غشای نانوکامپوزیت وکاربرد آن در تصفیه آب و فاضلاب

سپیده پارسا
دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران
Sepide_parsa@civileng.iust.ac.ir
مجید حسین زاده
استادیار، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران
Hoseinzadeh_m@iust.ac.ir

چکیده

فناوری غشا حدود نیمی از کل فرایندهای جهان برای تولید آب آشامیدنی را شامل می شود و به دلیل سادگی اجرا، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی، مقرون به صرفه بودن، سادگی افزایش مقیاس و ظرفیت حذف زیاد، از روش های مؤثر تصفیه آب و فاضلاب به شمار می رود. غشاها را می توان با توجه به جنس ساختار تشکیل دهنده به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. از میان این چهار گروه، غشاهای پلیمری به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربردهای فراوانی دارند. موانعی مانند گرفتگی غشا، کاهش پایداری مکانیکی، آب گریزی و پایداری شیمیایی پایین مانع از کاربرد غشای پلیمری در مقیاس بزرگ شده است. فناوری نانو انقلاب بزرگی را در صنعت تصفیه آب و فاضلاب به وجود آورده است. افزودن افزودنی هایی در مقیاس نانو در ماتریس پلیمر منجر به تشکیل غشای نانوکامپوزیت پلیمری می شود و ویژگی های منحصر به فردی به آن ها می بخشد. غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری به دلیل انعطاف پذیری فوق العاده، نیاز کمتر به فضای نصب، پایداری مکانیکی و شیمیایی، نفوذ پذیری، انتخاب پذیری نسبت به گونه های شیمیایی به یک انتخاب ایده آل برای تصفیه آب و فاضلاب تبدیل شده اند. همچنین یک فناوری سازگار با محیط زیست، کم هزینه و کم مصرف است و علاوه بر این، می توان به طور قابل ملاحظه ای با سایر فرایندها ترکیب کرد. در این پژوهش، پیشرفت های اخیر در زمینه استفاده از کامپوزیت های پلیمری در فرایند تصفیه آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: غشای نانوکامپوزیت، غشای پلیمری، تصفیه آب، نانومواد

www.SID.ir

۱- مقدمه

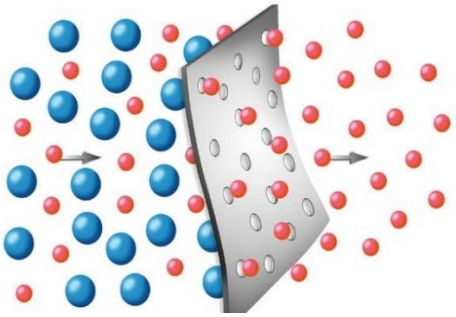
آب یکی از ضروری ترین عناصر حیات روی زمین است و اگرچه بیش از ٪۷۰ سطح کره زمین با آب پوشیده شده، اما کمتر از ٪۳ آن آب شیرین ا ست. از این مقدار تنها ٪۱ این آب در دسترس است. بر اساس گزارش شورای جهانی آب (WHO)، تا سال ۲۰۳۰، جمعیتی برابر ۳/۹ میلیارد نفر در مناطق کم آب خواهند بود. به منظور غلبه بر مشکل کمبود آب و تقاضای آب آشامیدنی تمیز، به توسعه منابع آب جدید و حفاظت از منابع موجود با ا ستفاده از روش های منا سب تصفیه نیاز است(*Zahid, Rashid et al. 2018*). فناوری غشا حدود نیمی از کل فرایندهای جهان برای تولید آب آشامیدنی تمیز را شامل می شود و به دلیل سادگی اجرا، عدم افزودن مواد شیمیایی، مقرون به صرفه بودن، نداشتن تغییر فاز، بهره وری زیاد، سادگی افزایش مقیاس و ظرفیت حذف زیاد از روش های مؤثر تصفیه آب به شمار می رود. با توجه به ویژگی های ذکر شده، فناوری غشا نقش مهمی در تصفیه شوری و فاضلاب، نمک زدایی آب دریا و استفاده مجدد از آن برای مصرف و تصفیه پساب و ... دارد (*otitoju, Ahmadipour et al. 2020*). غشا لایه نازکی است که می تواند اجزای سیال را به طور گزینشی جدا کند. به عبارت دیگر، غشا فاز سومی است که انتقال جرم بین فازها را کنترل میکند. بنابراین، دو وظیفه مهم گزینش پذیری و نفوذپذیری بر عهده غشاست. در فرایندهایی که غشا استفاده می شود، اجزایی که از لحاظ ابعاد، قابلیت عبور از غشا را دارند، با نیروهای محرکه ای چون اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی از غشا عبور می کنند(*barzegari, morshedian et al. 2018*). غشاها را میتوان با توجه به جنس ساختار تشکیل دهنده آن ها به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. از میان این چهار گروه، غشا های پلیمری به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربردهای فراوانی دارند (*Zahid, Rashid et al. 2018*). غشاهای معدنی از فلزات یا سرامیک ساخته شده اند که دارای قدرت مکانیکی، گرمایی و ساختاری زیادی هستند. اگرچه گزینش پذیری بسیار زیادی دارند، اما نفوذپذیری محدود آن ها، از جاذبه این غشاها برای کاربردهای متنوع کاسته است. از سوی دیگر، غشاهای پلیمری با توجه به انعطاف پذیری بیشتر، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش پذیری نفوذ، انتقال انتخابی انواع مواد شیمیایی، مواد ارزان قیمت برای تولید آن و اندازه حفره لازم برای فرایندهای تصفیه مختلف، از ا صلی ترین روش های تصفیه بوده و کاربرد آن ها در فرایندهای تحت فشار مانند اولترا فیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، حذف آلاینده های دارویی و تصفیه فاضلاب گسترش می یابد (*Bassyouni, Abdel-Aziz et al. 2019*). انواع مختلف پلیمرهای طبیعی و مصنوعی در طراحی غشاها برای تصفیه فاضلاب استفاده می شود. از جمله این پلیمرها عبارتند از پلی وینیل الکل(PVA)، پلی آمید(PA)، استات سلولز (CA)، پلی ا ستایرن (PS)، پلی اتر سولفون (PES)، پلی وینیلیدن فلوراید(PVF) و کیتوزان (CS). موانعی مانند گرفتگی غشا، کاهش پایداری مکانیکی، قابلیت کم حذف آلاینده ها، آبگریزی و پایداری شیمیایی پایین تحت تغییرات pH مانع از کاربرد غ شای پلیمری در در مقیاس بزرگ شده است . فناوری نانو انقلاب بزرگی را در صنعت تصفیه فاضلاب به وجود آورده است. افزودن افزودنی هایی در مقیاس نانو (نانوذرات ، نانوالیاف ، نانو پلا کت ها) در ماتریس پلیمر منجر به تشکیل غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری می شود و ویژگی های منحصر به فردی به آن ها می بخشد. غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری به دلیل انعطاف

www.SID.ir

پذیری فوق العاده، نیاز کمتر به فضـــای نصـــب، پایداری مکانیکی و شـیمیایی، نفوذ پذیری، انتخاب پذیری نسـبت به گونه های شیمیایی و قابلیت حذف زیاد، به یک انتخاب ایده آل برای تصـفیه فاضـلاب تبدیل شـده اند. این فناوری یک فناوری سـازگار با محیط زیسـت، کم هزینه و کم مصـرف اســت و علاوه بر این ، می توان به طور قابل ملاحظه ای با سـایر فرایندها ترکیب کرد. به عنوان مثال، ترکیب نانوذرات فلزی و اکسـید فلزی در زمینه پلیمری باعث افزایش پایداری مکانیکی و حرارتی، دفع نمک، شـــار زیاد و بهبود خواص ضد رسوب در غشا میشود *(Nasir, Masood et al. 2019)*.

۲- غشا

غشـا لایـه نـازکی اسـت کـه مـی توانـد اجـزای سـیال را بـه طـور گزینشـی جـدا کنـد. بـه عبـارت دیگـر، غشـا فـاز سـومی اسـت کـه انتقـال جـرم بـین فازهـا را کنتـرل مـی کنـد. بنـابراین دو وظیفـه مهـم گـزینش پـذیری و نفوذپـذیری بـر عهـده غشاسـت. در فراینـدهایی کـه غشـا اسـتفاده مـی شـود، اجزایـی کـه از لحـاظ ابعـاد قابلیـت عبـور از غشـا را دارنـد، بـا نیروهـای محرکـه ای چـون اختلاف فشـار، غلظـت، دمـا یـا پتانسـیل الکتریکـی از غشـا عبور مـی کننـد (شـکل ۱). خـواص غشـاها را مـی تـوان بـه دو دسـته فیزیکـی و شـیمیایی تقسـیم بنـدی نمـود. خـواص فیزیکـی غشـا شـامل انـدازه حفـرات، تعـداد حفـرات، شـکل حفـرات، ضـخامت و تخلخـل غشـا مـی باشـد. خـواص شـیمیایی غشـا نیـز شـامل هـدایت الکتریکـی، قابلیـت جـذب، واکـنش پـذیری و آبدوسـتی آن هـا اسـت *(barzegari, morshedian et al. 2018)*.



