

بهبود غشای پلیمری پلی‌اتر سولفون به وسیله‌ی اسیداولئیک برای فرآیند تقطیر غشایی

رضوانه رمضانی‌دارابی^۱، گلرخ سیار^۲، محسن جهانشاهی^۳، مجید پیروی^۴

۱ کارشناس ارشد، گروه تحقیق غشایی، پژوهشکده فناوری نانو، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۲ کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، موسسه آموزش عالی کاوش، محمودآباد، ایران

۳ استاد، گروه تحقیق غشایی، پژوهشکده فناوری نانو، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۴ استاد، دانشکده مهندسی شیمی، موسسه آموزش عالی کاوش، محمودآباد، ایران

۵ دانشیار، گروه تحقیق غشایی، پژوهشکده فناوری نانو، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۳/۲۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۶/۲۶

به‌منظور بهبود شار آب و پس‌زنی غشاهای پلی‌اتر سولفونی در فرآیند تقطیر غشایی، غشای پلی‌اتر سولفون را با استفاده از اسیداولئیک به‌عنوان عامل آبگریز کننده بهبود دادیم. غشاهای سنتز شده توسط فرآیند جدایش فازی سنتز شده و همچنین تاثیر اسیداولئیک بر روی آبگریزی، تخلخل، زبری سطح، مورفولوژی و عملکرد فرآیند تقطیر غشایی را مورد بررسی قرار دادیم. برای ارزیابی غشاهای ساخته شده از آزمون‌های اندازه‌گیری زاویه تماس، طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان، میکروسکوپ نیروی اتمی و اندازه‌گیری میزان تخلخل غشا استفاده شده است. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که حضور مقدار کمی از اسیداولئیک در غشا سبب افزایش آبگریزی و تخلخل غشا شده است و همچنین شار و پس‌زنی غشاها را بهبود بخشیده است. افزایش بیش از حد اسیداولئیک نه تنها تاثیر مثبتی روی عملکرد غشا ندارد بلکه می‌تواند کارایی غشا را کاهش دهد. غلظت بیش از حد اسیداولئیک در برخی نواحی مانع عبور بخارهای حاصل از تبخیر از طریق حفرات می‌گردد و به همین دلیل کاهش شار غشا را به همراه خواهد داشت.

حکایت

تقطیر غشایی، پلیمر پلی‌اتر سولفون، آبگریزی، شار آب، اسیداولئیک

واژگان کلیدی

Modification of PES Polymeric Membrane by Oleic Acid for Membrane Distillation Process

R. Ramezani-Darabi¹, G. Sayar², M. Jahanshahi^{3,4}, M. Peyravi⁵

1. M.Sc., Membrane Research Group, Nanotechnology Research Institute, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran
2. M.Sc., School of Chemical Engineering, Kavosh Institute of Higher Education, Mahmood Abad, Iran
3. Professor, Membrane Research Group, Nanotechnology Research Institute, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran
4. Professor, School of Chemical Engineering, Kavosh Institute of Higher Education, Mahmood Abad, Iran
5. Associate Professor, Membrane Research Group, Nanotechnology Research Institute, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

Abstract

In order to enhance the water flux and rejection of polyethersulfone (PES) membranes for membrane distillation process (MDP), we have developed a new PES membrane using a oleic acid as a hydrophobic agent. The synthesis membranes are fabricated via the phase inversion procedure and we examined the effects of oleic acid on hydrophobicity, porosity, surface roughness, morphology and MDP performance. For the membrane characterization, the produced membranes were characterized by contact angle, FTIR spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, atomic force microscopy and porosity measurements. The outcomes demonstrated that the presence of the small amount of oleic acid in the membrane has led to an increment in the membrane hydrophobicity and porosity, and also improves the water flux and rejection of the MDP. The increment amount of oleic acid not only have no positive efficacy on the membrane performance, but can also reduce the MDP efficiency. In some areas, the excess concentration of oleic acid prevents the crossing of vapors evaporation through the cavities, so it will diminish the MDP flux.

Keywords

Membrane distillation process, Polyethersulfone polymer, Hydrophobicity, Water flux, Oleic acid.

۱- مقدمه

آب یکی از پارامترهای ضروری برای حفظ یک محیط سالم در جوامع امروزی به شمار می‌آید. حدود ۷۵٪ از سطح زمین را آب فراگرفته است و تقریباً ۹۷٪ از آب سطحی را آب دریاها و اقیانوس‌ها شامل می‌شود. اگرچه آب در دسترس بسیار فراوان است اما آب شیرین به راحتی از این منابع نامحدود قابل استخراج نیست [۱-۳]. شیرین‌سازی یکی از روش‌های جداسازی است که آب شور را به دو جریان تبدیل می‌کند، یک جریان آب نسبتاً خالص و دیگری آبی با غلظت بالای نمک [۴، ۵].

در سال‌های اخیر، تعداد واحدهای شیرین‌سازی آب بطور چشم‌گیری افزایش پیدا کرده است. اگرچه افزایش ظرفیت کارخانه‌های آب شیرین‌کن منجر به برطرف کردن بخش عمده‌ای از نیازهای جامعه شده است، اما این امر سبب افزایش هزینه‌های اقتصادی در بخش نمک‌زدایی شده است. متأسفانه روش‌های متداول نمک‌زدایی شامل MSF و RO نیازمند مقدار زیادی انرژی است که منجر به افزایش هزینه‌ها می‌شود. به همین دلیل یک فرآیند با هزینه کم و مصرف پایین انرژی برای شیرین‌سازی آب مورد نیاز است، در نتیجه پیدا کردن فناوری مناسب برای نمک‌زدایی از آب یکی از نگرانی‌های جامعه علمی می‌باشد [۶].

در میان فرایندهای نمک‌زدایی، اخیراً تقطیر غشایی توجه محققان را به خود جلب کرده است. فرآیند تقطیر غشایی براساس تعادل گاز-مایع و نفوذ از غشا آبریز استوار است. در این فرآیند ابتدا مایع در سمت خوراک گرم تبخیر می‌شود، سپس بخار از طریق غشا عبور می‌کند و در طرف دیگر غشا این بخار نفوذی چگالش می‌یابد. خوراک ورودی در دمای ۸۰-۴۰ درجه سانتیگراد در تماس با غشا قرار می‌گیرد و به دلیل تفاوت فشار بخار در دو طرف غشا که منتج از اختلاف دماست، نفوذ بخار از غشا آبریز صورت می‌گیرد. انتقال جرم در مرزها با تئوری فیلمی و در غشا با مدل Dusty gas آنالیز می‌شود [۷-۹]. از مزایای این فرآیند می‌توان به دستیابی به محصول خالص (تقریباً ۱۰۰٪)، احتیاج به منبع انرژی کم (دمای پایین و فشار اتمسفریک)، هزینه پایین برای جلوگیری از گرفتگی، استفاده برای محلول‌های آزوتوتروپ اشاره کرد [۱۰].

