s](#), *Des. Monomers Polym.*, **18**: 789–798 (2015) .

- [72] Abbasi F., Mehdipour-Ataei S., Tabatabaei-Yazdi Z., Babanzadeh S., Abouzari-Lotf E., [Effect of Sepiolite Nanoparticles on the Properties of Novel Poly\(sulfone Ether Imide\)](#), *Polym. Adv. Technol.*, **28**: 404–410 (2017).
- [73] Mehdipour-Ataei S., Sarrafi Y., Hatami M., [Novel Thermally Stable Polyimides Based on Flexible Diamine: Synthesis, Characterization, and Properties](#), *Eur. Polym. J.*, **40**: 2009–2015 (2004).
- [74] Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., [Anisotropic Membranes from Electrospun Mats of Sulfonated/nonsulfonated Poly \(Ether Ketone\)s Containing Ion-Rich Paths as Proton Exchange Membranes](#), *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **65**: 330–336 (2016).
- [75] Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., Esfandeh M., [Microphase Separated Sepiolite-Based Nanocomposite Blends of Fully Sulfonated Poly\(ether Ketone\)/non-Sulfonated Poly\(ether Sulfone\) as Proton Exchange Membranes from Dual Electrospun Mats](#), *RSC Adv*, **5**: 2075–7208 (2015).
- [76] Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., Esfandeh M., [Proton Exchange Membranes with Microphase Separated Structure from Dual Electrospun Poly\(ether Ketone\) Mats: Producing Ionic Paths in a Hydrophobic Matrix](#), *Chem. Eng. J.*, **269**: 212–220 (2015).
- [77] Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., Esfandeh M., [Preparation and Properties of Novel Sulfonated Poly\(arylene Ether Ketone\) Random Copolymers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells](#), *Eur. Polym. J.*, **49**: 1673–1681 (2013).
- [78] Nikouei M. A., Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., [The PROMETHEE Multiple Criteria Decision Making Analysis for Selecting the Best Membrane Prepared from Sulfonated Poly\(ether Ketone\)s and Poly\(ether Sulfone\)s for Proton Exchange Membrane Fuel Cell](#), *Energy*, **119**: 77–85 (2017) .
- [79] Khodami S., Babanzadeh S., Mehdipour-Ataei S., ["Preparation of New Sulfonated Polysulfone Membrane for Desalination Application"](#), *25th Iranian Seminar of Organic Chemistry*, Iran Science and Technology University, (2017).
- [80] Nahvi R., Babanzadeh S., Mehdipour-Ataei S., Khodami S., ["Synthesis and Investigation of Poly\(aryl ether sulfide\) sulfone Membrane for Water Desalination"](#), *The First Congress on Water, Soil and Environmental Sciences*, Shahid Beheshti University, (2018).
- [81] Oroujzadeh M., Mehdipour-Ataei S., Esfandeh M., [New Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Poly\(Arylene Ether Sulfone\) Copolymers: Effect of Chain Structure on Methanol Crossover](#), *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **64**: 279–286 (2015) .
- [82] Zhu W.-P., Sun S.-P., Gao J., Fu F.-J., Chung T.-S., [Dual-Layer Polybenzimidazole/polyethersulfone \(PBI/PES\) Nanofiltration \(NF\) Hollow Fiber Membranes for Heavy Metals Removal from Wastewater](#), *J. Membr. Sci.*, **456**: 117–127 (2014).
- [83] Chen N.-J., Chang K.-C., Cheng S.-H., Tsai W.-C., [Filteration Material for Desalination](#), *US Patent 20130168312 A1*, (2012).