شکل(۱). جداسازی توسط غشا

۲-۱- تقسیم بندی غشا

۲-۱-۱- تقسیم بندی غشا بر اساس تقارن ساختاری

الف – غشـای متقارن: در این غشـاها انداز حفره ها در تمام طول غشا از یک طرف به طرف دیگر یکسان ا ست و از هر دو طرف آن به یک شکل می توان استفاد کرد.

ب – غشای غیرمتقارن: در این غشاها اندازه حفره ها از یک طرف غشا به طرف دیگر تغییر می کند که خود به دو حالت هستند:

ب۱ . غشاهای ناهمسانگرد: که از یک طرف غشا به طرف دیگر اندازه حفره ها تغییر می کند.

ب۲. غشـاهای پوسـته دار دولایه ای: که یک لایه نازک روی غشا قرار گرفته و انتقال جرم را این لایه کنترل می کند و لایه زیرین که ضـخیم تر اسـت درنقش یک نگه دارنده اســت و انداز حفره ها در این دو لایه متفاوت می باشـد *(Vilgis, Heinrich et al. 2009)*.

www.SID.ir

۲-۱-۲ تقسیم بندی غشا بر اساس شکل هندسی

غشاها بر اساس شکل هندسی به صورت زیر تقسیم بندی می شوند :

۱. صفحه ای (Flat Sheet)
۲. مارپیچی(Spiral Wound)
۳. الیاف میان تهی (Hollow Fiber)
۴. لوله ای(Tubular)

الیاف میان تهی کوچکترین غشا موجود است که قطر خارجی آن از ۸۰ تا ۵۰۰ میکرومتر متغیر می باشد. این نوع غشا در سیستم اسمز معکوس کاربرد دارد. الیاف میان تهی با قطر بزرگتر درMF و UF استفاده می شوند. معمولا غشاهای RO و NF که برای تصفیه آب بکار می رود به شکل مارپیچی یا الیاف میان تهی هستند. غشاهای مارپیچی را میتوان برحسب نیاز، در دماها و فشارهای بالا مورد استفاده قرار داد. غشاهای لوله ای در غلظت های بالایی از جامد مورد استفاده قرار میگیرند*(Vilgis, Heinrich et al. 2009)*.

۲-۱-۳ تقسیم بندی غشا بر اساس مکانیسم حاکم بر جداسازی

فرآیندهای غشایی براساس اندازه کوچکترین ذره که تحت تأثیر نیروی فشاری از غشا عبور میکند به نام های زیر تقسیم بندی می شوند :

۱. میکروفیلتراسیون(MF): غشاهایی متخلخل با اندازه منافذ ۰/۱ تا ۱ میکرومتر هستند که برای جداسازی باکتری ها، ماکرومولکول ها و کلوئیدها به کار می روند.

۲. اولترا فیلتراسیون (UF) : غشاهایی ریزمنفذ دارای اندازه منافذ در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که برای جداسازی پروتئین ها، ویروس ها و ماکرومولکول ها استفاده می شوند.
۳. نانو فیلتراسیون (NF) : یک ساختار غشایی متراکم با منافذ کوچک در مقایسه با UF و MF که دارای اندازه منافذ در محدوده ۰/۵ تا ۵ نانومتر است و برای جداسازی رنگینه و شکر و همچنین نرم کردن آب مورد استفاده قرار می گیرد.
۴. اسمز معکوس (RO) : غشای اسمز معکوس در مقایسه با نانو فیلتراسیون غشای متراکم تری است. یک فرآیند فیلتراسیون با فشار بالا با محدوده منافذ کمتر از ۱ نانومتر است، بنابراین تقریباً تمام یون های یک ظرفیتی و ناخالصی ها را جدا می کند.

این چهار نوع غشاهای صاف سازی از نظر تجاری قابل دسترس بوده و در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد بسیاری دارند. RO و NF در تصفیه آب بسیار کاربرد دارند، ولی دو نوع MF و UF بیشتر در عملیات پیش تصفیه برای فناوری های نمک‌زدایی مثل RO و NF مورد استفاده قرار می گیرند*(Kochkodan, Johnson et al. 2014)* .

۲-۱-۴ تقسیم بندی غشا بر اساس جنس

غشاها براساس جنس به دو صورت عمده غشاهای طبیعی (بیولوژیکی) وغشاهای سنتزی طبقه بندی میشوند. غشاهای سنتزی نیز شامل غشاهای پلیمری، سرامیکی، فلزی می باشند.

www.SID.ir

۲-۱-۴-۱- غشاهای پلیمری

غشاهای پلیمری به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربرد های فراوانی دارند. از سوی دیگر با توجه به انعطاف پذیری بیشتر، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش پذیری مناسب، انتقال انتخابی انواع مواد شیمیایی، مواد ارزان قیمت برای ساخت و اندازه منافذ لازم برای فرایندهای مختلف فیلترا سیون، از ا صلی ترین روش های تصفیه بوده و کاربرد آن ها در فرایندهای تحت فشار مانند اولترا فیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و تصفیه فاضلاب گسترش می یابد(*Bassyouni, Abdel-Aziz et al. 2019*). غشای پلی اتر سولفون (PES) به دلیل پا یداری حرارتی و مکانیکی منا سبی که دارد، به طور گ سترده ای در فرآیندهای مختلف جداسازی مورد استفاده قرار می گیرد. این نوع غشا با روش وارونگی فاز تهیه می شود. غشاهای پلی اتر سولفون به این دلیل که خاصیت آبگریز دارند، در کنار خواص مفید ذکر شده مستعد رسوب غشا هستند *R, Arthanareeswaran et al. 2015*). غشای پلی سولفون (PSF) به دلیل پایداری حرارتی، مقاومت در برابر pH و استحکام مکانیکی یکی از رایج ترین پلیمرهایی است که برای ساخت غشا استفاده می شود. غشاهای اولترا فیلترا سیون ساخته شده با پلی سولفون در طیف وسیعی از کاربردها مانند همودیالیز و تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرد. رسوب غشا، که به دلیل ویژگی آبگریز غشای پلی سولفون ایجاد می شود ، عملکرد غشا و طول عمر آن را بطور چشمگیری کاهش می دهد. بنابراین مانع اصلی آن در جهت کاربردهای غشایی می شود. به همین دلیل تلاش های زیادی در جهت بهبود آب دوستی غشایی و ویژگی های فیلتراسیون از طریق اصلاحات آن انجام شده است؛ مانند افزودن پلی اتیلن گلیکول آب دوست یا پلی وینیل پیرولیدون در محلول غشاکه می توانند باعث تشکیل منافذ در غشاهای پلیمری شوند و خواص نفوذ آن ها را افزایش دهند(*Ravishankar, Roddick et al. 201*). پلی وینیلیدن فلوئورید(PVDF) یکی دیگر از غشاهای پلیمری است که در ساخت غشای اولترا فیلتراسیون و میکروفیلتراسیون و در بیوراکتورهای غشایی به دلیل پایداری حرارتی ، مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل ماهیت آب گریز این نوع غشا، آن ها مستعد رسوب هستند که استفاده از آن ها در فرآیند تصفیه و کاربردهای آن در تصفیه فاضلاب و صنایع دارویی را محدود می کند و همچنین طول عمر آن ها را کو تاه می کند. با تغییر سطح غشای پلی وینیلیدن فلوئورید از طریق پوشاندن لایه آب دوست با استفاده از نانوذرات مختلف روی سطح آن از طریق اتصال عرضی یا جذب فیزیکی، رسوب گذاری آن کاهش می یابد(*Kang and Cao 2014*). غشاهای سلولز استات (CA) به دلیل حلالیت زیاد در دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در بسیاری از کاربردهای جداسازی گاز مورد استفاده تجاری قرار گرفته اند. سلولز تری استات به دلیل خواص خوب نمک زدایی، سختی مناسب، سازگاری زیستی بالا و مقرون به صرفه بودن، از مواد غشای پلیمری محبوب برای تهیه غشاهای اولترافیلتراسیون می باشد. غشاهای CTA همچنین دارای ویژگی آب دوستی هستند. بنابراین نقش مهمی در کاهش رسوب بازی میکنند(*Yu, Wu et al. 2016*).

۲-۱-۴-۲- غشاهای سرامیکی

این غشاها که شامل اکسیدهای آلومینیوم، تیتانیوم و سیلسیوم می باشند، دارای مزایایی مانند مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالا، طول عمر زیاد، مقاومت خوردگی و باکتریایی

www.SID.ir

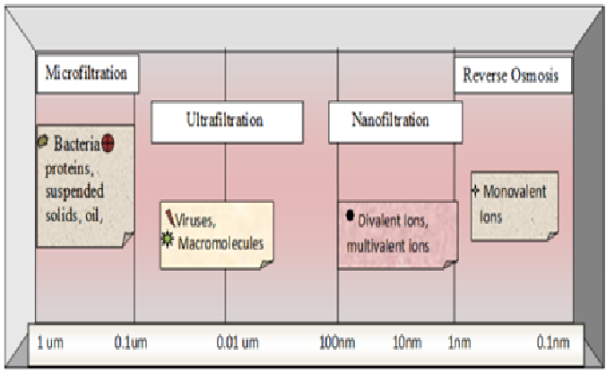
بالا، امکان احیا، امکان تمیزکردن وکنترل مطلوب اندازه حفرات هستند. به طور کلی اکسیدهای فلزی برای جذب فلزات سنگین از محلول های آبی مواد مناسبی می باشند. فیلتراسیون به کمک سرامیک، یک فرآیند با انتخاب پذیری بالاست که بدون تبدیلات فازی است. ولی در کنار این مزایا، معایبی مانند هزینه ساخت بالا و مشکل بودن انجام اصلاحات بعدی بر روی غشا نیز وجود دارد(*wang, Liu et al. 2016*).

۲-۱-۴-۳- غشاهای فلزی

این غشاها که در حال حاضر بیشتر در آزمایشگاه های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می گیرند معمولا از جنس فولاد ضدزنگ، سیلیس، آلومینیوم، نقره، نیکل و برخی از آلیاژها هستند. ویژگی برجسته ای که در رابطه با این غشاها مطرح است، مقاومت آن ها در برابر خوردگی است. در تصفیه آب آشامیدنی و حذف مواد آلی طبیعی به روش لخته سازی و میکروفیلتراسیون نیز از غشاهای فلزی همراه با هوادهی یا تزریق گاز اوزون به عنوان یک روش جدید برای حذف آلودگی های آب باران استفاده شده و ثابت شده است که غشای فلزی برای کاهش میکروب ها و ذرات آلوده‌کننده از آب باران کافی است(*Denny Jr. and Cohen 2015*).

۲-۲- فرآیندهای غشایی

روش های فیلتراسیون غشایی را می توان به دو دسته کلی غشاهای تراوا (میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون) و غشاهای نیمه تراوا (نانو فیلتراسیون و اسمزمعکوس) تقسیم نمود. زمانی که هدف جداسازی ذرات بزرگتر است از روش های میکروفیلتراسیون (با قابلیت جداسازی ذرات با سایز µ ۱-۰/۱) و اولترافیلتراسیون (با قابلیت جداسازی ذرات با سایز µ ۰/۱-۰/۰۱) استفاده میشود. برای جداسازی نمک‌های محلول در آب از روش های نانوفیلتراسیون (با قابلیت جداسازی ذرات با سایز µ۰/۰۱-۰/۰۰۱) و اسمزمعکوس با قابلیت جداسازی ذرات با سایزکوچکتر از µ۰/۰۰۱ استفاده می گردد. در جدا سازی توسط غشاهای نیمه تراوا از اصل نفوذ از غشا استفاده می گردد و فشار مورد استفاده در روش های نانوفیلتراسیون و اسمزمعکوس بیشتر از فشار مورد نیاز در روش میکروفیلتراسیون و اولترا فیلتراسیون است(شکل ۲) (*Gui, Liu et al. 2021*).



شکل(۲). انواع فرایندهای غشایی

۲-۲-۱- میکروفیلتراسیون

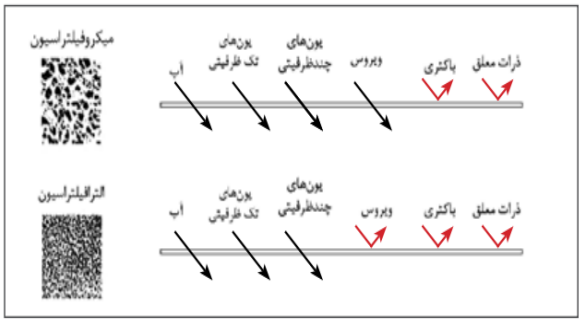
میکروفیلتراسیون قدیمی ترین غشا از چهار غشا تحت فشار می باشد. میکروفیلتراسیون فرایندی است که در آن اندازه حفرات بین ۱۰-۰/۱ میکرون بوده و میکروارگانیسم ها، مواد جامد محلول، رنگ و ویروس نمی توانند از آن عبور کنند. میکروفیلترا سیون به عنوان یک دیواره متخلخل برای کاهش کدورت و برای جداسازی ذرات جامد و سوسپانسیون ها و موادی با سایز کلوئیدی می باشد که از مکانیسم غربالی برای باقی ماندن ذرات بزرگتر از اندازه قطر حفرات استفاده می‌کند. در این غشا دبی جریان خروجی بسیار بالا است.

www.SID.ir

محدوده فشار مورد استفاده در این نوع فرآیند ناچیز بوده و بین ۰/۱ تا ۵ بار میباشد؛ به همین دلیل نمی تواند از عبور نمک‌ها جلوگیری کند. با کاربرد غشا میکروفیلتراسیون مصرف مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب بخصوص کلر بطور چشم گیری کاهش می‌یابد. غشاهای میکروفیلتراسیون از مواد مختلفی مانند سلولز استات ساخته می شوند(*Urosevic and Trivunac 2020*).

۲-۲-۲- اولترافیلتراسیون

در فرآیند اولترافیلتراسیون از غشاهایی با اندازه حفره های کوچکتر از ۰/۱ میکرون استفاده می کنند. این نوع غشاها به منظور جداسازی کلوئیدها، باکتری ها، ویروس ها و بیومولکول ها استفاده می شوند. در اولترافیلتراسیون، روزنه های غشا بزرگتر از روزنه غشاهای اسمز معکوس بوده و فشارهای پایین (کمتر از ۲۰ بار) نیاز است. اولترافیلتراسیون تا حدی بستگی به عواملی چون بار و اندازه ذره دارد. این غشا نمک‌های محلول را نمی تواند حذف کند. چون غشا اولترافیلتراسیون منافذ کوچکتری در مقایسه با غشا میکروافیلتراسیون دارد .لذا فشار بهره برداری و گرفتگی در آن بیشتر از غشا میکروفیلتراسیون می باشد (شکل ۳). اولترافیلتراسیون جهت زلال سازی آب هایی با کدورت بالا و غلظت اندک مواد آلی و به منظور حذف جامدات معلق، ویروس و رنگ استفاده میشود. لذا نمیتواند لایه قابل اعتمادی برای جلوگیری از عبور ویروس ها و مواد آلی محسوب گردد و لازم است که پس از این غشا حتما از فرآیند گندزدایی مناسب استفاده شود (*Urosevic and Trivunac 2020*).



شکل(۳). فرایندهای غشایی میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون

۲-۲-۳- نانوفیلتراسیون

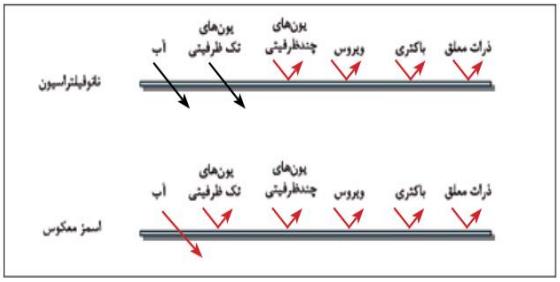
غشاهای نانوفیلتراسیون از پیشرفت های اخیر فناوری غشایی به شمار می روند. امروزه از نانوفیلتراسیون در مراحل مختلف فرآیند تصفیه آب از قبیل کاهش سختی و مقدار نمک های آب، رنگ زدایی و حذف آلاینده های میکروبی و شیمیایی استفاده می شود. در فرآیندهای صنعتی نیز از نانوفیلتراسیون به منظور حذف مواد خاصی از قبیل مواد رنگی از آب استفاده میگردد. نانوفیلتراسیون نسبت به اسمز معکوس و اولترا فیلتراسیون برتری دارد، چرا که در اولترا فیلتراسیون مقدار آلاینده های مصرفی نسبت به حد مجاز بالاتر بوده و در اسمز معکوس میزان خلوص آب حاصله بیشتر از حد محصول است که پیامد آن افزایش قیمت این روش است. غشاهای نانو فیلتر ظرفیت متوسطی برای حذف نمک‌های تک ظرفیتی دارند. همچنین قابلیت حذف موثر نمک‌ها، فلزات سنگین، رنگ، ویروس ها، باکتری ها و انگل ها را از آب و فاضلاب دارا میباشند. این غشاها شار عبوری حدود ۱۰برابر نسبت به اسمز معکوس دارند و هزینه سرمایه گذاری و انرژی مصرفی آن ها از اسمز معکوس کمتر است. مطالعات نشان میدهد که

www.SID.ir

کاربرد نانوفیلتراسیون میزان کلر مورد نیاز جهت گندزدایی را بین ۸۵-۴۰ درصد تقلیل میدهد (*Lau and Ismail 2009*).

۲-۲-۴- اسمز معکوس

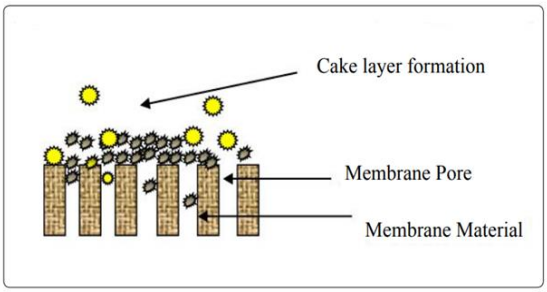
غشاهای اسمز معکوس در اوایل سال ۱۹۶۰ توسعه پیدا کردند. اسمز معکوس عبور تحت فشار آب از میان یک لایه غشایی می باشد که تحت این فرآیند آب از محلول حاوی املاح جدا می گردد(شکل۴). بنابراین اسمز معکوس روش جداسازی ناخالصی ها از آب می باشد که عامل جریان در آن اعمال فشار مکانیکی است. با توجه به کاهش قابل توجه TDS در سیستم های اسمز معکوس آب خروجی معمولا خورنده بوده و لازم است از طریق اختلاط با آب های سخت و یا اضافه نمودن املاح قلیایی به آن نسبت به تعدیل این ویژگی اقدام گردد(*Samaei, Gato-Trinidad et al. 2020*).



شکل(۴). فرایندهای غشایی نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس

۲-۳- گرفتگی غشا

یکی از مهمترین موانع در مسیر توسعه غشا بحث رسوب است. زیرا بازدهی عملکرد و عمر مفید غشا را کاهش می دهد. عبارت رسوب (فولینگ)، به انسداد منافذ غشا در مدت فیلتراسیون برمی گردد که باعث می شود شار در طول زمان کاهش یابد(*Rezakazemi, Dashti et al. 2018*). پدیده گرفتگی در غشا یکی از مهم ترین فاکتورهای محدود کننده استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی است که استفاده از این فناوری را از لحاظ عملکردی و عمر مفید تحت تاثیر قرار می دهد. به طور خلاصه، جذب مواد یا رسوب و قرار گیری مواد موجود در آب مانند ذرات جامد، مواد معلق، ماکرو مولکول ها مانند پروتئین ها و پلی ساکاریدها، نمک های معدنی و غیره بر روی سطح غشا یا درون حفرات و دیواره کانال ها گرفتگی نامیده می شود. تغییر در عملکرد جداسازی و کاهش در مقدار شار عبوری از غشا در طی فرآیند جدا سازی از اثرات پدیده گرفتگی هستند . بنابراین، ساخت غشاهای مقاوم در برابر رسوب ، یک استراتژی رایج برای کاهش رسوب است(*Kochkodan and Hilal 2015*).



شکل(۵). گرفتگی منافذ غشا به دلیل رسوب

۲-۳-۱- انواعگرفتگی غشا

با توجه به نوع مواد رسوب، رسوب غشایی می تواند در چهار گروه اصلی دسته بندی شود که عبارتند از:

۱)گرفتگی ناشی از مواد معدنی(scaling fouling): این نوع گرفتگی ناشی از رسوب بلورهای نمک های معدنی مانند کلسیم فسفات، کلسیم کربنات و کلسیم سولفات بر روی

www.SID.ir

سطح غشا به دلیل اشباع آن ها در طی فرآیند فیلتراسیون است. نمک های منیزیم نیز باعث ایجاد این نوع رسوب هستند(*Guo, Ngo et al. 2012*).

۲)گرفتگی ناشی از مواد آلی (organic fouling): این نوع گرفتگی ناشی از مواد آلی محلول در آب مانند مواد آلی طبیعی به شکل محصولات میکروبی محلول، مواد هیومیک ، پلی ساکاریدها و پروتئین ها است. مواد آلی محلول در حین تصفیه غشایی آب دریا، آب شور و آب های سطحی به عنوان یک ماده شیمیایی مهم در نظر گرفته شده است که به دلیل آب گریز بودن منجر به ایجاد رسوب برگشت ناپذیر در سطح غشا و در نتیجه کاهش جریان نفوذ میشود. این نوع گرفتگی عمدتا در فرآیندهای غشایی تحت فشار مانند اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مشاهده میشود (*Guo, Ngo et al. 2012*).

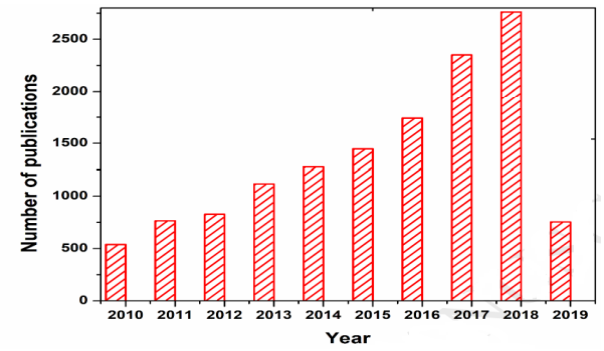
۳)گرفتگی ناشی از ذرات کلوئیدی(Colloidal fouling): رسوب کلوئیدی ناشی از تجمع کلوئیدها و مواد معلق روی سطح غشا و انسداد منافذ است. ذرات کلوئیدی از مواد معدنی، هیدروکسیدهای فلزات سنگین و کلوئیدهای آلی تشکیل میشوند (*Vrijenhoek, Hong et al. 2001*).

۴)گرفتگی ناشی از مواد بیولوژیک(Biofouling): این نوع گرفتگی ناشی از رسوب میکروارگانیسم هایی مانند قارچ ها، باکتری ها، ویروس ها و بیوپلیمرهای خارج سلولی است (*Vrijenhoek, Hong et al. 2001*).

نوع رسوب غشایی و ویژگی های رسوب به عوامل مختلفی مانند غلظت اجزای اصلی، خواص غشا، شیمی آب، هیدرودینامیک و شرایطی مانند سرعت جریان متقاطع بستگی دارد. رسوب بیولوژیکی یک پدیده برگشت ناپذیر است که سطح غشا را از بین می برد و عمر عملکرد آن را کوتاه می کند(*Li and Elimelech 2004*).

۲-۴- غشاهای نانوکامپوزیت

یکی از مهمترین مشکلات در فرآیندهای غشایی گرفتگی است که شدیدا بر عملکرد غشا تاثیرگذار است. برای غلبه بر گرفتگی، روش های مختلفی جهت تغییر ساختار و خواص سطحی غشا با هدف اصلاح غشاها و کاهش گرفتگی برای کاربردهای خاص بکار می رود. یکی از این روش ها افزایش آب دوستی سطح غشا است.کاربرد پوشش ها و مواد نانو کامپوزیتی یکی از حوزه های به سرعت در حال رشد تکنولوژی وکاربرد غشاست. کلیدواژه "غشای نانوکامپوزیتی" در ساینس دایرکت جستجو شد و مشاهده شد که افزایش چشمگیری در تعداد مقالات منتشر شده در این زمینه وجود دارد که نشان دهنده ی این موضوع است که زمان و تلاش بسیاری توسط پژوهشگران در مدت چند سال اخیر به آن اختصاص یافته است (شکل ۶). علت این توجه زیاد غشاهای نانوکامپوزیتی توسعه یافته جدید می باشد که اغلب خواص جدیدی مانند نفوذپذیری بالاتر، عملکرد ضدرسوبی و مقاومت مکانیکی، حرارتی و شیمیایی را ارائه می کنند.

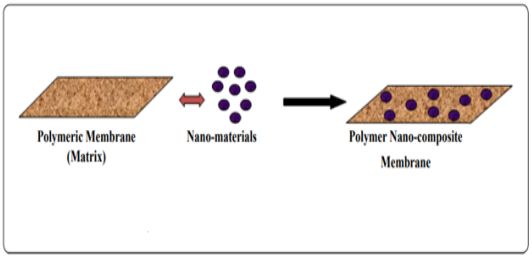


شکل(۶). تعداد مقالات منتشر شده در زمینه غشای نانوکامپوزیت پلیمری

www.SID.ir

غشـــاهای نانو کامپوزیت پلیمری نوعی از غشـــاهای پلیمری اصـــلاح شـــده هســـتند که نانو مواد در ماتریس آنها پراکنده شـــده اســـت(شـــکل۷). غشـــاهای نانوکامپوزیت پلیمری به دو د سته غشاهای نانوکامپوزیتی فیلم نازک و غشاهای ترکیبی نانو کامپوزیت تقسیم می شوند(*Yin and Deng 2015*). در غشـــاهای ترکیبی نانو کامپوزیت، نانوذرات همراه با پلیمر پیش از قالب گیری در محلول غشـــا پراکنده می شـــوند. غشاهای نانو کامپوزیت به دست آمده در این روش به عنوان غشاهای مخلوط با نانو ذرات شناخته می شوند. در حالی که در غشـــای نانوکامپوزیتی فیلم نازک، نانوذرات فیلم نازکی روی ســـطح غشـــا تشـــکیل می دهند. امروزه نانوذرات برای افزایش آبدوســـتی، خواص گرمایی، الکتریکی، مکانیکی، گزینش پذیری و نفوذپذیری با غشـــای پلیمری ترکیب می شـــوند. به عنوان مثال، غشـاهای پلی اتر سـولفون همراه با نانو ذرات اکسید آلومینیم دارای تخلخل بیشتر، کاهش شار کم و نفوذپذیری خواهد بود. پو شاندن سطح غشای کامپوزیتی پلی اتر ســـولفون -پلی وینیل الکل با نانوذرات تیتانیم دی اکسید کارایی غشا را در تصفیه و حذف نمک کلرید سدیم افزایش می دهد(*Yu, Liu et al. 2015*) .

در ســـال های اخیر، غشـــاهای نانو کامپوزیتی فیلم نازک پلیمری با توجه به پایداری گرمایی زیاد و مقاومت به تغییرات pH در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. ترکیب نانوذرات در غشـــاهای فیلم نازک برای تشـــکیل غشـــای نانو کامپوزیتی موجب افزایش خواص فیزیکی شـــیمیایی غشـــا مانند پایداری مکانیکی، نفوذپذیری، گزینش پذیری، مقاومت گرمایی و آب دوستی می شـود. نانوپرکننده های رایج برای این غشـاها : عبارت از سـیلیکا، زئولیت، تیتانیم دی اکسـید، گرافن اکسـید، نقره و نانولوله های کربنی است(*Hou, Xing et al. 2017*).



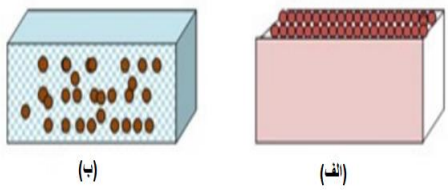
شکل(۷). ساخت غشای نانوکامپوزیت پلیمری

۲-۴-۱- اصلاح غشاهای پلیمری

روش های مختلفی برای ا صلاح غشاهای پلیمری ارائه شده است، از جمله :

الف- اصلاح سطحی از راه پوشش سطحی

ب- اصلاح حجمی شامل مخلوط کردن غشا با افزودنی های آب دوست(شکل ۸)



شکل(۸). روش های اصلاح غشای پلیمری

خواص مختلف را می توان با جفت و جورکردن غشا با ترکیب مخلوط های متفاوت برای رسیدن به ساختار غشای مطلوب به دست آورد. بدین منظور، نانو مواد معدنی با عنوان نانوپرکننده با ماتریس پلیمری برای افزودن کارایی با غشا ترکیب می شوند(*Khan, Khan et al. 2017*). در میان این روش ها، پیوند سطحی و پوشش سطحی معمولا برای افزایش

www.SID.ir

ویژگی ضدگرفتگی و ایجاد خاصیت آب دوستی در غشا به کار می روند. اما این روش ها تنها سطح خارجی غشا را اصلاح می کند و همچنین نیاز به عملیات تکمیلی بعدی در ساخت غشاست. مخلوط کردن پرکننده های معدنی با غشاهای پلیمری باعث افزایش خواص ضدگرفتگی، آب دوستی و شار جریان آب می شود(*Li, Pan et al. 2015*).

۲-۴-۱-۱- اصلاح غشا با نانومواد فلزی و اکسید فلزی

ترکیب مواد ضد باکتری در ماتریس غشای پلیمری برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم ها به طور گسترده بررسی شده است. برای تهیه غشای نانوکامپوزیتی، نانوذرات مختلف یا ترکیبی از آنها از قبیل آهن، آلومینا، گرافن اکسید، سیلیکای مزو متخلخل، گرافن اکسیدنقره، نقره، روی اکسید، مس، تیتانیم دی اکسید ، زئولیت، آهن اکسید، زیرکونیم برای افزایش پایداری گرمایی و مکانیکی، شار زیاد، دفع نمک، خواص ضد گرفتگی و ضدباکتری، به کار می روند(*Wu, Liu et al. 2017*). نانوذرات اکسید فلزی (آلومینا ، تیتانیم دی اکسید) می توانند به افزایش پایداری مکانیکی و گرمایی و همچنین شار نفوذ غشاهای پلیمری کمک کنند. ترکیب زئولیت ها باعث افزایش نفوذپذیری آب می شود. نانوذرات ضد میکروب (نانو نقره) و نانومواد نور کاتالیزگر (نانوذرات زیست فلزی، تیتانیم دی اکسید) عمدتا برای افزایش مقاومت در برابر رسوب استفاده می شوند. نانوذرات اکسید فلزی ممکن است برخی مشکلات نیز به وجود آورند. به عنوان مثال، نانوذرات اکسید فلزی نامناسب باعث افزایش اندازه منافذ می شوند و به دلیل عدم تعادل میان نفوذپذیری و گزینش پذیری اثر منفی بر عملکرد غشا میگذارد. افزون بر این، با بارگذاری نانومواد امکان خطر زیست محیطی نیز وجود دارد. چگونگی پراکندگی نانوذرات در پلیمر محدودیت ویژه ای دارد. در تولید غشای حاوی نانوذرات، اولویت اصلی کنترل تجمع و تعلیق آن هاست.(*María Arsuaga, Sotto et al. 2013*)

۲-۴-۱-۲- غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری بر پایه نقره

نقره به علت ویژگی ضدباکتری مناسب، پایداری شیمیایی بالا و سمیت سلولی کم در فناوری غشا استفاده می شود و گزینه ای مناسب برای اصلاح سطح غشاست . اثر ضدباکتری نقره به دلیل واکنش آن با گروه های حاوی گوگرد است. یون نقره با گروه گوگرد حاضر در پیوند دی سولفید موجود در پروتئین باکتری واکنش می دهد و مانع رشد باکتری می شود. افزون بر خواص مؤثر نقره، شسته شدن نقره از سطح غشا از مشکلات چالش برانگیز است، زیرا سطح غشا محل خیلی مناسبی برای گرفتگی است. پراکندگی نانوذرات نقره به طور آشکار در محیط آبی، تمایل به انبوهش دارد. بنابراین، باعث کاهش پایداری و خواص ضدباکتری آن میشود.

داس و همکاران مواد ترکیبی را با استفاده از نانوذرات نقره در سوسپانسیون گرافن اکسید سنتز کردند. مواد ترکیبی به دست آمده خاصیت ضد میکروبی زیادی را در برابر باکتری های گرم منفی نشان داد(*Das, Sarma et al. 2011*).

پان و همکاران غشای پلی وینیلیدن فلوئورید را با نانوذرات نقره و نانوذرات سیلیکا اصلاح کردند. نتایج نشان داد، با تغییر زمان قرارگیری در معرض نانومواد، شکل شناسی غشا و آب دوستی آن تغییر کرد و افزایش آب دوستی سطح را به همراه دارد(*Pan, Yu et al. 2017*).

www.SID.ir

۲-۴-۱-۳- غشـــای نانو کامپوزیتی پلیمری بر پایه مس

مس خواص ضـــد باکتری و میکروبی فوق العاده ای از خود نشان می دهد و در مقایسه با سایر نانوذرات به علت قابلیت دسترسی آسان و هزینه کم بهترین است. مس باعث بهبود خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، مدول یانگ و برشـی کامپوزیت ها می شود اصلاح با نانوذرات مس روشی ساده و کم هزینه برای افزایش عملکرد ضد باکتری طولانی مدت و عملکرد ضـــد گرفتگی پروتئین بوده و قابلیتی برای تولید غشـاهای اسـمز معکوس ضـد باکتری و ضـد گرفتگی آلی است(*Ben-Sasson, Zodrow et al. 2014*).

چن و همکاران غشـای PES ترکیبی سـاخته شـده از طریق روش وارونگی فاز با استفاده از یون های مس و نانولوله های هالویزیت به عنوان نانو پرکننده سـاختند که منجر به غشـای نانوهیبرید با خاصـیت کنترل موثر رسـوب زیسـتی شـد (*Chen, Liu et al. 2012*).

ژانگ و همکاران غشـای کامپوزیتی فیلم نازک پلی ایمید را با نانوذرات مس اصلاح کردند که دارای خواص ضدباکتری و ضد گرفتگی زیاد شد. در این مطالعه، کیتوسان کربوکسیل دار شده روی سطح غشا پوشش داده شد. سپس با محلول های آبی کلرید مس و گلوتار آلدهید عمل آوری شـد تا یون مس به نانوذرات مس کاهش یابد و روی لایه ثابت شود. غشای حاصل افزون بر خاصیت ضدباکتری، در مقایسه با غشای پلی ایمید دارای آب دوستی بهتر، شار آب کمتر، حذف نمک بیشتر و مقاومت به گرفتگی و پروتئین بیشتر بود (*Zhang, Zhang et al. 2017*).