همانند دیگر فرایندهای غشایی انتخاب غشا در فرآیند تقطیر غشایی بسیار حایز اهمیت می‌باشد. غشاهای پلیمری به دلیل قیمت ارزان و سهولت ساخت به وسیله فرآیند جدایش فازی بیش از سایر غشاها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. از جمله غشاهای پلیمری می‌توان به غشاهای ساخته شده از جنس پلی‌پروپیلن، پلی‌تترا فلئورو اتیلن، تفلون، پلی‌امید، پلی‌ایمید، پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون اشاره کرد. هر کدام از این مواد براساس ساختار شیمیایی خود، دما و pH محیط، حلالیت مواد و مقاومت آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند. تحقیقات نشان داده که استفاده از غشاهای آبریز سبب بهبود عملکرد فرآیند تقطیر غشایی می‌گردد. از میان پلیمرهای آبریز مختلف پلی‌پروپیلن

و پلی‌تترا فلئورو اتیلن رایج‌ترین مواد برای ساخت غشا هستند. با این وجود از آنجا که هر دو پلیمر ذکر شده معمولاً از طریق روش‌های انبساطی یا حرارتی تولید می‌شوند، تخلخل نسبتاً پایین غشاهای پلی‌پروپیلن و پلی‌تترا فلئورو اتیلن موجب محدود شدن افزایش شار شده و در نتیجه مهم‌ترین مزیت غشاهای الیاف میان تهی (یعنی نسبت سطح به حجم بالا) قابل استفاده نخواهد بود. در این پژوهش برای ساخت غشا پلیمر پلی‌اتر سولفون به دلیل قیمت ارزان، سهولت ساخت توسط روش جدایش فازی، مقاومت شیمیایی و حرارتی و همچنین ویژگی‌های مکانیکی مورد استفاده قرار گرفته است، اما این پلیمر به نسبت آبدوست می‌باشد. همان‌طور که قبلاً گفته شد آبریزی غشاها مهم‌ترین مساله در فرآیند تقطیر غشایی است. به این معنی که تنها بخار حاصل از محلول خوراک می‌تواند از حفرات غشا عبور کند. اگر قطرات مایع از حفرات غشا عبور کند پدیده ترشوندگی غشا اتفاق می‌افتد و در این حالت انتخاب پذیری غشا کاهش می‌یابد و فرآیند تقطیر غشایی نمی‌تواند موثر واقع شود. برای جلوگیری از ترشوندگی غشا، می‌توان به اصلاح غشا توسط موادی با طبیعت آبریز پرداخت. اصلاح سطح و اصلاح ترکیبی دو تکنیک عمده جهت بهینه کردن غشاها است که در نهایت می‌تواند باعث بهبود عملکرد غشا شود. در روش اصلاح سطح، اغلب خصوصیات مورد نظر در بالا و یا پایین سطح ایجاد می‌شود که با پیوند زدن و یا غوطه‌وری امکان پذیر است اما در اصلاح ترکیبی هم سطح و هم بالک غشا اصلاح می‌شود [۱۰]. در این پژوهش، به بهینه کردن سطح غشا با روش غوطه‌وری پرداخته شد تا سطح غشای PES با ماده آبریز بهینه و آبریز تر شود. در این پژوهش از اسیداولئیک برای آبریز کردن غشا در فرآیند تقطیر غشایی استفاده شده است. همچنین غشاهای سنتز شده از غلظت‌های مختلف اسیداولئیک از نظر تخلخل، آبریزی، ساختار لایه رویی، ساختار سطح مقطع عرضی و همچنین میزان شار آب و پس‌زنی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علاوه بر این‌ها در این پژوهش مکانیزم تقطیر غشایی و همچنین روابط لازم برای محاسبه انتقال جرم و حرارت ارائه می‌گردد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد اولیه

از پلیمر پلی‌اتر سولفون (ultrason 6020) به عنوان پلیمر اصلی و سازنده غشا و پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدین (Merck) به عنوان ایجاد کننده حفرات سطح غشا استفاده شده است. از دی متیل استامید (Merck) با خلوص ۹۹/۸٪ به عنوان حلال برای آماده سازی محلول ریخته‌گری استفاده شده است. اسیداولئیک ساخت شرکت سیگما آمریکا به عنوان عامل آبریز کننده نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

۲-۲- روش ساخت غشا آبریز پلی‌اتر سولفون

در این پژوهش جهت ساخت غشای نامتقارن پلی‌اتر سولفون از روش تغییر فاز توسط رسوب‌دهی غوطه‌وری استفاده شده است. بر این

غشا وابسته به فشار بخار محلول دو طرف غشا به عنوان نیرو محرکه می باشد و بصورت زیر بیان می شود:

$$J = k \Delta p \quad (1)$$

که در رابطه بالا J شار تولید شده در غشا، Δp اختلاف فشار بخار آب و K ضریب انتقال جرم کلی است که از جمع سه مقاومت برای انتقال جرم آب توسط رابطه زیر محاسبه می شود:

$$k = \left(\frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_p} \right) \quad (2)$$

K_f و K_m و K_p ضرایب انتقال جرم در محلول خوراک و غشا و محلول نفوذی هستند که روابط لازم برای محاسبه آنها را در زیر آورده شده است. به طور کلی زیر نویس های f ، m و p در روابط زیر به معنای مقدار آن پارامتر به ترتیب در محلول خوراک، غشا و محلول نفوذی می باشند.

تئوری Dusty gas انتقال جرم در غشا را با چهار مکانیزم توضیح می دهد که عبارتند از: نفوذ مولکولی، نفوذ نادن، جریان ویسکوز و نفوذ ساختاری که در این فرایند جریان ویسکوز و نفوذ ساختاری ناچیز و قابل صرف نظر کردن می باشد. چنانچه برخورد بین مولکول ها و دیواره تعیین کننده باشد یا به عبارت دیگر قطر حفره ها کوچک باشد ضریب انتقال جرم با نفوذ نادن بصورت زیر نمایش داده می شود:

$$k_{mk} = 1.064 \frac{r \varepsilon}{\tau \delta} \left(\frac{M}{RT} \right)^{1/2} \quad (3)$$

که در رابطه بالا ε ، τ و δ به ترتیب شعاع متوسط منافذ، تخلخل، ضخامت و انحنای غشا و M ، R و T به ترتیب وزن مولکولی، ثابت گاز ایده آل و دمای مطلق می باشند.

