



کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

1188P-NWWCE

ساخت غشای لایه نازک ترکیبی اسمز معکوس به منظور شیرین سازی آب های لب شور

علیرضا مهدی پور^۱، عبدالرضا اروجعلیان مشهدی^۲، احمدرضا رئیسی^۳

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)،

تهران

۲- استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)،

تهران

۳- دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)،

تهران

aroujali@aut.ac.ir

خلاصه

در این تحقیق عملکرد غشاهای لایه نازک ترکیبی (TFC) در نمک زدایی از آب های لب شور با فرایند اسمز معکوس مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور لایه پلی اتر سولفون (PES) با استفاده از روش وارونگی فاز بر روی لایه نگهدارنده پلی استر بافته نشده ساخته شد و سپس لایه نازک پلی آمید به کمک روش پلیمریزاسیون بین سطحی با استفاده از مونومرهای ۳،۱- فیل دی آمین (MPD) با غلظت ۲ درصد وزنی و بنزن تری کربونیل تری کلراید (TMC) با غلظت ۰،۱ درصد وزنی روی لایه پلی اتر سولفون ساخته شد و از سطح مقطع غشاهای ساخته شده آنالیز SEM گرفته شد. عملکرد غشا با استفاده از محلول خوراک NaCl با غلظت ۲۰۰۰ ppm و در فشار ۱۲ bar مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی نتایج به دست آمده نشان داد هر چه مدت زمان غوطه وری در محلول آبی MPD و محلول آلی TMC افزایش یافت، ضخامت لایه پلی آمیدی غشا بیشتر شده و شار عبوری کاهش یافت.

کلمات کلیدی: نمک زدایی، اسمز معکوس، آب های لب شور، غشاء لایه نازک ترکیبی، پلیمریزاسیون بین سطحی.

۱. مقدمه

آب منبع طبیعی و غیر قابل جایگزین برای ادامه حیات انسان و حفظ محیط زیست می باشد و کمبود منابع آبی تاثیر منفی بر توسعه جوامع، رشد اقتصاد و محیط زیست دارد. امروزه استفاده از آب های شور و نمک زدایی آن نقش بسزایی را در کاهش مخاطرات کمبود جهانی آب ایفا می کند. در حال حاضر فرایند اسمز معکوس با تکیه بر نیروی محرکه فشار به عنوان مرسوم ترین روش شیرین سازی از اهمیت شایانی برخوردار است [۱ و ۲]. تاکنون هر دو نوع غشای پلیمری با ساختار نامتقارن و لایه نازک ترکیبی (TFC) در فرایند اسمز معکوس مورد استفاده قرار گرفته است [۳ و ۴]. از آنجا که در ساخت غشای TFC امکان کنترل و بهینه سازی شرایط ساخت لایه نگهدارنده و لایه انتخاب گر بالایی به صورت مجزا وجود دارد، بنابراین در مقایسه با غشای نامتقارن، دست یابی به شار عبوری و درصد دفع بالاتری طی فرایند جداسازی امکان پذیر است. عمدتاً غشاهای TFC شامل لایه نازک پلی آمید آروماتیکی می باشند، که طی فرایند پلیمریزاسیون بین سطحی بین پلی آمین آروماتیک در فاز آبی و پلی آلکیل هالید در فاز آلی، روی لایه نگهدارنده متخلخل پوشش داده می شود [۳]. امروزه این نوع از غشا به دلیل عملکرد مطلوب به صورت گسترده در واحدهای صنعتی نمک زدایی به کار می رود. اگر چه شرایط لایه نشانی و خواص سطحی- ساختاری لایه انتخاب پذیر اثر ویژه ای بر عملکرد غشای لایه نازک ترکیبی پلی آمید دارد، اما ساختار و خواص فیزیکی-



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



شیمیایی لایه نگهدارنده نیز می تواند سبب تغییر در ساختار و عملکرد این نوع غشا شود [۵]. بنابراین اصلاح لایه نگهدارنده می تواند به عنوان یکی از روش های بهبود عملکرد غشای لایه نازک ترکیبی پلی آمید مورد توجه قرار گیرد.