۲-۴-۱-۴ غشـــاهای نانو کامپوزیتی پلیمری بر پایه تیتانیم دی اکسید

نانوماده تیتانیم دی اکسید به عنوان ماده ای برجسته در تولید غشـــاهای نانوکامپوزیتی پدیدار شـــد. این نانومواد به علت قابلیت ضـــدرســـوب، آب دوســـتی و پایداری زیاد، به طور گســـترده در تولید غشـــا اســـتفاده می شـــود و برای تخریب آلاینده های آلی در عملیات تصفیه فاضلاب به کار می رود. از معایب اصلی غشاهای پلی اتر سولفون آب گریز بودن آن هاســـت که به گرفتگی زیاد در هنگام فیلترشـــدن منجر می شـــود. امروزه برای حذف یا کاهش این اثر از روش های مختلفی استفاده می شود. یکی از جدیدترین آن ها استفاده از نانوذرات تیتانیم دی اکسید در ساختار یا سطح غشاست (*Hoseini, Pirzaman et al. 2017*).

کیم و همکاران برای رفع مشکل گرفتگی غشاها با استفاده از نانوذرات تیتانیا غشاهای مرکب لایه نازک پلی آمیدی از نوع آروماتیک ساختند. در این غشاها، به خاطر وجود گروه های عاملی کربوکسیلی، برهم‌کنشی بین آن ها و نانوذرات به وجود می آید که در اثر آن نانوذرات روی سطح غشا قرار می گیرند(*Kim, Jung et al. 2016*).

پورجعفر و همکاران نشـان دادند اسـتفاده از نانوذرات تیتانیم دی اکسـید در غشـای پلی وینیل الکل-پلی اتر سـولفون خواص سـطحی و کارایی آن را افزایش می دهد. وجود نانوذرات خاصیت آب دوستی و نفوذپذیری غشا را بهبود می بخشد و بازگرداندن نمک از ٪۲۸ برای غشـای اصـلاح نشده به ٪۴۱ برای غشای حاوی نانوذرات تیتانیم دی اکسید می رسد(*Pourjafar, Rahimpour et al. 2012*).

www.SID.ir

کوارگا و همکاران، غشای پلی سولفون تیتانیم دیاکسید ترکیب شده با پالادیم و نیتروژن را با استفاده از روش وارونگی فازی برای تخریب نورکاتالیزی رنگ تهیه کردند. نتایج آنها نشان داد، این غشا دارای تخلخل و آب دوستی بیشتر، جذب نور مرئی بهتر و جذب رطوبت بیشتری است (Kuvarega, Khumalo et al. 2018).

۲-۴-۱-۵ غشای نانوکامپوزیت پلیمری برپایه روی اکسید-زیرکونیم اکسید

با توجه به خواص ضدخوردگی، ضدمیکروبی و ضدقارچی نانوذرات روی اکسید، این ترکیبات در زمینه های مختلف ازجمله فناوری غشا مورد استقبال قرار گرفته است .مطالعات مختلف، استفاده از ترکیب روی اکسید در ماتریس های مختلف پلیمری از جمله پلی اتر سولفون، پلی سولفون و پلی وینیلیدن فلوئورید برای ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری با افزایش قابلیت دفع، آب دوستی، تخلخل، نفوذپذیری زیاد و خواص ضدگرفتگی افزایش یافته را گزارش داده اند. غشاهای نانوکامپوزیتی روی اکسید دارای خواص بالقوه بسیار زیادی همچون جذب ضروری یون های فلزات سنگین مانند مس، نورکاتالیز، خودتمیزشوندگی، بهبود قابلیت دفع رنگ وکاهش گرفتگی هستند(Zhao, Yan et al. 2015).

اصلاح غشای پلیمری مانند غشای پلی اتر سولفون با روی اکسید و پلی وینیل پیرولیدین به عنوان عامل حفره ساز باعث ایجاد غشای نانوکامپوزیتی پلیمری شده که در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون دارای آب دوستی، تخلخل، اندازه و چگالی حفره و شار جریان آب بیشتری است. در ضمن، خاصیت ضدگرفتگی و پایداری گرمایی غشا نیز با وجود نانوذرات بهبود می یابد . امبرسیو و همکاران غشای پلی وینیل الکل-نانوذرات روی اکسید را تولید کردند. نتایج آزمایش ها نشان داد با افزودن نانوذرات روی اکسید رسانندگی کامپوزیت افزایش می یابد. همچنین کامپوزیت حاصل ماده ای هیبریدی است که با استفاده از نانوذرات نیمه رسانا دارای بیشترین مقاومت دی الکتریک است (Ambrosio, Carrillo et al. 2018).

لیانگ و همکاران غشای پلی وینیلیدن فلوئورید با سطح درونی نانوذرات روی اکسید ساختند. با توجه به آبدوستی درونی، ۱۰۰٪ بازیابی در جریان های اولیه طی فیلترکردن چندمرحل های مشاهده شد، در حالیکه بازیابی در غشای ساده تنها ۷۸٪ بود، در ضمن جریان آب نیز دو برابر افزایش یافت(Liang, Xiao et al. 2012).

زیرکونیم اکسید به دلیل ماهیت آب دوستی، پایداری فیزیکی، گرمایی و شیمیایی زیاد در تولید غشا به کار می رود. ذاکری تبار و همکاران غشای پلی سولفون با زیرکونیم دی اکسید و قلع دی اکسید را با روش سل-ژل تهیه کردند و در نتیجه آن جریان آب بیشتر، آب دوستی خوب، فعالیت نورکاتالیزی زیاد و بهبود رفتار ضدگرفتگی مشاهده شد (Zakeritabar, Jahanshahi and peyravi.1396).

۲-۴-۱-۶- غشای نانوکامپوزیتی برپایه نانوذرات میکروتخلخل زئولیت و مزوتخلخل سیلیکا

نانوذرات میکروتخلخل زئولیت و مزوتخلخل سیلیکا توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. آن ها با توجه به ساختار متخلخل، غشایی با تخلخل و مساحت سطح زیاد برای عبور مولکول های آب ایجاد می کنند و بدین ترتیب نفوذپذیری غشا را بهبود می دهند. نانوذرات مزو تخلخل سیلیکا در مقایسه با نانوذرات زئولیتی دارای شکل شناسی منظم کروی، توزیع نامنظم حفره، یکنواختی، ماهیت آب دوست، مساحت سطح زیاد، ثبات مکانیکی و گرمایی هستند. این خواص آن ها را به طور گسترده ای در فرایندهای جداسازی غشایی

www.SID.ir

مختلف قابل استفاده می کند. به علت تراکم کم، تخلخل انعطاف پذیر، زیست سازگاری، مساحت سطح زیاد، نانوذرات مزو تخلخل سیلیکا توجه زیادی را در جلب کرده اند(Rezakazemi, Shahidi et al. 2012).

زینی الدینی و همکاران غشای متخلخل پلی اتر سولفون را با نانوذرات سیلیکا تولید کردند که باعث افزایش آب دوستی و در نتیجه افزایش شار آب و کاهش گرفتگی غشا شد (Zinadini, Zinatizadeh et al. 2016).

۲-۴-۱-۷- غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری برپایه کربن

مواد ضد باکتری مبتنی بر کربن مانند نانولوله های کربنی، گوی های توخالی کربن، گرافن اکسید و کربن مزوتخلخل و غیره دارای خواص ساختاری و الکترونیکی منحصر به فرد هستند. نانولوله های کربنی، کربن یک بعدی بر اساس نانومواد مشتق شده از کربن هستند و به خاطر خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و جذب سطحی بسیار عالی آن ها شناخته شده اند. نانولوله های کربنی تک دیواره یا چند دیواره دارای شبکه کربن شش ضلعی هستند که به دلیل هزینه کم تولید، خلوص زیاد و سادگی تبدیل به مقیاس بزرگ صنعتی کردن برای اصلاح مواد غشا به کار می روند (De Volder, Tawfick et al. 2013).

چان و همکاران اصلاح غشای پلی آمید با نانولوله های کربنی عامل دار شده با یون دوقطبی را مطالعه کردند. غشای حاصل مقاومت بالایی در برابر گرفتگی، دفع زیاد نمک، شار آب زیاد و پایداری مکانیکی نشان داد. این نانو مواد کربنی به علت فعالیت ضدباکتری، انسجام باکتری را از طریق شکستن دیواره سلول های آن و تکثیر باکتری را به دلیل تشکیل آنیون ابر اکسید از بین می برد. با توجه به سازگاری خوب با مواد پلیمری در لایه مرزی، این مواد غشاهای نانو کامپوزیتی با شار زیاد آب ایجاد می کنند که عملکرد ضد گرفتگی بهتر و خواص دفع نمک بیشتری نشان می دهند(Chan, Marand et al. 2016) .

عروجی و همکاران غشاهای نانو کامپوزیت پلی اتر سولفون کربن مزو تخلخل تولید کردندکه قابلیت ضدباکتری زیاد و دفع پروتئین بالایی نشان داد. همچنین شار زیاد آب، آب دوستی و افزایش فعالیت ضد باکتری در این نوع غشا مشاهده شد(Orooji, Faghih et al. 2017) .

۲-۴-۱-۸- نقش گرافن اکسید در غشا های نانوکامپوزیت پلیمری

با وجود پیشرفت های شگرفی که در راستای استفاده از نانولوله های کربن به عنوان فاز تقویت کننده انجام گرفته است، مواردی همچون تمایل نانولوله ها به کلوخه شدن در حین فرایند، محدودیت دسترسی به نانولوله های کربن باکیفیت در مقادیر زیاد و همچنین قیمت زیاد آن ها، تولید نانو کامپوزیت های پلیمری پر شده با نانولوله های کربن را محدود ساخته است. از این رو، نانوذرات گرافن به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی و همچنین فراوانی ماده اصلی تشکیل دهنده آن ها (گرافیت) در طبیعت، جایگزین مناسبی برای نانولوله های کربنی به منظور تولید نانو کامپوزیت های پلیمری محسوب می شوند. از سوی دیگر، با توجه به خواص منحصر به فرد گرافن از جمله خواص الکتریکی،گرمایی، الکتروشیمیایی و سطح ویژه زیاد قابلیت استفاده از این ماده در بسیاری از کاربردها مانند حسگرها، کاتالیزگرها، منابع ذخیره انرژی و انواع کامپوزیت ها افزایش چشم گیری داشته است. ساختار این ماده فاقد هرگونه نقص است، از این رو گرافن دارای خواص فیزیکی مطلوبی همچون رسانندگی

www.SID.ir

الکتریکی و گرمایی و استحکام مکانیکی زیاد، شفافیتی در حدود ۹۸ درصد و مساحت سطح ویژه بسیار زیاد است. مشتقات گرافن به عنوان دسته جدیدی از مواد غشایی در تصفیه فاضلاب توجه زیادی را جلب کرده که مدیون پایداری شیمیایی فوق العاده، خواص فیزیکی و ساختار دو بعدی آن است (Kumar, Huang et al. 2017).

در این میان استفاده از گرافیت اکسید بیشتر مورد توجه پژوهشگران بوده است. گرافن اکسید از عامل دارکردن گرافن با گروه های حاوی اکسیژن مانند کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیلیک و اپوکسی حاصل می شود. گرافن اکسید به خاطر وجود گروه های عاملی اکسیژن در گوشه ها و صفحه قاعده، دارای خاصیت دو محیط دوستی است. این گروه های عاملی، آب دوستی را، به ویژه در ورقه های آن ایجاد میکنند و به دلیل پایداری شیمیایی عالی، آب دوستی قوی و مساحت سطح زیاد، به عنوان نانوپرکننده در غشاهای پلیمری برای ایجاد غشاهای نانوکامپوزیتی کاربرد زیادی دارند(Zhu, Wang et al. 2017).

گرافن اکسید با توجه به ساختار مسطح و لایه ای بسیار نازک تک اتمی، مقرون به صرفه است. این ماده دارای ویژگی های بسیار زیادی از قبیل رسانندگی الکتریکی، مساحت سطح زیاد، خواص الکترو مغناطیسی، استحکام مکانیکی و کششی خوب است. در اصلاح سطحی گرافن اکسید، وجود اکسیژن در گروه های عاملی در گوشه ها و قاعده آن موجب افزایش خواصی چون ضدگرفتگی، ضد باکتری و گزینش گری می شود، بنابر این مسیر خوبی برای تولید غشاهای جدید نانو کامپوزیتی فراهم می کند.(Zhao, Lv et al. 2017).

رمضانی و همکاران اثر افزودن دو نمونه از نانوصفحات گرافن را با ضخامت ها و قطرهای متفاوت مطالعه کردند. آن ها پلی پروپیلن را با نانوصفحات گرافن پوشش دادند و دریافتند که اینگونه هیبریدها سبب بهبود خواص ایستایی و دینامیکی نانو کامپوزیت می شوند (Ramezani, Sharif et al. 2015).

۲-۴-۱-۹-گرافن اکسید با فلز و اکسید فلزی

اگرچه گرافن به تنهایی در برابر قارچ ها و باکتری ها مقاومت نشان می دهد، اما برخی گزارش ها نشان میدهند، گرافن اکسید یک عامل ضدباکتری ضعیف است و در تشکیل زیست فیلم باکتری یا تکثیر آن کمک میکند. بنابراین، با عوامل دیگر مانند فلز یا اکسیدهای فلزی ترکیب می شود تا نانوکامپوزیت هایی مبتنی بر گرافن اکسید مانند گرافن اکسید-مس، گرافن اکسید-نقره و غیره با خواص ضدباکتری فوق العاده بسازد. قرارگیری اکسید فلزی روی گرافن اکسید به کاربرد آن در موارد مختلف مانند خواص مکانیکی، نوری مغناطیسی، بازسازی، گرمایی، پایداری در نانوفناوری و نانومواد منجر شده است(Liu, Zhu et al. 2011).

فاریا و همکاران غشای فیلم نازک نانو کامپوزیتی با نانوذرات گرافن اکسید-نقره را تهیه کردند. غشای حاصل خواص ضد زیست گرفتگی خوبی نشان داد(Faria, Liu et al. 2017).

جین و همکاران غشای فیلم نازکی از کامپوزیت پلی آمید با گرافن اکسید را برای اسمز مستقیم تولید کردند. غشای حاصل، افزایش مقاومت به کلر، بهبود رفتار ضدزیست گرفتگی و افزایش نفوذپذیری را نشان داد. ترکیب گرافن اکسید در لایه پلی آمید باعث تغییر در بار سطحی، آب دوستی و ضخامت لایه می شود(Jin, Wang et al. 2018) .

www.SID.ir

کیم و همکاران غشای پلیمری شبکه ای شده گرافن اکسید با قابلیت مقاومت در برابر کلر را تهیه کردند. آنها مشاهده کردند غشای حاصل کارایی زیادی در فرایند اسمز مستقیم با پایداری مکانیکی زیاد، شار آب زیاد، ضخامت کم، تخلخل بیشتر و دفع ٪۹۹ کلرید سدیم دارد(*Kim, Lin et al. 2017*).

۳- نتیجه گیری

در این پژوهش، پیشرفت های اخیر در زمینه استفاده از کامپوزیت های پلیمری در فرایند تصفیه آب و فاضلاب بررسی شد. غشاهای پلیمری با توجه به انعطاف پذیری بیشتر، خواص فیلم خوب تشکیل شده، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش پذیری نفوذ، انتقال گزینشی انواع مواد شیمیایی، فراهم بودن مواد ارزان قیمت برای تولید آنها و اندازه حفره مورد نیاز برای فرایندهای تصفیه مختلف، از اصلی ترین روش های تصفیه به حساب می آید. امروزه با اصلاح غشاهای پلیمری و کمک گرفتن از مواد مختلف، مثل نانوذراتی مانند نقره و تیتانیم دی اکسید یا ترکیباتی مانند کربن غشاهای نانوکامپوزیتی تولید می شوند که قابلیت های خاصی مانند ضدگرفتگی، ضدمیکروب و آب دوستی به غشا می دهند. هر پرکننده به روش متفاوتی بر خواص غشااثر میگذارد. Fe_3O_4 و کروم اکسید به عنوان پرکننده، ضریب جداسازی و شار را افزایش می دهند، اما تیتانیم اکسید تنها شار را افزایش می دهد. به عنوان مثال، افزایش نانوذرات روی اکسید به غشای پلیوینیلیدن فلوئورید، بازیابی جریان آب را از ۷۸ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش داد. همچنین با اصلاح غشای پلی سولفون با نانوذرات نقره، شار آب در حدود ۳۵ درصد افزایش داشت. ضمن اینکه نانوذرات نقره به عنوان ضد باکتری عالی عمل کردند. به کارگیری نانوذرات تیتانیم دیاکسید در غشای پلی وینیل الکل-پلی اتر سولفون بازگرداندن نمک را از ٪۲۸ به ٪۴۱ رساند با این همه، خطرها و اثرهای نانومواد در محیط زیست باید بررسی شوند و سنتز آنها از راه شیمی سبز برای کاهش اثرهای مخرب زیست محیطی باید به طور موازی پیگیری شود.

www.SID.ir

۴- منابع مورد استفاده

1. Ambrosio, R., A. Carrillo, M. L. Mota, K. De la Torre, R. Torrealba, M. Moreno, H. Vazquez, J. Flores and I. Vivaldo (2018). Polymeric Nanocomposites Membranes with High Permittivity Based on PVA-ZnO Nanoparticles for Potential Applications in Flexible Electronics.
2. barzegari, f., j. morshedian and m. razavi-nouri (2018). Preparation of Porous Polyolefin Films or Membranes through Stretching Method.
3. Bassyouni, M., M. H. Abdel-Aziz, M. S. Zoromba, S. M. S. Abdel-Hamid and E. Drioli (2019). A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification.
4. Ben-Sasson, M., K. R. Zodrow, Q. Genggeng, Y. Kang, E. P. Giannelis and M. Elimelech (2014). Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties.
5. Chan, W.-F., E. Marand and S. M. Martin (2016). Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance.
6. Chen, Y., J. Liu, H. Zhang and K. Wang (2012). Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions.
7. Das, M. R., R. K. Sarma, R. Saikia, V. S. Kale, M. V. Shelke and P. Sengupta (2011). Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity.
8. De Volder, M. F., S. H. Tawfick, R. H. Baughman and A. J. Hart (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications.
9. Denny Jr., M. S. and S. M. Cohen (2015). In Situ Modification of Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes.
10. Faria, A. F., C. Liu, M. Xie, F. Perreault, L. D. Nghiem, J. Ma and M. Elimelech (2017). Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites for biofouling control.
11. Gui, W., J. Liu, X. Song, H. Zhang, J. Lin and B. Luan (2021). "A new microfiltration membrane with three-dimensional reticular architecture for Nano-pollutants removal from wastewater.
12. Guo, W., H.-H. Ngo and J. Li (2012). A mini-review on membrane fouling.
13. Hoseini, S. N., A. K. Pirzaman, M. A. Aroon and A. E. Pirbazari (2017). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by Co-doped TiO2 (Co/TiO2) nanoparticles and Co/TiO2 containing mixed matrix membranes.
14. Hou, J., G. Dong, Y. Ye and V. Chen (2014). Enzymatic degradation of bisphenol-A with immobilized laccase on TiO2 sol–gel coated PVDF membrane.
15. Hou, S., J. Xing, X. Dong, J. Zheng and S. Li (2017). Integrated antimicrobial and antifouling ultrafiltration membrane by surface grafting PEO and N-chloramine functional groups.
16. Jin, L., Z. Wang, S. Zheng and B. Mi (2018). Polyamide-crosslinked graphene oxide membrane for forward osmosis.
17. Kang, G.-d. and Y.-m. Cao (2014). Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review.
18. Khan, A. U. H., Z. Khan and I. H. Aljundi (2017). Improved hydrophilicity and anti-fouling properties of polyamide TFN membrane comprising carbide derived carbon.
19. Kim, J. F., J. T. Jung, H. H. Wang, S. Y. Lee, T. Moore, A. Sanguineti, E. Drioli and Y. M. Lee (2016). Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods.
20. Kim, S., X. Lin, R. Ou, H. Liu, X. Zhang, G. P. Simon, C. D. Easton and H. Wang (2017). Highly crosslinked, chlorine tolerant polymer network entwined graphene oxide membrane for water desalination.
21. Kochkodan, V. and N. Hilal (2015). A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation.
22. Kochkodan, V., D. J. Johnson and N. Hilal (2014). Polymeric membranes: surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling.
23. Kumar, H. V., K. Y. Huang, S. P. Ward and D. H. Adamson (2017). Altering and investigating the surfactant properties of graphene oxide.

www.SID.ir

24. Kuvarega, A. T., N. Khumalo, D. Dlamini and B. B. Mamba (2018). Polysulfone/N,Pd co-doped TiO2 composite membranes for photocatalytic dye degradation.

25. Lau, W.-J. and A. F. Ismail (2009). Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review.

26. Li, Q. and M. Elimelech (2004). Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms.

27. Li, Q., S. Pan, X. Li, C. Liu, J. Li, X. Sun, J. Shen, W. Han and L. Wang (2015). Hollow mesoporous silica spheres/polyethersulfone composite ultrafiltration membrane with enhanced antifouling property.

28. Liang, S., K. Xiao, Y. Mo and X. Huang (2012). A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling.

29. Liu, X., H. Zhu and X. Yang (2011). An amperometric hydrogen peroxide chemical sensor based on graphene-Fe_3O_4 multilayer films modified ITO electrode.

30. María Arsuaga, J., A. Sotto, G. del Rosario, A. Martínez, S. Molina, S. B. Teli and J. de Abajo (2013). Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes.

31. Nasir, A., F. Masood, T. Yasin and A. Hameed (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications.

32. Orooji, Y., M. Faghih, A. Razmjou, J. Hou, P. Moazzam, N. Emami, M. Aghababaie, F. Nourisfa, V. Chen and W. Jin (2017). Nanostructured mesoporous carbon polyethersulfone composite ultrafiltration membrane with significantly low protein adsorption and bacterial adhesion.

33. Otitoju, T. A., M. Ahmadipour, S. Li, N. F. Shoparwe, L. X. Jie and A. L. Owolabi (2020). Influence of nanoparticle type on the performance of nanocomposite membranes for wastewater treatment.

34. Pan, Y., Z. Yu, H. Shi, Q. Chen, G. Zeng, H. Di, X. Ren and Y. He (2017). A novel antifouling and antibacterial surface-functionalized PVDF ultrafiltration membrane via binding Ag/SiO2 nanocomposites.

35. Pourjafar, S., A. Rahimpour and M. Jahanshahi (2012). Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO2 nanoparticles for better performance and surface properties.

36. R, S. K., G. Arthanareeswaran, D. Paul and J. Kweon (2015). Modification methods of polyethersulfone membranes for minimizing fouling – Review.

37. Ramezani, H., M. Sharif and A. Khorram Shokooh (2015). Graphene-Based Polymer Nanocomposites.

38. Ravishankar, H., F. Roddick, D. Navaratna and V. Jegatheesan (2018). Preparation, characterisation and critical flux determination of graphene oxide blended polysulfone (PSf) membranes in an MBR system.

39. Rezakazemi, M., A. Dashti, H. Riasat, N. Hajilari and Inamuddin (2018). Fouling-resistant membranes for water reuse.

40. Rezakazemi, M., K. Shahidi and T. Mohammadi (2012). Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS/zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes.

41. Samaei, S. M., S. Gato-Trinidad and A. Altaee (2020). Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia.

42. Urosevic, T. and K. Trivunac (2020). Achievements in low-pressure membrane processes microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) for wastewater and water treatment**.**

43. Vilgis, T. A., G. Heinrich and M. Klüppel (2009). Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications, Cambridge University Press.

44. Vrijenhoek, E., S. Hong and M. Elimelech (2001). Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes.

45. Wang, N., T. Liu, H. Shen, S. Ji, J.-R. Li and R. Zhang (2016). Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration.

46. Wu, Y., X. Liu, J. Cui, M. Meng, J. Dai, C. Li and Y. Yan (2017). Bioinspired synthesis of high-performance nanocomposite imprinted membrane by a polydopamine-assisted metal-organic method.

www.SID.ir

47. Yin, J. and B. Deng (2015). Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment.

48. Yu, Y., Q.-Y. Wu, H. Liang, L. Gu and Z. K. Xu (2016). Preparation and characterization of cellulose triacetate membranes via thermally induced phase separation.

49. Yu, Z., X. Liu, F. Zhao, X. Liang and Y. Tian (2015). Fabrication of a low-cost nano-SiO2/PVC composite ultrafiltration membrane and its antifouling performance.

50. Zahid, M., A. Rashid, S. Akram, Z. A. Rehan and W. Razzaq (2018). A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment.

51. Zhang, A., Y. Zhang, G. Pan, J. Xu, H. Yan and Y. Liu (2017). In situ formation of copper nanoparticles in carboxylated chitosan layer: Preparation and characterization of surface modified TFC membrane with protein fouling resistance and long-lasting antibacterial properties.

52. Zhao, R., M. Lv, Y. Li, M. Sun, W. Kong, L. Wang, S. Song, C. Fan, L. Jia, S. Qiu, Y. Sun, H. Song and R. Hao (2017). Stable Nanocomposite Based on PEGylated and Silver Nanoparticles Loaded Graphene Oxide for Long-Term Antibacterial Activity.

53. Zhao, S., W. Yan, M. Shi, Z. Wang, J. Wang and S. Wang (2015). Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone.

54. Zhu, J., J. Wang, J. Hou, Y. Zhang, J. Liu and B. Van der Bruggen (2017). Graphene-based antimicrobial polymeric membranes: a review.

55. Zinadini, S., A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi and V. Vatanpour (2016). Magnetic field-augmented coagulation bath during phase inversion for preparation of ZnFe2O4/SiO2/PES nanofiltration membrane: A novel method for flux enhancement and fouling resistance.

Abstract

Membrane technology accounts for about half of the world's drinking water production processes and is an effective method of water and wastewater treatment due to its ease of implementation, no need to add chemicals, cost-effectiveness, simplicity of scale and high removal capacity. Membranes can be divided into four categories according to the material of the constituent structure: polymer, ceramic, metal and liquid. Among these four groups, polymer membranes have many applications due to their different chemical structures, optimal physical properties and low cost. Barriers such as membrane clogging, reduced mechanical stability, hydrophobicity and low chemical stability have prevented the use of polymer membranes on a large scale. Nanotechnology has revolutionized the water and wastewater treatment industry. Adding nanoscale additives to the polymer matrix leads to the formation of polymer nanocomposite membranes and gives them unique properties. Polymer nanocomposite membranes have become an ideal choice for water and wastewater treatment due to their excellent flexibility, less installation space, mechanical and chemical stability, permeability, selectivity to chemical species. It is also an environmentally friendly, low-cost and low-consumption technology, and in addition, can be significantly combined with other processes. In this study, recent advances in the use of polymer composites in the water and wastewater treatment process have been reviewed.

Key Words: *Nanocomposite membrane, Polymer membrane, water treatment, Nanomaterials*

www.SID.ir