اگر برخورد بین مولکول ها نقش اصلی را ایفا کند یا به عبارت دیگر قطر حفره های غشا بزرگ باشد، ضریب انتقال جرم از غشا توسط نفوذ مولکولی بصورت زیر بیان می شود:

$$K_{mm} = \frac{1}{Y_{ln}} \frac{D \varepsilon M}{\tau \delta RT} \quad (4)$$

$$D = \frac{0.001858T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \delta AB^2 \dot{U}_{AB}} \quad (5)$$

که در آن MA و MB به ترتیب وزن مولکولی اجزای A و B ، P فشار کل، δ قطر برخورد موثر و $AB\Omega$ تابع برخورد می باشد. همچنین هر دو نوع نفوذ بیان شده ی بالا به اندازه حفرات غشا وابسته می باشند.

لایه های مرزی در محلول های دو طرف غشا وجود دارند و ممکن است مقاومت های بزرگی برای انتقال جرم با توجه به شرایط فیزیکی محلول ها و شرایط هیدرودینامیکی اعمال شده بر سیستم

اساس، ابتدا باید محلول کاملاً یکنواختی از پلیمر در حلال مناسب تهیه نمود. ابتدا میزان ۱۶٪ وزنی از پلیمر پلی اترسولفون، ۲٪ از پلی وینیل پیرولیدین و همچنین مقادیر ۰، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ درصد وزنی از اسید اولئیک در حلال دی متیل استامید (DMAC) حل گردید. فرایند حل شدن تا زمانی که محلول همگن شود ادامه می یابد. پس از این فرایند، محلول پلیمری دور از نور به مدت ۸ ساعت بدون هم زدن نگه داشته شده تا حباب های احتمالی از محلول خارج گردند. سپس محلول توسط ضخامت دهنده یا فیلم کش روی پارچه پلی استری با ضخامت ۱۰۰ میکرومتر کشیده شده و بلافاصله در حمام شامل آب مقطر غوطه ور گردیده تا جدایش فازی اولیه رخ دهد (غشاها در آب مقطر به مدت یک روز نگه داری می شوند). در پایان نیز غشاها از آب خارج شده و در دمای اتاق بین کاغذ صافی قرار داده می شوند تا خشک گردند [۱۱].

۲-۳- ساخت سیستم آزمایشگاهی تقطیر غشایی

در این پژوهش برای بررسی عملکرد غشاها ساخت شده از سیستم آزمایشگاهی که یک شماتیک ساده از آن در شکل ۱ نمایش داده شده، استفاده شده است. دستگاه تقطیر غشایی تماس مستقیم شامل یک سل از جنس پلکسی گلس به ابعاد 150×100 mm با دو محفظه مستطیلی شکل جهت شیرین سازی می باشد. محلول خوراک نمکی توسط پمپ دیافراگمی به درون محفظه غشایی هدایت می شود. به منظور کنترل دقیق دما در هر دو سمت محفظه غشا دما سنچ تعبیه شده است. جریان خوراک با غلظت $3/5$ g/lit و در دمای $60^\circ C$ با دقت $\pm 3^\circ C$ پس از ورود به محفظه غشایی از روی سطح غشا آبریزر نانو کامپوزیتی عبور کرده و از آن خارج می شود. ظرف خوراک نیز در یک حمام مجهز به کنترل کننده دما نگهداری شده است. این در حالی است که دمای سطح تراوه به وسیله یک ژاکت خنک کننده در دمای $20^\circ C$ با دقت $\pm 3^\circ C$ قرار دارد. غشا میکرومتخلخل آب گریز با ناحیه موثر 230 cm که در هر دو طرف محفظه یکسان می باشد، حائلی میان دو جریان خوراک داغ و تراوه سرد ایجاد می کند. هر دو جریان خوراک و تراوه به صورت مداوم از طریق ماژول های غشایی سیرکوله شده اند. نرخ جریان در سمت محلول خوراک داغ و تراوه سرد به ترتیب در نرخ 400 ml/min و 200 ml/min می باشد [۱۲].

۲-۴- انتقال جرم و حرارت در تقطیر غشایی

در تقطیر غشایی تماس مستقیم ابتدا در سمت محلول خوراک، مایع با گرفتن گرمای نهان تبخیر بخار می شود. این گرمای مورد نیاز برای تبخیر به وسیله هدایت یا جابجایی از محلول خوراک و یا به وسیله هدایت از طریق غشا تامین می شود. سپس بخار ایجاد شده از طریق غشا نفوذ کرده و در سمت مقابل با مجاورت محلول سرد و از دست دادن گرمای نهان تبخیر چگالش می یابد. چون تفاوت دمایی در هر طرف غشا مقدار اندکی است، فرض می کنیم محلول در هر دو سمت غشا همدمای باشد. در معادله اساسی انتقال جرم، شار عبوری از

$$k_{MEM} = \frac{k_{cm}}{a} - n_w C_{pg} \quad (15)$$

که T_{m2} دمای سطح نفوذی غشا، C_{pg} گرمای ویژه در فشار ثابت در فاز گاز آب، δ ضخامت غشا و K_{cm} ضریب هدایت گرمایی موثر غشا می‌باشد که بصورت زیر محاسبه می‌شوند:

$$K_{cm} = \varepsilon k_a + (1 - \varepsilon) k_s \quad (16)$$

و K_a و K_s ضرایب هدایت گرمایی جامد و هوا می‌باشند.

شار گرمایی کل که از غشا به توده محلول نفوذی منتقل می‌شود با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$h_b = h_{HF} + n_w C_{PL} \quad (17)$$

$$Q = h_b (T_{m2} - T_p) \quad (18)$$

که h_{HF} ضریب انتقال گرمایی فیلم و C_{PL} گرمای ویژه مایع است [۱۳].

۲-۵- ارزیابی عملکرد غشا

ارزیابی عملکرد غشاهای نانو کامپوزیتی با اندازه‌گیری حجم چگالش جمع‌آوری شده در محفظه تراوه در یک دوره از پیش تعیین شده با استفاده از رابطه زیر انجام شده‌است.

$$J = \frac{\Delta V}{A_m \Delta t} \quad (19)$$

که در آن J ($L/m^2 \cdot h$) شار عبوری از غشا، ΔV (kg) وزن بخار چگالیده شده، A_m (m^2) سطح موثر غشا و Δt (h) زمان انجام واکنش می‌باشد. میزان پس‌زنی نمک سدیم کلراید به عنوان خوراک در سیستم تقطیر غشایی تماس مستقیم مورد آزمایش قرار گرفت. برای محاسبه میزان پس‌زنی نمک از دستگاه هدایت‌سنج، میزان هدایت الکتریکی خوراک و محلول نفوذ کرده از غشا توسط رابطه‌ی زیر اندازه‌گیری شده‌است.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (20)$$

که در آن R پس‌زنی غشا که بدون واحد می‌باشد و C_p (mol/L) و C_f (mol/L) به ترتیب غلظت نمک در تراوه و خوراک را نشان می‌دهند.