در ساخت غشاهای TFC، عموماً لایه نگهدارنده مورد استفاده غشای نامتقارن پلی سولفون یا پلی اترسولفون می باشد که به روش وارونگی فازی ساخته می شوند [۶]. مطالعات مختلفی در زمینه اصلاح لایه نگهدارنده پلی اتر سولفون انجام شده که از آن جمله می توان به افزودن مواد فعال سطحی و مواد تشکیل دهنده حفره به محلول ریخته گری پلی اتر سولفون اشاره کرد [۷]. در این پژوهش هدف اصلی ساخت غشای لایه نازک ترکیبی پلی آمید با روش پلیمریزاسیون بین سطحی می باشد. بدین منظور ابتدا غشای پلی اترسولفون به عنوان لایه میانی با روش وارونگی فاز بر روی لایه نگهدارنده از جنس پلی استر بافته نشده ساخته می شود و سپس لایه پلی آمید با روش پلیمریزاسیون بین سطحی با استفاده از مونومرهای MPD و TMC بر روی آن سنتز می شود و اثر مدت زمان غوطه وری غشاها در هر یک از محلول های آبی و آلی بر عملکرد نهایی غشاهای حاصل در فرآیند نمک زدایی مورد بررسی قرار می گیرد.

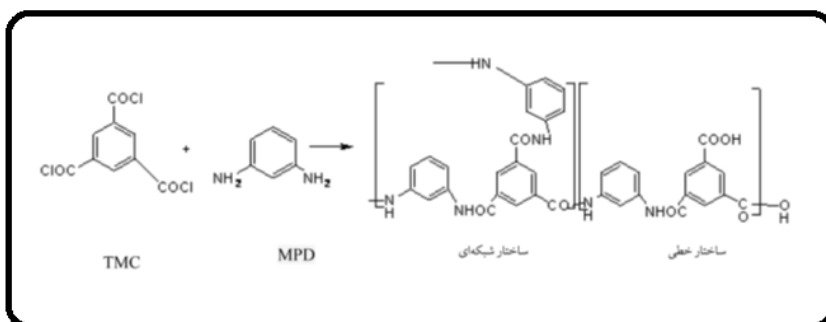
۲. روش کار:

۲.۱. مواد:

پلیمر پلی اتر سولفون با وزن مولکولی ۵۸۰۰۰ g/mol از شرکت BASF و دی متیل فرامید (DMF) به عنوان حلال غیر فرار و با امتزاج پذیری بالا نسبت به آب جهت ساخت محلول پلیمری پلی اتر سولفون از شرکت مرک خریداری شد. حلال فرار نرمال هگزان برای تهیه فاز آلی فرایند پلیمریزاسیون بین سطحی مورد استفاده قرار گرفت. مونومرهای MPD و TMC برای سنتز لایه پلی آمید به ترتیب از شرکت های مرک و سیگما-آلد ریچ تهیه شدند. نمک طعام برای آماده سازی محلول آب نمک ۲۰۰۰ ppm برای آزمایش های اسمز معکوس مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۲. تهیه غشا:

غشای متخلخل PES، به عنوان لایه نگهدارنده برای غشای لایه نازک ترکیبی با استفاده از روش رسوب گیری در اثر غوطه وری محلول پلیمری و طی فرآیند جدایش فاز تهیه می شود. برای ساخت غشای تک لایه، ابتدا پلیمر PES به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰°C در آون نگهداری تا رطوبت موجود در پلیمر PES گرفته شود. محلولی از PES در حلال DMF با درصد وزنی ۱۶٪ تهیه شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی به آرامی هم زده می شود تا محلول کاملاً شفاف حاصل شود. محلول به دست آمده را به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار داده شد تا حباب های موجود در محلول از آن خارج شود. سپس محلول حاصل به وسیله فیلم کش روی سطح پلی استر بافته نشده که روی سطح شیشه ای کاملاً صاف و صیقلی چسبانیده شده است قالب گیری شد. در مرحله بعد، محلول قالب گیری شده، وارد حمام انعقاد حاوی غیرحلال پلیمر (آب مقطر) شد. غشاهای حاصل از این مرحله به منظور تثبیت ساختار به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر نگهداری شد. برای تهیه غشاهای لایه نازک ترکیبی، غشای PES ساخته شده در مرحله قبل، وارد مرحله بعد، یعنی انجام پلیمریزاسیون بین سطحی مونومرهای MPD و TMC روی سطح غشای PES شد. غشای متخلخل PES روی یک سطح شیشه ای با دقت چسبانده شد به نحوی که سطح بالایی غشای در مجاورت هوا قرار گرفت. سپس غشای مورد نظر در محلول آبی حاوی ۲٪ MPD به مدت ۲ دقیقه خیسانده شد. پس از این مرحله، غشای از محلول فاز آبی بیرون آورده شده و حلال اضافی به وسیله غلتک از روی آن حذف شد. سپس، غشای آغشته به مونومر MPD، در محلول حاوی ۱٪ TMC و نرمال هگزان به مدت ۱ دقیقه قرار داده شد و در نهایت با نرمال هگزان غشای شستشو می شود. به این ترتیب، پلی آمید شبکه ای حاصل از پلیمریزاسیون بین سطحی MPD و TMC روی غشای متخلخل PES ایجاد شد. پس از طی زمان یاد شده، غشای بلافاصله وارد آون با دمای ۷۵°C شده و به مدت ۷ دقیقه نگه داشته شد تا فرآیند پلیمریزاسیون تکمیل شود. در شکل ۱ واکنش تشکیل و ساختار شیمیایی پلی آمید شبکه ای تهیه شده مشاهده می شود.