- [84] Teoh M. M., Wang K. Y., Bonyadi S., Yang Q., Chung T.-S., [Emerging Membrane Technologies Developed in NUS for Water Reuse and Desalination Applications: Membrane Distillation and Forward Osmosis](#), *Membr. Water Treat.*, **2**: 1–24 (2011).
- [85] Senoo M., Hara S., Ozawa S., [Permselective Polymeric Membrane Prepared from Polybenzimidazoles](#), *US Patent 3,951,920*, (1976).
- [86] Kumar S., Ahlawat W., Bhanjana G., Heydarifard S., Nazhad M. M., Dilbaghi N., [Nanotechnology-Based Water Treatment Strategies](#), *J. Nano Sci. Nano Technol. American Scientific*, **14**: 1838–1858 (2014).
- [87] Ataei S. M., Babanzadeh S., Bahri-laleh N., [Novel Thermally Stable Poly\(Sulfone Ether Ester Amide\)S with Improved Solubility](#), *E-Polymers*, **46**: 1–11 (2006).
- [88] Kimura S., Sourirajan S., [Mass Transfer Coefficients for Use in Reverse Osmosis Process Design](#), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **7**: 539–547 (1968).
- [89] Medhi M., Patil A. S., Halhalli M. R., Choubey A., Wadgaonkar P. P., Maldar N. N., [Novel Poly \(Amide-hydrazide\) S and Copoly \(Amide-hydrazide\)S from bis-\(4-aminobenzyl\) Hydrazide and Aromatic Diacid Chlorides: Synthesis and Characterization](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**: 2441–2450 (2010).
- [90] Matsuura T., Blais P., Pageau L., Sourirajan S., [Parameters for Prediction of Reverse Osmosis Performance of Aromatic Polyamide-Hydrazide \(1:1\) Copolymer Membranes](#), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **16**: 510–516 (1977).
- [91] Han R., Zhang S., Hu, L.; Guan, S.; Jian, X. [Preparation and Characterization of Thermally Stable Poly \(Piperazine amide\)/PPBES Composite Nanofiltration Membrane](#). *J. Membr. Sci.*, **70**: 91–96 (2011).
- [92] Jahanshahi M., Rahimpour A., Peyravi M., [Developing Thin Film Composite Poly \(Piperazine-Amide\) and Poly \(Vinyl-Alcohol\) Nanofiltration Membranes](#), *Desalination*, **257**: 129–136 (2010).
- [93] Gaeta S. N., Petrocchi E., Negri E., Drioli E., [Chlorine Resistance of Polypiperazineamide Membranes and Modules](#), *Desalination*, **83**: 383–387 (1991).
- [94] Cadotte J. E., King R. S., Majerle R. J., Petersen R. J., [Interfacial Synthesis in the Preparation of Reverse Osmosis Membranes](#), *J. Macromol. Sci.*, **15**: 727–755 (1981).
- [95] Munari S., Bottino A., Capannelli G., Moretti P., Bon P. P., [Preparation and Characterization of Polysulfone-Polyvinylpyrrolidone Based Membranes](#), *Desalination*, **70**: 265–275 (1988).
- [96] Riley R. L., Lyons C. R., Merten U., [Transport Properties of Polyvinylpyrrolidone-Polyisocyanate Interpolymer Membranes](#), *Desalination*, **8**: 177–193 (1970).
- [97] Sims K. J., [Spiral Wound Pressure Membrane Module](#), *US Patent 4,735,717*. (1988).
- [98] Ito Y.; Kotera, S.; Inaba, M.; Kono, K.; Imanishi, Y. [Control of Pore Size of Polycarbonate Membrane with Straight Pores by Poly \(Acrylic Acid\) Grafts](#). *Polymer (Guildf)*. **31**: 2157–2161 (1990).
- [99] Tung K.-L., Chuang C.-J., [Effect of Pore Morphology on Fluid Flow and Particle Deposition on a Track-Etched Polycarbonate Membrane](#), *Desalination*, **146**: 129–134 (2002).

- [100] Miao J., Chen G., Gao C., [A Novel Kind of Amphoteric Composite Nanofiltration Membrane Prepared from Sulfated Chitosan \(SCS\)](#), *Desalination*, **181**: 173–183 (2005).
- [101] Li B.-B., Xu Z.-L., Qusay F. A., Li R., [Chitosan-Poly \(Vinyl Alcohol\)/poly \(acrylonitrile\) \(CS-PVA/PAN\) Composite Pervaporation Membranes for the Separation of Ethanol-water Solutions](#), *Desalination*, **193**: 171–181 (2006).
- [102] Oikawa E., Nozawa H., [Synthesis and Properties of Polyhydrazides and Polyoxadiazoles Containing Pyridine Rings in the Polymer Backbone](#), *Polym. Bull.*, **13**: 481–488 (1985).
- [103] Nunes S. P., Maab H., Francis L., [Membrane for Water Purification](#), *US Patent 20130206694A1*, (2013).
- [104] Maab H., Nunes S. P., [Porous Polyoxadiazole Membranes for Harsh Environment](#), *J. Membr. Sci.*, **445**: 127–134 (2013).
- [105] Duong P. H. H., Chisca S., Hong P.-Y., Cheng H., Nunes S. P., Chung T.-S., [Hydroxyl Functionalized Polytriazole-Co-Polyoxadiazole as Substrates for Forward Osmosis Membranes](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**: 3960–3973 (2015).
- [106] Bechhold H., [Kolloidstudien Mit Der Filtrationsmethode](#), *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie.*, **13**: 527–533 (1907).
- [107] Loeb S., Sourirajan S., [Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane](#), *Adv. Chem.*, **38**:117–132 (1963).
- [108] Michaels A. S., [High Flow Membrane](#), *US Patent 3,615,024*. (1971).
- [109] Yang W., Cicek N., Ilg J., [State-of-the-Art of Membrane Bioreactors:Worldwide Research and Commercial Applications in North America](#), *J. Membr. Sci.*, **270**: 201–211 (2006).