۲-۶- تعیین تخلخل غشا

میزان تخلخل غشا از روش خشک‌تر تعیین شده‌است:

$$\varepsilon = \frac{(m_{wet} - m_{dry})}{\frac{(m_{wet} - m_{dry})}{\rho_w} + \frac{m_{dry}}{\rho_p}} \times 100 \quad (21)$$

که در آن m_{dry} وزن غشا خشک، m_{wet} وزن غشا ترشده، ρ_w چگالی مایع و ρ_p چگالی غشا می‌باشد [۱۴].

بوجود آورند. ضرایب انتقال جرم لایه‌های مرزی محلول‌ها با استفاده از روابط تجربی محاسبه می‌شوند:

$$Sh = b_1 Re^{b_2} Sc^{b_3} \quad (6)$$

که ضرایب b_1 ، b_2 و b_3 با توجه به شرایط هیدرودینامیکی مشخص می‌شوند و اعداد بدون بعد رینولدز، اشمیت و شرودد بصورت زیر می‌باشند.

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu} \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_w} \quad (8)$$

$$Sh = \frac{K_i L}{D_w} \quad (9)$$

که در روابط بالا ρ ، μ ، L ، u ، D_w و K_i به ترتیب چگالی مایع، سرعت خطی سیال، طول هندسی، ویسکوزیته دینامیکی، ضریب انتقال جرم کلی و ضریب نفوذ آب می‌باشند.

ضریب نفوذ آب D_w با استفاده از رابطه تجربی زیر تخمین زده می‌شود:

$$D_w = \frac{(117.3 \times 10^{-18})(\phi D_w)^{1/2} T}{\mu^{0.6} A} \quad (10)$$

برای یکنواخت کردن واحدهای k_f و k_p با k_m از رابطه زیر استفاده می‌کنیم:

$$K_i = \frac{k_i C_i M_w}{(X_s)_{lm} \gamma P^*} \quad (11)$$

در اینجا C_i غلظت مولی محلول، γ ضریب فعالیت و P^* فشار بخار اشباع می‌باشد.

در تقطیر غشایی انتقال جرم و گرما بهم پیوسته هستند و یک جریان آنتالپی از سمت محلول خوراک به سمت محلول نفوذی انجام می‌شود. با صرف نظر از جریان گرمایی که به سبب اختلاف غلظت رخ می‌دهد، شار گرمایی کل از توده محلول خوراک به غشا منتقل می‌شود و با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$h_b = h_{HF} + n_w C_{PL} \quad (12)$$

$$Q = h_b (T_h - T_{ml}) \quad (13)$$

که h_{HF} ضریب انتقال گرمایی فیلم و C_{PL} گرمای ویژه فاز مایع است.

با فرض اینکه هوای داخل حفره‌ها ساکن باشد، هدایت از طریق غشا شامل هدایت از طریق قسمت جامد غشا و هدایت از طریق مخلوط هوا و بخار می‌باشد و بصورت زیر محاسبه می‌شود:

$$Q = k_{MEM} (T_{m1} - T_{m2}) + n_w \quad (14)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات غشاهای MDP ساخته شده

۳-۱-۱- آزمون FTIR

به منظور به دست آوردن اطلاعات بیشتر در رابطه با اثر باقیمانده از اسیداولئیک درون ساختار غشا منحنی FTIR از غشا ساخته شده گرفته شد که در شکل ۲ نشان داده شده است.

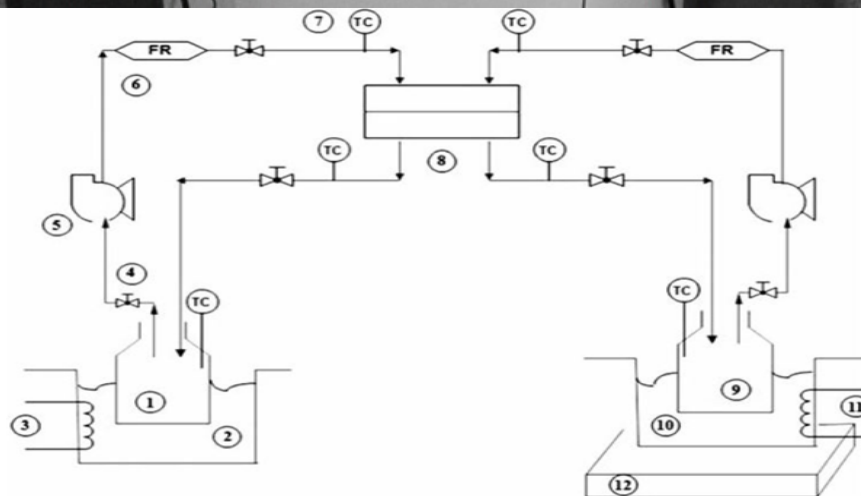
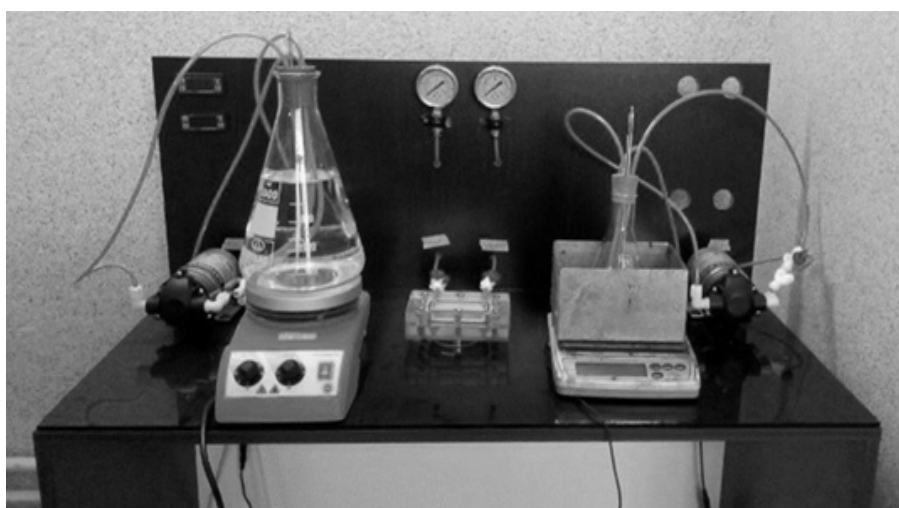
پیک کششی حلقه بنزن در محدوده 1580 cm^{-1} ، پیوند کششی C-C در محدوده 1488 cm^{-1} ، پیوند کششی آروماتیک اتر در محدوده 1244 cm^{-1} و پیوند کششی C-O در محدوده 1106 cm^{-1} که نشان دهنده پلی اتر سولفون خالص در غشا می باشد. پیوندهای OH (کربوکسیلیک اسید) در محدوده $3300-3000\text{ cm}^{-1}$ و گروه کربونیل C در محدوده 1680 cm^{-1} و پیوند دوگانه C=C در محدوده $1450-1650\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده آن است که اسیداولئیک در محلول قالبی موجود می باشد.

۳-۱-۲- تصاویر FESEM از سطح بالایی و سطح

مقطع عرضی غشاهای ساخته شده

برای بررسی ساختار عرضی غشاها و در پاره‌ای از اوقات برای بررسی ساختار سطح رویی و زیرین غشاها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده می شود. تصاویر FESEM از سطح مقطع عرضی غشاهای پلی اترسولفونی با غلظت‌های مختلف از اسیداولئیک در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر گرفته شده بیانگر این مطلب است که غشاهای ساخته شده همگی دارای ساختار نامتقارن بوده و شامل یک لایه بالایی ضخیم متخلخل با حفرات نزدیک به هم درون ماتریکس پلیمری است و یک لایه با حفرات انگشت‌گون می باشد.

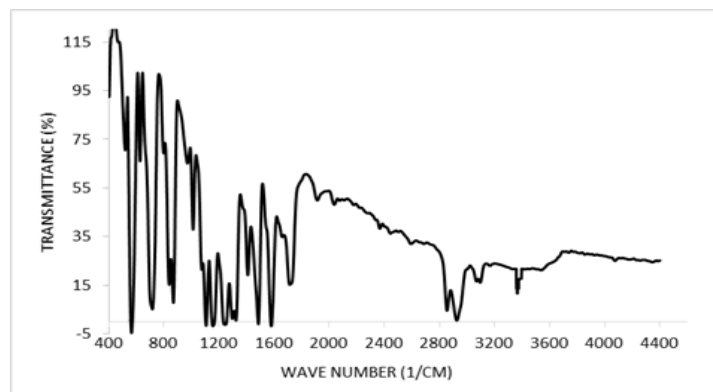
عکس‌های FESEM نشان می دهند که افزودن مقدار کمی از اسیداولئیک در محلول قالب پلی اترسولفون توانسته ضخامت لایه بالایی را کاهش دهد و علاوه بر آن حفرات انگشت‌گون را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد. در واقع زمانی که یک غشا به وسیله یک پلیمر آبدوست مانند پلی اترسولفون با فرایند جدایش



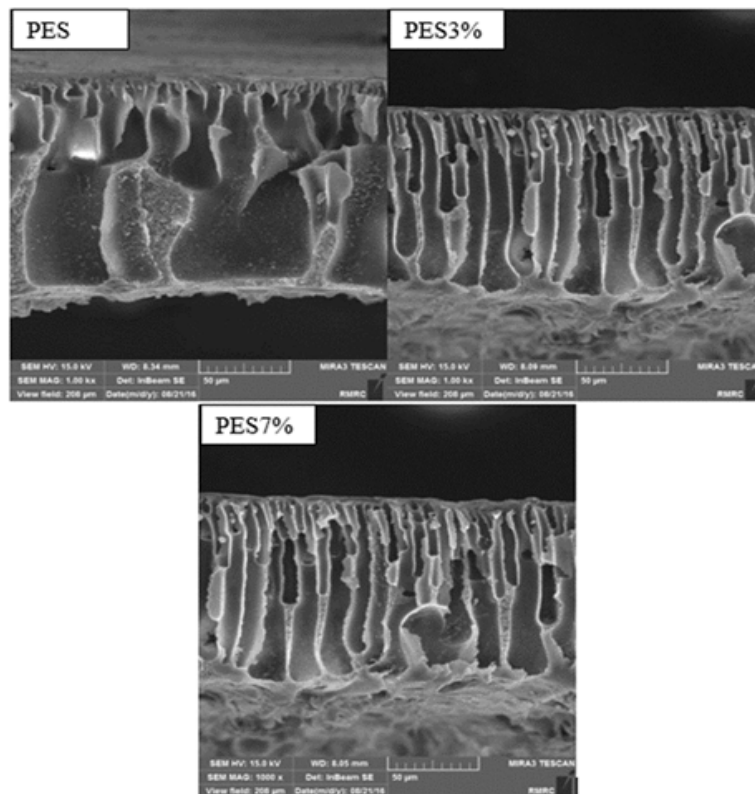
شکل ۱: شماتیک سیستم تقطیر غشایی (۱) محلول خوراک، (۲) حمام گرم، (۳) هیتر، (۴) شیر کنترل، (۵) پمپ، (۶) فلومتر، (۷) دماسنج، (۸) سل غشا، (۹) محلول تراوه، (۱۰) حمام سرد، (۱۱) خنک کننده، (۱۲) ترازو

پلیمری کاهش می‌یابد. علاوه بر این، افزودن اسیداولئیک بر ضریب نفوذ محلول انعقادی (آب) تأثیر می‌گذارد و سرعت فرآیند تغییر فاز محلول ریخته‌گری را افزایش می‌دهد. در واقع حضور ذرات یا افزودنی‌ها در محلول پلیمری سبب می‌شود که پایداری ترمودینامیکی فیلم کست شده کاهش پیدا کند و میزان فرآیند تغییر فاز افزایش پیدا کند یعنی در طول انتقالات حلال و غیر حلال در حمام آب (فرآیند تغییر فاز)، مقدار حلال انتقال یافته به حمام انعقاد نسبت به میزان غیر حلال (آب) انتقال یافته به فیلم کست شده افزایش می‌یابد که سبب ایجاد یک غشا با تخلخل بالا می‌شود. همچنین محدودیت فضایی بین مولکول‌های اسید چرب حل شده و تأثیر آنها بر روی زنجیره‌های پلیمری نیز به عنوان

فازی ساخته می‌شود، درست قبل از غوطه‌وری قالب پلیمری درون حمام انعقاد این آبدوستی بر شکل‌گیری ساختار لایه بالایی تأثیر می‌گذارد. به همین دلیل این لایه به عنوان یک حامل (فاصله) عمل می‌کند که نفوذ حلال و غیرحلال را در طی انجام فرآیند جابجایی فاز کند می‌کند و در نتیجه یک لایه بالایی خیلی ضخیم و چگال ایجاد می‌گردد. به‌طور کلی افزودنی‌ها به عنوان غیرحلال در برابر پلیمر پایه در غشا به کار می‌روند زیرا که مورفولوژی لایه بالایی و پایینی به شدت تحت تأثیر نرخ انعقاد در محلول قالب‌ریزی شده می‌باشد. افزودن اسیداولئیک به محلول ریخته‌گری منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی بین اسیداولئیک و پلیمر می‌شود که در نتیجه‌ی تشکیل این کمپلکس‌ها تعامل بین زنجیره‌های



شکل ۲: آزمون FTIR از غشای حاوی اسید اولئیک



شکل ۳: تصاویر سطح مقطع عرضی غشای خام و غشاهای حاوی اسیداولئیک

۳-۱-۴- اثر افزودن اسیداولئیک در میزان آبگریزی
 زاویه تماس معیاری از ترشوندگی سطح جامد توسط مایع است. در شرایط ترشدن کامل سطح (پخش شدن مایع روی سطح جامد)، زاویه تماس 0° است. در صورتی که زاویه تماس بین 0° و 90° باشد، سطح جامد قابلیت ترشوندگی دارد و در شرایطی که این زاویه بیش از 90° باشد، ترشوندگی سطح بسیار کم است. در مواد بسیار آبگریز که پدیده لوتوس در آن‌ها مشاهده می‌شود، زاویه تماس به حد تئوری خود، 180° میل می‌کند. در واقع، سطوح دارای زاویه تماس بیش از 90° ، آبگریز هستند و خواص نظیر ترشوندگی ضعیف، چسبندگی بسیار کم و انرژی آزاد سطحی پایین از خود بروز می‌دهند. بالعکس، در شرایطی که زاویه تماس کوچک است (کمتر از 90°)، سطح آبدوست نامیده می‌شود که در مقایسه با سطوح دارای زاویه تماس بزرگتر، ترشوندگی و چسبندگی بهتر و انرژی آزاد سطحی بالاتری دارد. برای بررسی اثر افزودن اسیداولئیک در آبگریزی غشاهای اصلاح شده، زاویه تماس آب انجام شد که میزان ترشوندگی غشاهای در شکل ۶ و جدول ۳ نشان داده شده‌اند. نتایج حاکی از آنست که غشاهای اصلاح شده بوسیله افزودن اسیداولئیک آبگریزی بیشتری را نسبت به غشاهای پلی‌اترسلفونی از خود نشان می‌دهند. مطالعات در سطوح آبگریز (طبیعی و مصنوعی) نشان می‌دهد که زبری سطح و کاهش انرژی سطحی در ایجاد سطوح آبگریز امری حیاتی هستند. از آنجایی که اسیداولئیک ماده‌ای آبگریز است بنابراین آبگریزی غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده می‌تواند به اثر تعادل میان انرژی سطحی کم ایجاد شده به وسیله اسیداولئیک و همچنین زبری سطح متاثر از حضور نانوذرات نسبت داده شود. علت آبدوستی غشا 0% وزنی حضور باندهای اتری در زنجیره‌ی پلی‌اترسلفونی است در حالیکه علت افزایش آبگریزی سطح غشاهای حاوی اسید چرب وجود خود اسیداولئیک در ساختار غشا می‌باشد که افزودن آن به سطح غشا باعث افزایش آبگریزی

عاملی موثر بر بهبود تخلخل غشاهای حاوی اسیداولئیک در نظر گرفته می‌شود [۱۵].

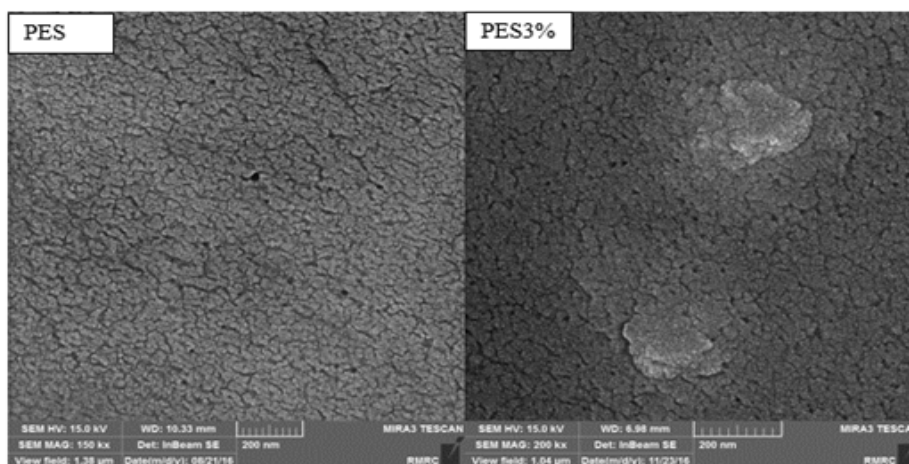
نتایج آنالیز تخلخل غشاهای ساخته شده از روش خشک تر در جدول ۱ ارائه شده است، همچنین تخلخل سطحی غشاهای به وسیله‌ی تصاویر FESEM (شکل ۴) قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با اضافه کردن اسیداولئیک در ساختار غشا تخلخل غشا افزایش یافته است. قابل ذکر است که به دلیل آبگریزی بودن غشاهای مایع ترکنده مورد استفاده بوتان می‌باشد.

۳-۱-۳- آزمون AFM

زبری سطح به وسیله عکس‌های AFM دو و سه بعدی تخمین زده شده‌اند (شکل ۵). همان‌طور که دیده می‌شود مورفولوژی سطح غشاهای پلی‌اترسلفونی بعد از افزودن اسیداولئیک تغییر یافته است. غشا پلی‌اترسلفونی زبری کمتری نسبت به غشاهای اصلاح شده با اسیداولئیک دارد. جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش میزان اسیداولئیک به عنوان افزودنی، میزان زبری غشاهای افزایش یافته که این به سبب افزایش برآمدگی‌های روی سطح غشا می‌باشد. افزایش زبری سبب افزایش نواحی در دسترس برای انتقال آب می‌گردد که این امر منجر به افزایش شار آب می‌گردد.

جدول ۱: نتایج تخلخل غشای خام و غشاهای حاوی نانوذره

میزان تخلخل	نوع غشا
۷۵	PES
۸۱	PES3%
۸۴	PES5%
۸۶	PES7%
۸۹	PES10%



شکل ۴: نتایج تخلخل سطحی غشاهای ساخته شده با آنالیز FESEM

غشا شده‌است [۱۶ و ۱۵].

پس‌زنی نمک با استفاده از محلول $3/5 \text{ kg/m}^3$ نمک سدیم کلرید به عنوان خوراک و آب خالص به عنوان تراوه در دو جهت و در تماس با غشا بکار گرفته شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است با افزایش غلظت اسیداولئیک از ۰ تا ۳٪ وزنی تراوش پذیری آب از $7/5 \text{ lit/m}^2 \cdot \text{h}$ به $17/1 \text{ lit/m}^2 \cdot \text{h}$ افزایش یافته و پس از آن روند کاهشی‌کننده‌ی مشاهده می‌شود که این افزایش به دلیل افزایش آبرگریزی و تخلخل غشا بوده است. در حالت کلی، عملکرد

۲-۳ عملکرد غشاها

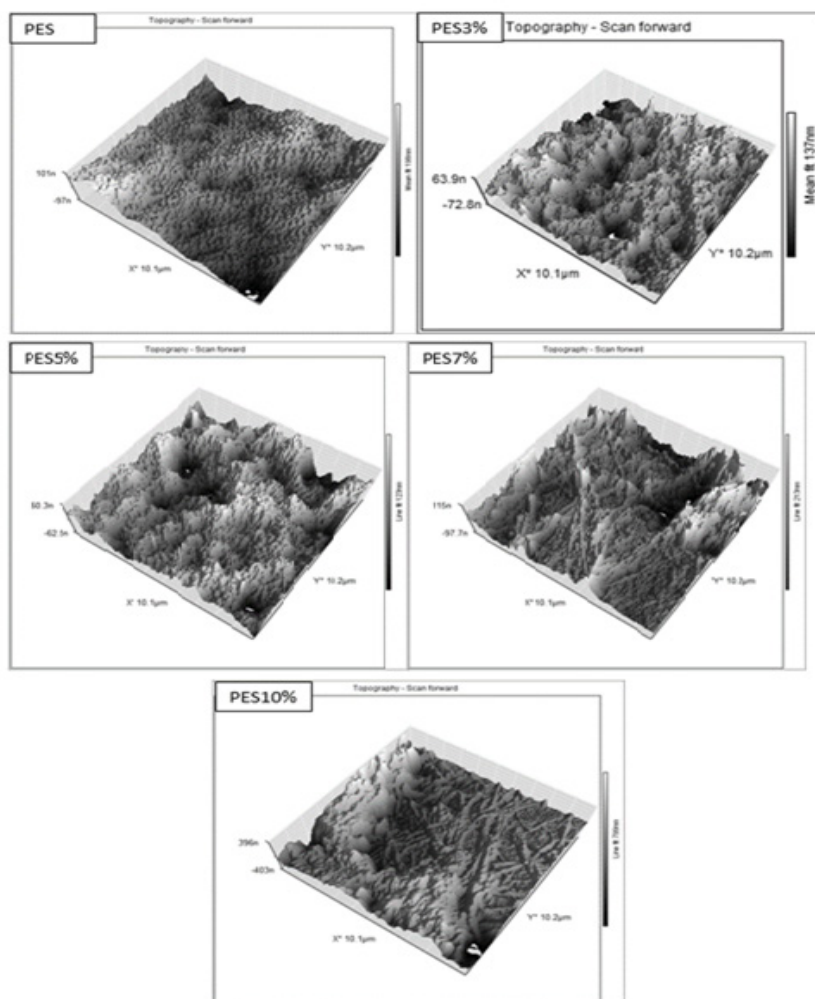
مشخصات جداسازی غشاهای تقطیر غشایی شامل تراوش‌پذیری آب و همچنین پس‌زنی نمک غشاهای ساخته‌شده در نمودارهای ۷ و ۸ آورده شده‌است. قابل ذکر است که شار آب و همچنین میزان

جدول ۲: پارامترهای تعیین‌زبری سطح غشا

Sz(nm)	Sq(nm)	Sa(nm)	نمونه غشا
۱۴۳/۰۳	۲۰/۳۷	۱۶/۰۳۷	PES
۱۷۰/۷۷	۲۱/۹۳۱	۱۷/۴۳۵	PES3%
۱۹۸/۹۲	۲۴/۴۵۹	۱۹/۵۰۶	PES5%
۴۰۴/۸۸	۴۰/۶۹۹	۲۹/۵۱۶	PES7%
۹۶۸/۴	۹۴/۶۹۲	۶۶/۱۹۱	PES10%

جدول ۳: نتایج حاصل از زاویه تماس غشاها

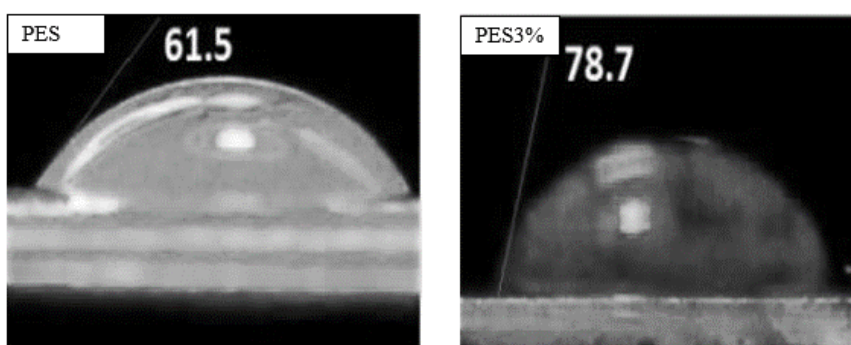
زاویه تماس (°)	نمونه غشا
۶۱/۵	PES
۷۹/۷	PES3%
۸۰/۲	PES5%
۸۰/۸	PES7%
۸۱	PES10%



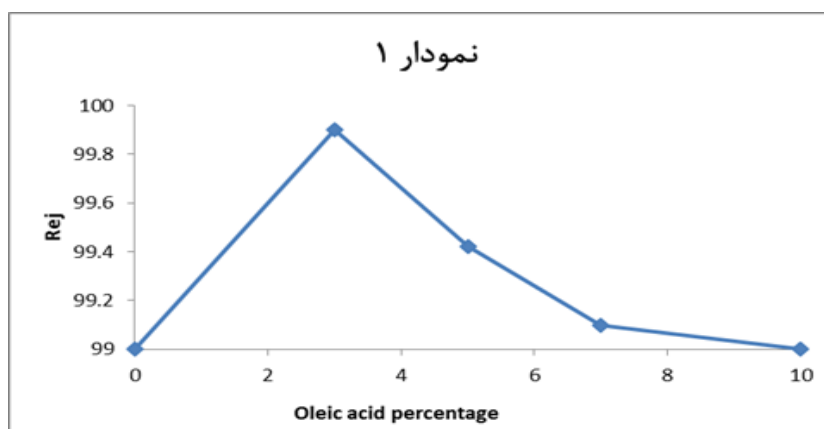
شکل ۵: تصاویر سه بعدی آنالیز AFM از غشاهای ساخته شده

پس از آن به مقدار بسیار کمی کاهش یافته است. همان طور که در بخش مقدمه بیان شد یکی از مشکلات فرآیند تقطیر غشایی تر شدن غشا می‌باشد و یک غشای ایده‌آل در فرآیند تقطیر غشایی باید کمترین ترشوندگی را دارا باشد تا پس‌زنی غشا افزایش یابد. بنابراین افزایش پس‌زنی غشا به این صورت قابل توجه می‌باشد که با افزودن اسید اولئیک آبرگریزی غشا افزایش یافته، از این رو ترشوندگی غشا کاهش یافته و پس‌زنی نمک افزایش می‌یابد.

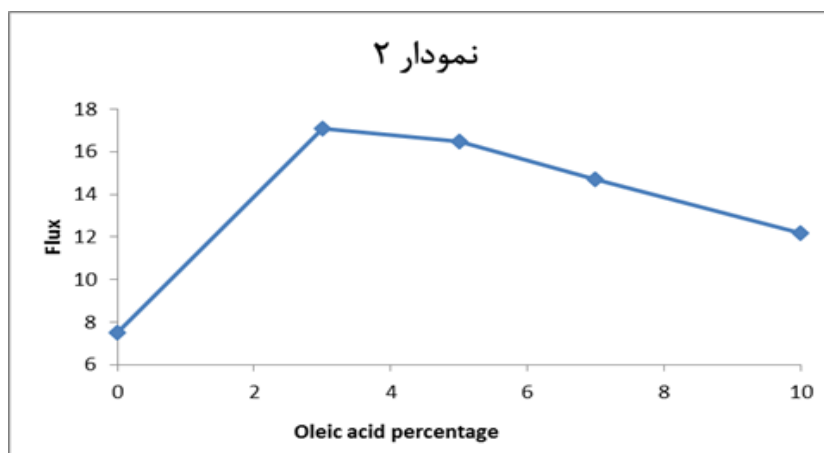
غشا متاثر از دو مشخصه اصلی شامل آبرگریزی و مورفولوژی است. با افزایش آبرگریزی غشا، افزایش حفرات غشا و ضخامت کم غشا شار افزایش خواهد یافت. با توجه به اینکه که غشای حاوی ۳٪ وزنی اسید اولئیک نسبت به غشای خام آبرگریزی بیشتر، حفرات بیشتر و ضخامت کمتری را دارا می‌باشد، در نتیجه این غشا تراوش پذیری بیشتری را نیز از خود نشان می‌دهد. همچنین پس‌زنی نمک با افزایش غلظت اسید اولئیک تا ۳٪ وزنی افزایش یافته و



شکل ۶: آزمون زاویه تماس غشای خام و غشای حاوی اسید اولئیک



شکل ۷: نمودار پس‌زنی غشای خام و غشاهای حاوی اسید اولئیک



شکل ۸: نمودار شار غشای خام و غشاهای حاوی اسید اولئیک

۵- مراجع

- [1] Karagiannis I.C. and Soldatos P.G., Water desalination cost literature: review and assessment, *Desalination*, 223, 448-456, 2008.
- [2] Ward, F.A. and Pulido-Velazquez, M., Water conservation in irrigation can increase water use, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 18215-18220, 2008.
- [3] Elimelech, M. and Phillip, W.A., The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment, *science*, 333, 712-717, 2011.
- [4] Charcosset, C., A review of membrane processes and renewable energies for desalination, *Desalination*, 245, 214-231, 2009.
- [5] Ettouney, H. and Wilf, M., Commercial desalination technologies, In *Seawater Desalination*, Springer Berlin Heidelberg, 77-107, 2009.
- [6] Ludwig, H. and Hetschel, M., Treatment of distillates and permeates from seawater desalination plants, *Desalination*, 58, 135-154, 1986.
- [7] Lawson, K.W. and Lloyd, D.R., Membrane distillation, *Journal of membrane Science*, 124, 1-25, 1997.
- [8] Eykens, L., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L. and Van der Bruggen, B., Membrane synthesis for membrane distillation: A review, *Separation and Purification Technology*, 2017.
- [9] Gholamzadeh, N., Peyravi, M., Jahanshahi, M., Hoseinpour, H. and Rad, A.S., Developing PES membrane by modified Co₃O₄-OA nanoparticles for direct contact membrane distillation process, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2017.
- [10] Souhaimi, M.K. and Matsuura, T., *Membrane distillation: principles and applications*, Elsevier, 2011.
- [11] Darabi R. R., Peyravi M, Jahanshahi M, and Qhoreyshi Amiri A.A, Decreasing ICP of forward osmosis (TFN-FO) membrane through modifying PES-Fe₃O₄ nanocomposite substrate, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 2311-2324, 2017.
- [12] Shirazi, M.M.A., Kargari, A. and Tabatabaei, M., Evaluation of commercial PTFE membranes in desalination by direct contact membrane distillation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 76, 16-25, 2014.
- [13] Schofield, R.W., Fane, A.G. and Fell, C.J.D., Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam-Printed in The Netherlands, *Journal of Membrane Science*, 33, 299-313, 1987.
- [14] Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Riazi, H., Almasi, D. and Ismail, A.F., Minimizing structural parameter of thin film composite forward osmosis membranes using polysulfone/halloysite nanotubes as membrane substrates, *Desalination*, 377, 152-162, 2016.
- [15] Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Rajabi, H., Daraei, P. and Falsafi, M., Effect of fatty acids on the structure and performance of cellulose acetate nanofiltration membranes in retention of nitroaromatic pesticides, *Desalination*, 301, 26-41, 2012.
- [16] Yuan, Z., Chen, H., Li, C., Huang, L., Fu, X., Zhao, D. and Tang, J., Facile method to prepare stable superhydrophobic Co₃O₄ surface, *Applied Surface Science*, 255, 9493-9497, 2009.

یک غشاء ایده‌آل برای فرآیند تقطیر غشایی دارای شار آب بالا و پس‌زنی نمک قابل قبول می‌باشد. برای کارایی هرچه بهتر غشاهای تقطیر غشایی نیازمند است تا یک غلظت بهینه از افزودنی (در اینجا اسیداولئیک) انتخاب شود و افزایش بیش از حد افزودنی نه تنها تاثیر مثبتی بر روی عملکرد غشا ندارد بلکه می‌تواند کارایی غشا را کاهش دهد. غلظت بیش از حد اسیداولئیک در برخی از نواحی سبب می‌شود در سطح غشا تجمع صورت گیرد و مانع از این شود که بخارهای حاصل از تبخیر آب بتوانند از حفرات عبور کنند و به همین دلیل کاهش شار را به همراه خواهد داشت. در اینجا مقدار ۳٪ وزنی از اسیداولئیک به عنوان درصد بهینه برای ترکیب با غشا انتخاب شده‌است.

۴- نتیجه‌گیری

وجود مقدار کمی از اسیدهای چرب، تاثیر زیادی در مشخصات و مورفولوژی غشاهای ساخته شده ایجاد می‌کند. از بین اسیدهای چرب، اسیداولئیک به دلیل ساختار چرب توانسته آبگریزی را به غشا القا کند و سبب افزایش آبگریزی غشا گردد. حضور اسیداولئیک در غشا توانسته زبری سطح، آبگریزی و تخلخل غشا را افزایش دهد و همچنین سبب افزایش شار و پس‌زنی غشا شده‌است. اما حضور اسیداولئیک پس از عبور از غلظت بهینه و در غلظت‌های بالا، سبب تر شدن حفرات غشا و در نتیجه کاهش شار و پس‌زنی غشا گردیده‌است.