شکل ۱- واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی بین MPD و TMC و ساختار پلی آمید حاصل

۲.۳. تعیین پارامترهای عملکردی غشاء در فرآیند نمک زدایی

به منظور ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده، از دستگاه جداسازی اسمز معکوس در فشار ۱۲ bar و دمای محیط استفاده شد. عملکرد غشاء به کمک دو پارامتر شار عبوری و میزان پس‌زنی مشخص می‌شود. شار عبوری نشان دهنده حجم مایع عبور یافته از غشاء به ازای واحد سطح است که به کمک رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

J شار عبوری بر حسب $L/m^2 \cdot h$ ، V حجم مایع جمع‌آوری شده بر حسب L، A سطح مؤثر غشاء بر حسب m^2 و t زمان جمع‌آوری نمونه بر حسب h می‌باشد.

میزان پس‌زنی، درصد ممانعت از عبور حل‌شونده را نشان می‌دهد. برای محاسبه میزان پس‌زنی در آزمایش‌های جداسازی، از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$\%R_j = \left(1 - \frac{C_{P_j}}{C_{F_j}}\right) \times 100 \quad (2)$$

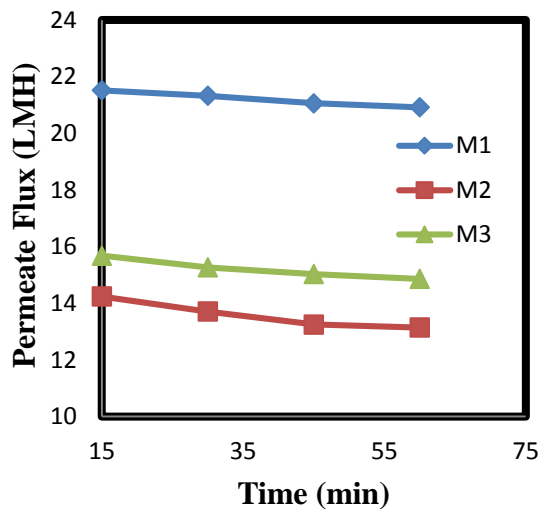
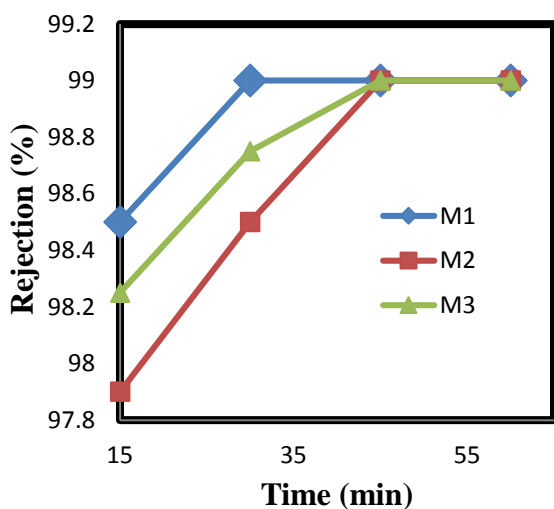
R_j ضریب دفع جزء j، C_{P_j} غلظت جزء j در محصول عبوری و C_{F_j} غلظت جزء j در خوراک می‌باشد. برای تعیین غلظت نمک در خوراک و تراوه از دستگاه هدایت سنج استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

به منظور بررسی اثر زمان‌های غوطه‌وری لایه نگهدارنده در محلول آبی MPD و محلول آلی TMC بر عملکرد غشاهای TFC، آزمایش جداسازی محلول آب نمک با غلظت ۲۰۰۰ ppm انجام شد. در جدول ۱ شرایط سنتر و نام‌گذاری نمونه‌ها آورده شده است و نتایج مربوط به میزان تغییرات شار آب عبوری و میزان پس‌زنی نمک با زمان به ترتیب در شکل ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با گذشت زمان برای تمامی غشاهای ساخته شده میزان پس‌زنی نمک افزایش و شار تراوه کاهش یافته است که می‌تواند مرتبط با پدیده پلاریزاسیون غلظتی روی سطح غشا باشد [۸]. این پدیده به علت عبور بیشتر حلال نسبت به حل‌شونده اتفاق می‌افتد، بنابراین ذرات نمک مانند یک لایه در نزدیکی سطح غشا تجمع یافته و در نتیجه غلظت نمک افزایش می‌یابد. با ایجاد لایه پلاریزاسیون، مقاومت در برابر عبور اجزای خوراک افزایش می‌یابد که البته اثر مقاومت ایجاد شده روی یون‌های هیدراته شده نمک بیشتر از مولکول‌های آب می‌باشد، بنابراین روند کاهشی برای شار عبوری آب و روند افزایشی برای درصد دفع نمک نسبت به زمان مشاهده می‌شود.

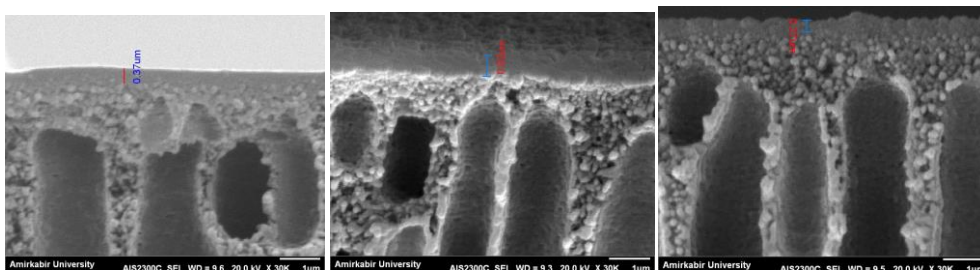
جدول ۱- شرایط سنتز و نام گذاری نمونه ها

اسم نمونه	زمان غوطه وری در محلول آبی (min)	زمان غوطه وری در محلول آلی (min)
M1	۲	۱
M2	۲	۲
M3	۴	۱



شکل ۲ - تغییرات (الف) شار عبوری و (ب) درصد پس زنی نمک از غشاها بر حسب زمان.

همچنین در شکل ۳ تصاویر SEM مقطع شکست مربوط به نمونه های تهیه شده نمایش داده شده است. ساختار انگشتی و حفره ای زیر لایه پلی اتر سولفون در تصاویر واضح است. همچنین تصاویر مربوط به غشاهای کامپوزیتی، تشکیل لایه نازک فوقانی بر سطح زیر لایه را تایید می نماید. همان طور که مشاهده می شود، نمونه M1 پایین ترین و نمونه M2 بالاترین ضخامت لایه فوقانی را دارا هستند.



شکل ۳- تصاویر SEM مقطع عرضی غشاهای لایه نازک ترکیبی به ترتیب از راست به چپ M 3، M 2، M 1



شرکت مهندسی آب و فاضلاب کشور

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



۴. نتیجه گیری

در این کار، غشاء لایه نازک ترکیبی پلی آمید با روش پلیمریزاسیون بین سطحی ساخته شد و تاثیر مدت زمان غوطه وری نمونه ها در هر یک از محلول های آبی و آلی بر عملکرد نهایی غشاهای لایه نازک ترکیبی اسمز معکوس به منظور شیرین سازی آب های لب شور بررسی شد. نتایج به دست آمده از آزمایشات اسمز معکوس نشان داد که نمونه M1 بالاترین فلاکس و نمونه M2 پایین ترین فلاکس را دارا می باشد که این امر به دلیل ضخامت لایه فوقانی غشاهای لایه نازک ترکیبی می باشد که نتایج به دست آمده از روش های میکروسکوپ الکترونی این قضیه را تایید می کند.

۵. مراجع

1. Schiffler, M., (2004). Perspectives and challenges for desalination in the 21st century. *Desalination*, Vol. 165, pp. 1-9.
2. Ettouney, H.M., El-Sessouky, H.T., Faibish, R.S., Gowin, P.J., (2002). Evaluating the economics of desalination, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 98, pp. 32-39.
3. Matsuura, T., (2001). Progress in membrane science and technology for seawater desalination a review, *Desalination*, Vol. 134, pp. 47-54.
4. Baker, R.W., (2004). *Membrane Technology and Applications*, second ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester,
5. Ramon, G.Z., Wong, M.C.Y., Hoek, E.M.V., (2012). Transport through composite membrane, part 1. Is there an optimal support membrane? *Journal of Membrane science*, Vol. 415-416, pp. 298-305.
6. Lau, W.J., Ismail, A.F., Misdan, N., Kassim, M.A., (2012). A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination*, Vol. 287, pp. 190-199.
7. Ghosh, A.K., Hoek, E.M.V., (2009). Impact of support membrane structure and chemistry on polyamide polysulfone interfacial composite membranes. *Journal of Membrane science*, Vol. 336, pp. 140-148.
8. Mulder, M., (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers.