

مروری بر روش اختلاط فیزیکی برای جلوگیری از رسوب در غشاهای پلیمری

امیر خلقی، مرتضی نصیری*
تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر

چکیده ...

فناوری غشا ابزاری ضروری برای تصفیه و جداسازی محلول‌های مایع، جامد و گاز است که در حوزه وسیعی از کاربردهای صنعتی و پزشکی استفاده می‌شود. با وجود استفاده گسترده در این زمینه‌ها، غشاهای مبتنی بر پلیمر همچنان با چالش‌های متعددی از جمله ناپایداری، مقاومت مکانیکی پایین و تمایل به رسوب مواجه هستند. نکته اخیر توجه گروه‌های تحقیقاتی متعددی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است. روش مناسب تهیه غشاهای ضد رسوب اختلاط فیزیکی است که روشی یک‌مرحله‌ای شامل مخلوط کردن پلیمر زمینه اصلی و مواد ضد رسوب قبل از ریخته‌گری و تشکیل فیلم توسط فرایند جدایش فاز است. این بررسی بر توسعه اخیر غشاهای ضد رسوب از طریق این روش متمرکز است و در ابتدا به فرایندهای جدایش فاز مختلف از جمله جدایش فاز ناشی از غیرحلال، جدایش فاز ناشی از بخار، جدایش فاز ناشی از حرارت و جدایش فاز ناشی از تبخیر می‌پردازد. در این مطالعه، کاربرد مواد ضد رسوب پلیمری مانند نانوسلولز، پلیمرهای آب‌دوست، پلیمرهای سولفون‌دار، پلیمرهای دسته‌ای دو محیط‌دوست و غیره برای دستیابی به خواص ضد رسوب و بهبود عملکرد غشاهای حاصل از منظر شار آب خالص، درصد رد و نرخ بازیابی شار بررسی می‌شود. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که اختلاط فیزیکی با مواد ضد رسوب مناسب روشی موثر برای کاهش میزان رسوب و بهبود عملکرد غشاها است.

واژه‌های کلیدی:

جدایش فاز،
رسوب،
مواد ضد رسوب،
اختلاط فیزیکی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m_nasiri@sut.ac.ir

۱ مقدمه

کمیود آب در مقیاس جهانی ناشی از رشد جمعیت و صنعتی شدن، چالشی کلیدی است که بشر در قرن بیست و یکم با آن مواجه است. یافتن روش‌های موثر و اقتصادی، جهان را قادر می‌سازد تا نگرانی‌های کمیود آب و آلودگی را حل کند. تصفیه پساب ممکن است تا حدودی کمیود آب شیرین را در سال‌های آینده برطرف کند. صافش غشایی یکی از فناوری‌های کارآمد برای تصفیه آب و پساب است و جهان شاهد افزایش چشمگیر کاربردهای گسترده آن در زمینه‌های مختلف از جمله غذا، تصفیه آب و کاربردهای پزشکی و انرژی است [۱]. رسوب غشایی مشکلی جدی است که اغلب فرایندهای غشایی تحت فشار برای جدایش جامد/مایع و مایع/مایع مانند میکروصافش (MF)، فراصافش (UF)، نانوصافش (NF) و اسمز معکوس (RO) با آن مواجه می‌شود [۲]. این نه تنها منجر به کاهش شار و طول عمر غشا می‌شود که با افزایش افت فشار و فشار تغذیه همراه است، بلکه باعث کاهش کیفیت آب تصفیه‌شده، افزایش مصرف انرژی و هزینه بهره‌برداری در فرایندهای غشایی مانند تصفیه پساب [۳] و نمک‌زدایی [۴] می‌شود. امروزه روش‌های ساخت غشاهای پلیمری مبتنی بر جدایش فازی، به دلیل تجهیزات کم، راهکار حفره‌سازی ساده و هزینه‌های نسبتاً پایین در مقایسه با غشای غیرآلی، قابل اعتمادترین فناوری مورد استفاده برای تصفیه پساب هستند. اکثر پساب‌ها از اجزای پیچیده‌ای از جمله پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، مواد آلی محلول، کاتیون‌ها و جامدات معلق تشکیل شده است. در مورد غشاهای آب‌گریز، این اجزا تمایل به ایجاد رسوب شدید دارند. غشاهای آب‌گریز که قیمت پایینی دارند برای تصفیه پساب مورد نیاز هستند. علاوه بر این، آن‌ها باید قابلیت نفوذ بالا با بازده جدایش خوب را داشته باشند. بنابراین روش‌های مختلفی برای کاهش رسوب غشایی شامل اصلاح سطح غشا در طول ساخت آن به منظور ایجاد مقاومت ذاتی غشا در برابر رسوب استفاده شده است. این کار با افزایش آب‌دوستی، زبری و سایر خصوصیات سطح غشا انجام می‌شود. اصلاحات غشایی شامل روش‌های مختلفی از جمله پوشش سطح [۵]، اختلاط فیزیکی (اصلاح توده‌ای) [۶]، ترکیب اصلاح سطح با اصلاح توده [۷] و کوپلیمر شدن پیوندی [۸] است. اختلاط فیزیکی شامل فرایند ترکیب پلیمر زمینه با نانو پرکننده‌های معدنی یا آلی آب‌دوست در محلول ریخته‌گری قبل از اعمال فرایند جدایش فازی (EIPS، TIPS و VIPS) است. این روش اصلاح فرایندی یک مرحله‌ای است؛ زیرا غشا به یکباره تشکیل و اصلاح می‌شود و متمایز از سایر روش‌ها، نیازی به مراحل اضافی در طول ساخت

غشاهای پلیمری یا غشاهای زمینه مختلط (MMM) ندارد و آن را به روشی نسبتاً ساده و سریع تبدیل می‌کند. محققان اصلاح غشاهای پلیمری را با استفاده از افزودنی‌های مختلف از جمله مواد مبتنی بر پلیمر مانند پلیمرهای آب‌دوست انجام می‌دهند. این مقاله مروری، تهیه غشاهای متخلخل از طریق فرایندهای جدایش فازی، رسوب غشایی و روش اختلاط فیزیکی برای کاهش رسوب را بررسی می‌کند.

۲ تهیه غشاهای متخلخل از طریق فرایندهای جدایش فازی

جدایش فازی فرایند اختلاط‌زدایی است که در آن محلول پلیمری همگن، به شیوه‌ای کنترل‌شده، از حالت مایع به حالت جامد تبدیل می‌شود. علاوه بر این، فرایند اختلاط‌زدایی را می‌توان با نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال در طول رسوب تعریف کرد. جدایش فازی را می‌توان از راه‌های مختلفی انجام داد که در زیر شرح داده می‌شوند.

۱-۲ جدایش فازی ناشی از غیرحلال (NIPS) یا رسوب غوطه‌وری

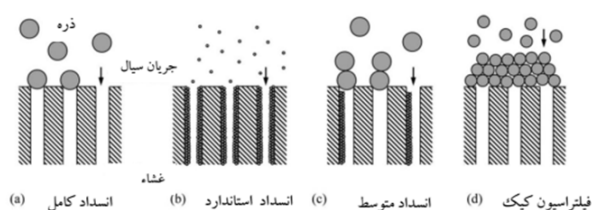
فرایندی است که در آن پلیمر در حلال مناسب حل می‌شود تا محلولی همگن به دست آید. پس از آن، روی زیرلایه مناسبی ریخته می‌شود و سپس در حمام انعقادی غیرحلال، معمولاً آب، غوطه‌ور می‌شود. طی این فرایند تبادل حلال/غیرحلال صورت می‌گیرد و رسوب پلیمری رخ می‌دهد. در نهایت، فیلم پلیمری جامد با ساختار نامتقارن به دست می‌آید [۹].

۲-۲ جدایش فازی ناشی از حرارت (TIPS)

در این فرایند، محلول پلیمری در دمای بالا با استفاده از حلال مناسب با نقطه جوش بالا تهیه می‌شود. سپس محلول همگن داغ به شکل دلخواه ریخته می‌شود و به دنبال آن خنک می‌شود تا جدایش فازی رخ داده و غشا ایجاد شود. پس از انجماد پلیمری، رقیق‌کننده باقی‌مانده معمولاً از طریق استخراج با حلال حذف می‌شود و غشای بسیار متخلخلی باقی می‌ماند [۱۰].

۳-۲ جدایش فازی ناشی از تبخیر (EIPS) یا ریخته‌گری خشک

یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای آماده‌سازی غشا با جدایش فازی است. در این فرایند، پلیمر در حلال یا مخلوطی از حلال‌های فرار و غیرحلال کمتر فرار حل می‌شود. هنگامی که محلول پلیمری روی زیرلایه مناسب ریخته می‌شود، حلال تبخیر شده،



شکل ۲ طرح‌واره چهار راهکار مختلف مسدود شدن غشا [۱۹].

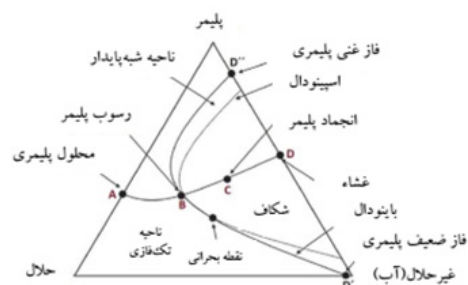
غشاهای NF، UF، MF و اسمز معکوس مانند پلی‌اترسولفون (PES)، پلی‌سولفون (PSf)، استات سلولز (CA)، پلی‌اکریلونیتریل (PVDF)، PAN و پلی‌آمیدها (PA) رسوب برخی مواد روی سطح یا داخل ساختار متخلخل است [۱۴]. بر اساس اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی، رسوب‌گیری عبارت است از فرایندی که منجر به کاهش عملکرد غشا می‌شود که ناشی از رسوب جامدات معلق یا محلول بر روی سطح خارجی غشا، بر روی حفرات غشا یا درون حفرات غشایی است [۱۵]. انواع رسوب غشایی مختلف وجود دارد؛ از جمله: رسوب غیرآلی [۱۶]، رسوب آلی [۱۷] و رسوب ذرات/کلوئیدها [۱۸]. بسته به نوع مسدود کردن، چهار حالت رسوب از جمله انسداد کامل حفرات، انسداد استاندارد حفرات، انسداد میانی حفرات و لایه کیک وجود دارد که در شکل ۲ نشان داده شده است [۱۹]. رسوب غشایی پدیده‌ای پیچیده ناشی از چندین عامل است که می‌توان آن را به سه دسته مختلف طبقه‌بندی کرد: خواص فیزیکی شیمیایی تک‌تک مولکول‌های خوراک مانند مورفولوژی، غلظت [۲۰]، پارامترهای عملیاتی شامل فشار گذرنده (TMP)، سرعت جریان متقاطع خوراک، دما یا pH [۲۱] و ویژگی ذاتی غشاها مانند زبری سطح، آب‌گریزی یا آب‌دوستی، اندازه حفرات و بار سطحی [۲۲].

۴ روش اختلاط فیزیکی برای کاهش رسوب اختلاط فیزیکی

فرایندی است که در آن دو یا چند ترکیب به‌طور فیزیکی استفاده از حلال یکسان در محلول ریخته‌گری مخلوط می‌شوند. مواد پلیمری یا نانوپرکننده‌های معدنی اغلب به‌عنوان افزودنی در فرایند جدایش فازی برای اصلاح خواص غشا استفاده می‌شوند و این روش ساده‌ترین راه برای افزایش آب‌دوستی غشا برای کاهش رسوب در نظر گرفته می‌شود.

۵ افزودنی‌های ضد رسوب پلیمری

اکثر پلیمرهای مورد استفاده در تولید صنعتی غشاهای متخلخل تصفیه‌پساب، آب‌گریز هستند. افزودنی‌های پلیمری آب‌دوست



شکل ۱ نمودار فازی سه جزئی در طول جدایش فازی [۱۳].

در نتیجه اختلاط‌زدایی رخ می‌دهد. هنگامی که رسوب پلیمری رخ می‌دهد، فیلم بسیار متخلخل تشکیل می‌شود [۱۱].

۲-۴ جدایش فازی ناشی از بخار (VIPS)

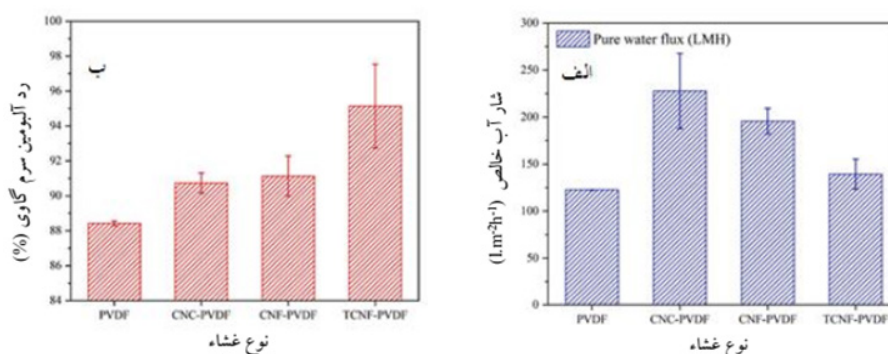
از این روش برای تهیه غشاهای بسیار متخلخل استفاده می‌شود. هنگامی که پلیمر در حلال خاص حل می‌شود، محلول ریخته‌گری در اتمسفر حاوی بخار غیرحلال، معمولاً آب، در محفظه بخار قرار می‌گیرد. با جذب بخار، رسوب رخ می‌دهد و ساختار غشایی را ایجاد می‌کند [۱۲].

مطابق شکل ۱، نمودار فاز سه‌تایی سامانه پلیمر-حلال-غیرحلال متشکل از ناحیه تک‌فازی یا پایدار و ناحیه دوفازی یا ناپایدار برای توصیف رفتار ترمودینامیکی این سامانه‌ها است. در مرحله اول، سه جزء کاملاً قابل‌امتزاج هستند؛ در حالی که در ناحیه ناپایدار محلول به دو فاز جدا می‌شود، فاز غنی از پلیمر که زمینه غشاها را تشکیل می‌دهد و فاز رقیق از پلیمر که حفرات غشایی را تشکیل می‌دهد.

فرایند رسوب به صورت یک خط در نمودار فازی نشان داده می‌شود که از نقطه A شروع می‌شود و به نقطه D ختم می‌شود. نقطه A نشان‌دهنده محلول ریخته‌گری همگن متشکل از حلال و پلیمر است که در حمام غیرحلال غوطه‌ور می‌شود. با حذف حلال از محلول پلیمری، ترکیب پلیمر در امتداد A-B-C حرکت می‌کند. در نقطه B انتقال از ناحیه تک‌فازی به ناحیه دوفازی صورت می‌گیرد، فاز غنی از پلیمر و فاز رقیق از پلیمر به ترتیب در انتهای مرز بالایی و پایینی اختلاط‌زدایی ظاهر می‌شوند. منحنی اسپینودال ناحیه‌ی فرآیند امتزاج‌پذیری را مشخص می‌کند. در نقطه C غلظت پلیمر در فاز غنی از پلیمر به اندازه‌ای بالا خواهد بود که جامد در نظر گرفته شود. تبدلات بیشتر حلال و غیرحلال منجر به تثبیت ساختار غشایی نهایی در نقطه D می‌شود.

۳ رسوب غشایی

یکی از معایب رایج‌ترین مواد پلیمری مورد استفاده برای تهیه



شکل ۳ الف) شار آب خالص و ب) رد رسوب BSA غشاهای PVDF، CNC-PVDF، CNF-PVDF و TCNF-PVDF [۲۳].

(نسبت بازیابی شار) برای PVDF اصلاح شده TCNF-PVDF با نانوالیاف سلولز ۲،۶،۶-تترامیتیل پیریدین-۱-اکسید-۱-اکسید شده) بالاتر از غشای PVDF خالص بود. زیرا به دلیل آب دوستی و دفع بار، CNCها عمده‌تاً عامل تشکیل حفرات هستند، NCهای لیفچه شده به ویژه TCNF با ویژگی‌های سطح آب دوست و باردار بیشتر، جذب شده، در نتیجه در طول فرایند تبدیل فاز در ماتریس باقی می‌مانند و یک لایه آب پوشیده فشرده بر روی سطح غشا ایجاد می‌کند تا به طور موثر رسوب آلاینده‌ها را کاهش دهد. بر اساس ویژگی‌های نفوذپذیری، دفع و ضد رسوب، CNC-PVDF با نیازهای جداسازی غشا UF با شار آب بالا مطابقت دارد؛ در حالی که TCNF-PVDF می‌تواند به طور بالقوه برای تصفیه پساب طولانی مدت با استاندارد پساب بالا اجرا شود. پیش بینی می‌شود که CNC-PVDF قابلیت زیادی را برای استفاده در تصفیه پساب شهری و روستایی فراهم کند.

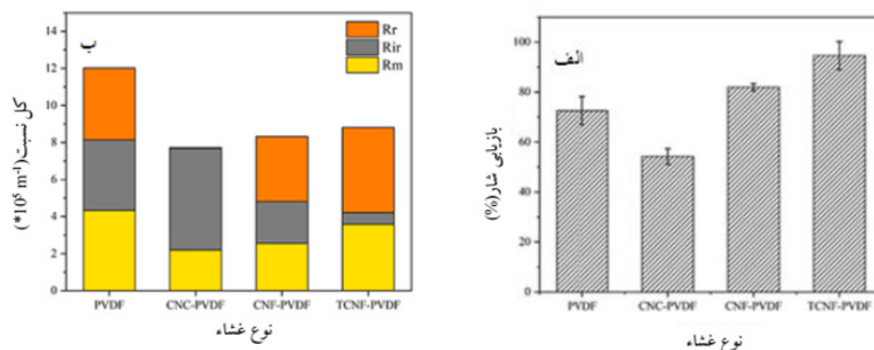
۵-۲ پلی (وینیل پیرولیدون)

بسیاری از مطالعات نشان داده‌اند که افزودن PVP بین ۳ تا ۹۰ درصد وزنی کل محلول آلاینده شده می‌تواند آب دوستی، نفوذپذیری و عملکرد ضد رسوب غشاهای پلی سولفون را

مانند نانوسولوز (NC)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی سولفون سولفون (SPSF)، پلی (۳-سولفو پروپیل متاکریلات) (PSP-MA)، لیگنین و کوپلیمرهای دو محیط دوست افزودنی‌های رایجی هستند که برای بهبود عملکرد غشا یا تسهیل ساخت غشا استفاده می‌شوند و معمولاً به عنوان مواد حفره ساز یا تشکیل دهنده حفرات استفاده می‌شوند. در اینجا ما مطالعاتی را بررسی کردیم که از این پلیمرها فقط به عنوان اصلاح کننده‌های ضد رسوب استفاده می‌کردند.

۵-۱ نانوسولوز (Nano Cellulose)

سه نوع غشا کامپوزیت با مورفولوژی و گروه‌های عاملی NC متفاوت با روش جدایش فاز با موفقیت ساخته شد [۲۳]. ترکیب NC ساختار متخلخل، زبری سطح، بلورینگی، آب دوستی، بار سطحی و استحکام مکانیکی را در مقایسه با غشاهای PVDF به دلیل مساحت سطح بالا، آب دوستی ذاتی و شیمی سطح قابل تنظیم NC افزایش می‌دهد. طبق شکل ۳ و ۴، PVDF (CNC-PVDF با نانوبلور سلولز) به دلیل بهبود تخلخل، زبری سطح و آب دوستی، به طور قابل توجهی نفوذپذیری را تا $227 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ افزایش داد. شار آب خالص، رد BSA و FRR



شکل ۴ الف) بازیابی شار و ب) مقاومت رسوب (Rt) غشاهای PVDF، CNC-PVDF، CNF-PVDF و TCNF-PVDF [۲۳].

جدول ۱ ضخامت غشا، تخلخل، متوسط اندازه حفرات و زاویه تماس آب برای غشاهای PSf با مقادیر مختلف PVP [۲۴].

زاویه تماس آب (°)	متوسط اندازه حفره (nm, μm)	تخلخل (%) ضخامت سنج	تخلخل (%) SEM	ضخامت غشا (L, μm) ضخامت سنج	ضخامت غشا (L, μm) SEM	غشا
۱۲۰±۰/۵	۵	۲۴/۴۴±۳/۱	۳۰/۵۲±۲/۴	۰±۱۵۸/۰۳	۹±۱۱۶/۰	PSf
۶۵/۳۷±۱/۲	۱۷	۳۲/۸۰±۲/۱	۴۴/۷۷±۴/۴	۰±۱۵۰/۰۱	۵±۱۰۷,۵/۵	PSf/PVP 0.15
۵۰/۴۶±۰/۸	۱۳	۶۷/۸۸±۳/۴	۷۱/۹۴±۹/۸	۰±۱۰۶/۰۵	۲±۱۰۱/۰	PSf/PVP 0.25
۵۰/۲۶±۳/۴	۱۲	۲۶/۱۹±۱/۳	۳۹/۶۹±۱/۳۴	۰±۲۲۶/۰۱	۵±۱۴۸/۰	PSf/PVP 0.35

بهبود عملکرد جداسازی و ضد رسوب غشاهای فراصافش پلی اترسولفون اضافه شد [۲۵]. غشای فراصافش ترکیبی PES/SPSF با روش NIPS تهیه شد و اثر درجه سولفون دار شدن بر عملکرد فراصافش مورد مطالعه قرار گرفت. عملکرد شار و ضد رسوب غشای مخلوط پس از افزودن SPSF بهبود یافته است. مطابق شکل ۶، هنگامی که درجه سولفون دار شدن ۳۰٪ SPSF است، شار آب خالص غشای مخلوط می تواند به $530 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ برسد، نرخ دفع اسید هیومیک (HA) ۹۳٪ است، نرخ بازیابی شار (FRR) HA از ۶۹٪ به ۷۹٪، و نرخ بازیابی شار BSA از ۷۲٪ به ۸۳٪ افزایش می یابد.

۴-۵ پلی (۳-سولفو پروپیل متاکریلات) (PSPMA)

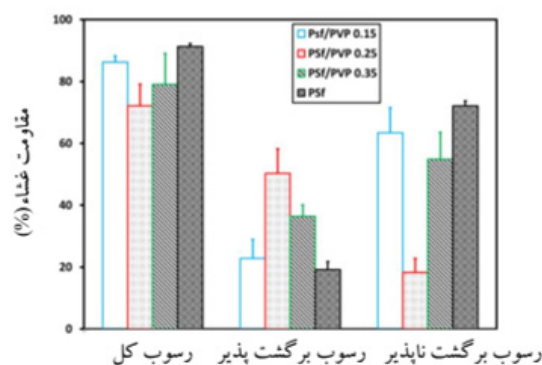
غشاهای PES به دلیل بازده جداسازی استثنایی، خواص مکانیکی قوی و مقاومت در برابر تخریب شیمیایی، در زمینه تصفیه آب رایج هستند. با این وجود، این غشاها مستعد رسوب هستند که در نتیجه باعث کاهش بازده شار و فراصافش می شود. در مطالعه حاضر، غشاهای PES با پلیمر پلی آنیونی آب دوست پلی (۳-سولفو پروپیل متاکریلات) (PSPMA) در درصد های وزنی مختلف (تا ۳٪) برای بهبود خواص ضد رسوب و فراصافش مخلوط شدند [۲۶]. به عنوان مثال منظور از MV3 یعنی ۳٪ وزنی PSPMA استفاده شده است. غشاهای مخلوط اصلاح شده نسبت بازیابی شار (FRR) بیشتر و مقاومت بیشتری در برابر رسوب گیری نشان می دهند. مطابق شکل ۷ و ۸، تحت شرایط آزمایشی یکسان (فشار اعمالی ۰/۲ مگاپاسکال)، شار آب خالص $154 \text{ Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ و رد BSA برای غشای PES/PSPMA به طور قابل ملاحظه ای بیشتر از غشای PES خالص ($\text{Lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) (۱۰۳) به همراه نسبت کل رسوب (TFR) به ترتیب ۳۶٪ و ۶۴٪

افزایش دهد. سان و همکاران به طور خاص تمرکز خود را بر غلظت های بالای PVP گذاشتند اما به این نتیجه رسیدند که مقدار ۱۵ درصد وزنی PVP در محلول ریخته گری به بهترین ترکیب از نفوذ پذیری غشا، درصد رد و خاصیت ضد رسوب منجر می شود [۲۴]. مطابق جدول ۱، غشا PSf/PVP ۰/۳۵ متوسط اندازه حفرات بزرگ تری نسبت به PSf خالص دارد و افزودن غلظت PVP بر افزایش ضخامت تأثیر می گذارد و تخلخل کاهش می یابد (جدول ۱).

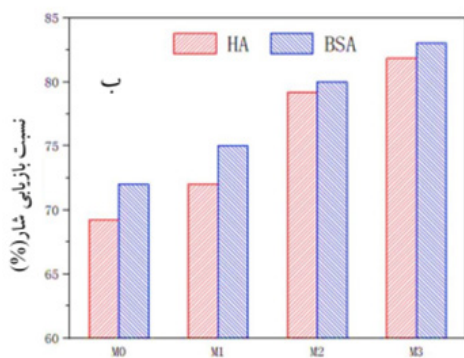
مطابق شکل ۵، مقدار بالای کل رسوب (Rt) و رسوب برگشت ناپذیر (Rir) نشان دهنده عملکرد پایین غشای ضد رسوب است و مقدار بالای رسوب برگشت پذیر (Rr) مشخص می کند که غشا، عملکرد ضد رسوبی خوبی دارد.

۳-۵ پلی سولفون سولفون (SPSF)

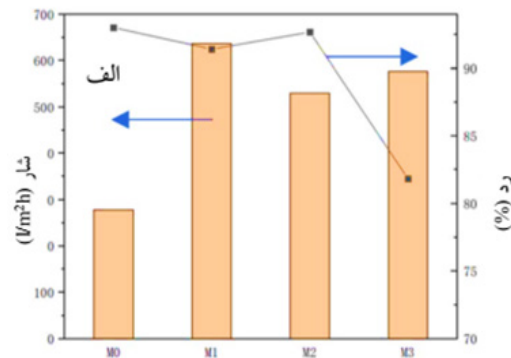
پلی سولفون سولفون (SPSF) با درجات سولفون دار شدن مختلف (۱۰٪، ۳۰٪ و ۵۰٪) به پلی اترسولفون (PES) برای



شکل ۵ مقایسه رسوب غشایی غشاهای PSf با مقادیر مختلف PVP [۲۴].



شکل ۶ الف) شار و رد و ب) HA (FRR) و BSA) غشاهای SPSF با درجه‌های سولفون‌دار شدن مختلف [۲۵].



اصلاح اختلاط فیزیکی، کوپلیمرهای دومحیط‌دوست که دارای بخش‌های آب‌گریز و آب‌دوست هستند مورد استفاده قرار گرفته است. کوپلیمر دوتایی PEG-b-PDCE، متشکل از یک بخش زنجیره PDCE آب‌گریز و بخش PEG آب‌دوست به روش پلیمری شدن ATRP سنتز شد و به‌عنوان افزودنی برای تهیه غشای مخلوط PVC با روش NIPS پیشنهاد شد [۲۸]. ترکیب شیمیایی محلول‌های ریخته‌گری مورد استفاده برای تهیه غشا در جدول ۳ نشان داده شده است. تأثیر نسبت ترکیب PEG-b-PDCE بر PWF غشاهای PVC آماده‌شده در شکل ۹ نشان داده شده است. غشا به حداکثر مقدار $499 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ برای غشای M-۴ کاهش یافت. M-۳ و سپس به $299 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ برای غشای M-۴ کاهش یافت. افزایش PWF مشاهده‌شده غشاهای مخلوط PEG-b-PDCE در مقایسه با غشای M-۰ به دلیل ویژگی آب‌دوست بهبودیافته غشاهای مخلوط و رشد تخلخل و اندازه منافذ با افزایش نسبت اختلاط PEG-b-PDCE است. اگرچه غشای M-۴ آب‌دوست‌تر از غشای M-۳ است، PWF آن کمتر است. این عمدتاً به دلیل تخلخل کمتر غشاء M-۴ است.

طبق شکل ۱۰، غشای M-۰ حداکثر فاکتورهای TFR (نسبت رسوب کل) و IFR (نسبت رسوب برگشت‌ناپذیر) را به خود

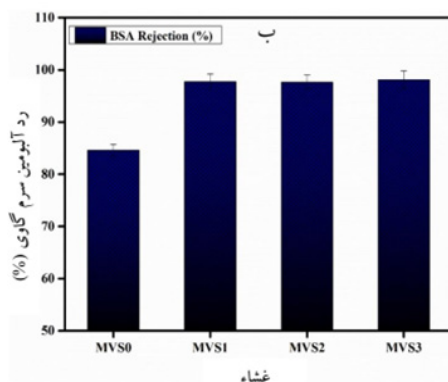
شد. غشاهای ساخته شده از PES/PSPMA دارای مقادیر R_t کمتر و نسبت بازیابی شار بالاتری هستند.

۵-۵ لیگنین

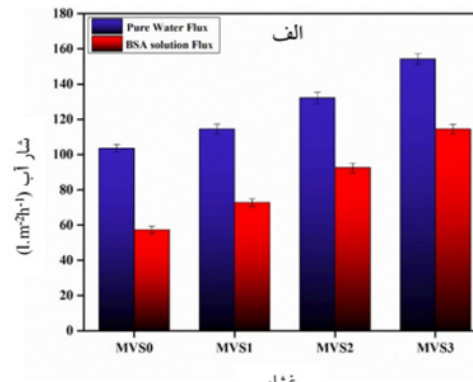
به‌منظور بهبود خواص آب‌دوستی و ضد رسوب غشای فراصافش PVC، لیگنین با PVC ترکیب شد و سپس غشاهای فراصافش PVC/Lignin از روش جدایش فازی تهیه شدند که به‌عنوان مثال Lig-0.5 بیانگر ۰/۵ درصد وزنی لیگنین است [۲۷]. مطابق جدول ۲، آب‌دوستی غشا با افزایش مقدار لیگنین از ۰/۵ تا ۵ درصدوزنی به شدت افزایش یافته به طوری که زاویه تماس آب از ۱۰۶ درجه به ۴۱ درجه کاهش می‌یابد. غشاهای فراصافش PVC/Lignin دارای خواص جذابی با رد روغن حدود ۹۷٪ و شار نفوذ پساب روغنی $156 (0.1 \text{ MPa}) \text{ Lm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ تقریباً ۲/۵ برابر بیشتر از نمونه خالص ($65 \text{ Lm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) هستند. متوسط اندازه حفرات غشا با افزایش مقدار لیگنین زیاد می‌شود. علاوه بر این، تخلخل‌ها از Lig-0.5 (۷۸٪) به Lig-5 (۸۵٪) افزایش می‌یابد.

۵-۶ کوپلیمرهای دومحیط‌دوست

به‌منظور حفظ مواد افزودنی در زمینه غشا و افزایش پایداری



شکل ۷ الف) شار آب خالص و ب) رد غشاهای PES ترکیب‌شده با ۰ تا ۳ درصد وزنی PSPMA [۲۶].



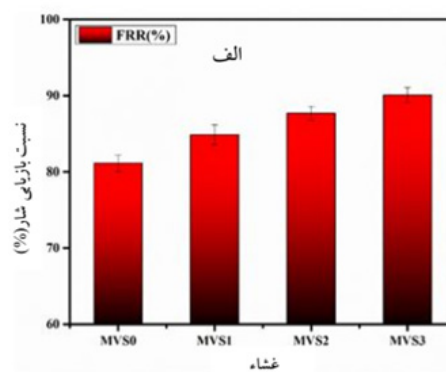
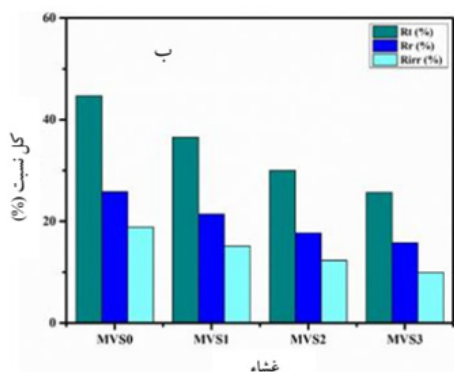
جدول ۲ عملکرد فراصافش غشاهای PVC خالص و PVC/Lignin [۲۷].

غشاء	PVC	Lig-0.5	Lig-1	Lig-2	Lig-3	Lig-5
تخلخل (%)	۷۶/۰	۷۸/۲	۸۰/۱	۸۲/۵	۸۳/۱	۸۴/۹
متوسط اندازه حفره (nm)	۱۹/۷	۲۱/۲	۲۲/۲	۲۳/۰	۲۳/۵	۲۵/۵
زاویه تماس آب (°)	۱۰۶/۷۳	۸۴/۱۰	۶۸/۱۰	۶۰/۲۶	۵۲/۶۷	۴۱/۵۳
شار آب خالص (L m ⁻² h ⁻¹)	۱۱۱/۶۰	۱۶۶/۹۸	۲۲۴/۵۱	۲۷۵/۳۷	۳۱۱/۳۲	۳۴۷/۱۶
استحکام کششی (MPa)	۴/۳۵	۳/۲۶	۲/۲۴	۲/۰۵	۱/۹۸	۱/۸۶
کشش (%)	۱۱/۱۱	۵/۴۱	۳/۳۳	۲/۶۷	۱/۶۷	۰/۸۳

مقدار برای غشای M-۳ افزایش یافت و سپس برای غشای M-۴ کاهش یافت. علاوه بر این، در مقایسه با غشای M-۰، همه غشاهای PVC ترکیبی تمایل رسوب‌پذیری برگشت‌پذیر و بازیابی شار نفوذ بالاتری را نشان دادند. در واقع، غشاهای مخلوط PEG-b-PDCE به دلیل آب‌دوستی بهبود یافته، خاصیت ضد رسوب بهتری داشتند. در نتیجه، غشای M-۳ به دلیل آب‌دوستی سطح و ساختار حفره‌ی مناسب، دارای رفتار ضد رسوب عالی بود.

بنابراین، می‌توان بیان کرد که افزودن کوپلیمر PEG-b-PDCE به ماتریس پلیمری می‌تواند با کاهش جذب ترکیبات روغنی توسط سطح غشای مخلوط، تمایل رسوب‌زدگی غشاهای PVC را کاهش دهد، زیرا زنجیره‌های PEG کوپلیمر دوتایی PEG-b-PDCE پوشش آب‌دار شده قوی روی سطح غشا ایجاد کرد.

اختصاص داده است که نشان می‌دهد صرفاً توسط قطرات روغن آلوده شده است. این به دلیل میل ترکیبی قوی بین قطرات روغن و ماتریس غشایی M-۰ اتفاق می‌افتد. ضریب TFR غشاها از ۹۲٪ برای غشای M-۰ به ۷۱٪ برای غشای M-۳ کاهش یافته است، اما دوباره برای غشای M-۴ افزایش یافته است. با این حال، سطح فاکتورهای TFR و IFR برای همه غشاهای ترکیبی کمتر از غشا M-۰ بود. مقدار کمتر TFR خواص ضد رسوب بهبود یافته را نشان می‌دهد. بر این اساس، نتایج TFR نشان داد که غشاهای PVC ترکیبی PEG-b-PDCE نسبت به غشای پی‌وی‌سی تمیز احتمال آلودگی کمتری داشتند و غشای M-۳ کمترین تمایل به رسوب‌گیری را در جداسازی پساب روغنی نشان داد. با افزایش نسبت اختلاط PEG-b-PDCE، RFR و FR و نسبت رسوب برگشت‌پذیر (RFR/TFR) به حداکثر



شکل ۸ الف) FRR و ب) غشاهای PES ترکیب شده با ۰ تا ۳ درصد وزنی PSPMA [۲۶].

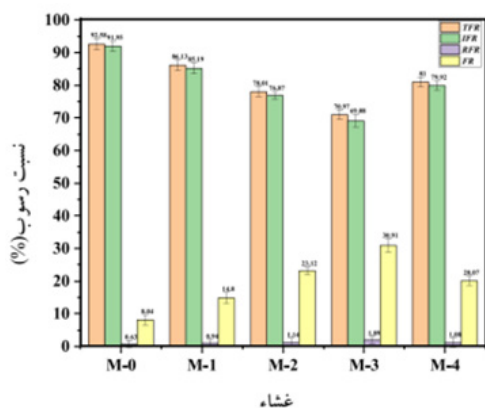
جدول ۳ ترکیب شیمیایی محلول‌های ریخته‌گری مورد استفاده برای تهیه غشای PVC مخلوط‌شده با کوپلیمر دو تایی PEG-b-PDCE [۲۸].

غشاء	PVC (%wt)	کوپلیمر (%wt)	دی‌متیل استامید (%wt)	PEG400 (%wt)
M-0	۱۵/۰	-	۷۹	۶/۰
M-1	۱۵/۰	۰/۰۲۵	۷۸/۹۷۵	۶/۰
M-2	۱۵/۰	۰/۰۵	۷۸/۹۵	۶/۰
M-3	۱۵/۰	۰/۰۷۵	۷۸/۹۲۵	۶/۰
M-4	۱۵/۰	۰/۱	۷۸/۹	۶/۰

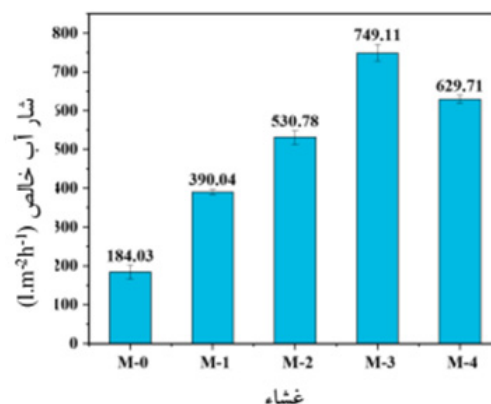
۶ نتیجه‌گیری

ضد رسوب بهبود یافته است. افزایش درجه سولفون‌دار شدن، استفاده از پلیمرهای آب‌دوست‌تر و همچنین پلیمرهای دسته‌ای دومحیط‌دوست اثر بسیار زیادی بر شار آب خالص غشای مخلوط، نرخ رد و FRR دارند. بنابراین استفاده از روش اختلاط فیزیکی با مواد ضد رسوب مناسب می‌تواند به‌عنوان روشی موثر در غشاهای دیگر نیز برای کاهش میزان رسوب و بهبود عملکرد غشا مورد استفاده قرار گیرد.

در این مقاله به‌طور خلاصه فرایندهای مختلف جدایش فازی مورد استفاده برای تهیه غشاهای پلیمری، رسوب‌گذاری و مواد ضد رسوب مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت‌های اخیر در توسعه غشاهای ضد رسوب با روش اصلاح اختلاط فیزیکی مرور شد. افزودن مواد ضد رسوب به محلول ریخته‌گری تقریباً همیشه با تأثیر بر ساختار غشا به دلیل تغییر در پایداری ترمودینامیکی و سینتیک جدایش فازی همراه است و خواص



شکل ۱۰ نسبت رسوب (IFR، TFR، RFR، FR) غشای PVC خالص و غشاهای PVC مخلوط با PEG-b-PDCE [۲۸].



شکل ۹ PWF تحت فشار هیدرواستاتیک ۲ بار غشای PVC خالص و غشاهای PVC مخلوط‌شده با PEG-b-PDCE [۲۸].

مراجع

- Baker, R. Membrane Technology and Applications, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, **2004**.
- Ezugbe, E.O.; Rathilal, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. *Membranes*, **10**, 89, **2020**.
- Zhang, R.; Liu, Y.; He, M.; Su, Y.; Zhao, X.; Limelech, M.; Jiang, Z. Antifouling Membranes for Sustainable Water Purification: Strategies and Mechanisms. *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5888–5924, **2016**.
- Li, Chengcai, et al. Graphene Oxide Incorporated Thin Film Nanocomposite Nanofiltration Membrane to Enhance Permeation and Antifouling Properties. *Desalination and Water Treatment* **317**, 1-10, **2024**.
- Desiriani, Ria, et al. Preparation of Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane Coated Natural Additives Toward Antifouling and Antimicrobial Agents for Surface Water Filtration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, 111797, **2024**.
- Yuan, X.S.; Liu, W.; Zhu, W.Y.; Zhu, X.X. Enhancement in Flux and Antifouling Properties of Polyvinylidene Fluoride/Polycarbonate Blend Membranes for Water Environmental Improvement. *ACS Omega*, **5**, 30201–30209, **2020**.
- Mu, Y.; Feng, H.; Wang, S.; Zhang, S.; Luan, J.; Zhang, M.; Yu, Z.; Wang, G. Combined Strategy of Blending and Surface Modification as an Effective Route to Prepare Antifouling Ultrafiltration Membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, **589**, 1–12, **2021**.
- Li, X.; Cao, Y.; Kang, G.; Yu, H.; Jie, X.; Yuan, Q. Surface Modification of Polyamide Nanofiltration Membrane by Grafting Zwitterionic Polymers to Improve the Antifouling Property. *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 1–9, **2014**.
- Danner, Joseph T., et al. 2-Methylpyrazine: A Greener Solvent for Nonsolvent Induced Phase Separation (NIPS) Membrane Fabrication. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2024**.
- Li K, Krantz W, Greenberg A, Sani R, Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation (TIPS): Model Development and Validation. *J Membr Sci* **279**:50–60, **2006**.
- GHASEMI, S.M; KHOLGHI, A. Porous Films Prepared From Poly (styrene-co-acrylonitrile)/Dichloromethane System via Evaporation Induced Phase Separation: Structure-thermodynamic Aspects. *Progress in Organic Coatings*, **168**: 106885, **2022**.
- Venault A, Chang Y, Wang D-M, Bouyer D A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor induced Phase Separation Process. *Polym Rev* **53**(4):568–626, **2013**.
- Figoli A, Marino T, Galiano F In: Figoli A, Cassano A, Basile A (eds) Membrane Technologies for Biorefining. Woodhead Publishing, Cambridge, 29–59, **2016**.
- Padaki M, Surya Murali R, Abdullah MS, Misdan N, Moslehiani A, Kassim MA, Hilal N, Ismail AF Membrane Technology Enhancement in oil–water Separation. A Review. *Desalination*, **357**:197–207, **2015**.
- Koros WJ, Ma YH, Shimidzu T Terminology for Membranes and Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl Chem*, **1996**.
- Saleh TA, Gupta VK Membrane Fouling and Strategies for Cleaning and Fouling Control. In: Saleh TA, Gupta VK (eds) Nanomaterial and Polymer Membranes. Elsevier, Amsterdam, 25–53, **2016**.
- Alvarado C, Farris K, Kilduff J Membrane Fouling, Modeling and Recent Developments for Mitigation. In: Hankins NP, Singh R (eds) Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment. Elsevier, Amsterdam, pp 433–462, **2016**.
- Guo W, Ngo H-H, Li J A Mini-review on Membrane Fouling. *Biores Technol* **122**:27–34, **2012**.
- Iritani E A Review on Modeling of Pore-blocking Behaviors of Membranes During Pressurized Membrane Filtration. *Drying Technol* **31**, 146–162, **2013**.
- Castro-Muñoz R, Boczkaj G, Gontarek E, Cassano A, Fila V Membrane Technologies Assisting Plant-based and Agro Food by-products Processing: a Comprehensive Review. *Trends Food Sci Technol* **95**:219–232, **2020**.
- Cassano A, Conidi C, Ruby-Figueroa R, Castro-Muñoz R Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-food by-products. *Int J Mol Sci*, **2018**.
- Pichardo-Romero DG-A, Garcia-Arce ZP, Zavala-Ramírez A, Castro-Muñoz R Current Advances in Biofouling Mitigation in Membranes for Water Treatment: an Overview. *Processes*, **8**, 182, **2020**.
- Wu, Zixuan, et al. Nanocelluloses Fine-tuned Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Enhanced Separation and Antifouling. *Carbohydrate Polymers* **323**, 121383, **2024**.
- Febriasari, A., Huriya, Ananto, A. H., Suhartini, M., & Kartohardjono, S., Polysulfone–polyvinyl Pyrrolidone Blend Polymer Composite Membranes for Batik Industrial Wastewater Treatment. *Membranes*, **11**(1), 66, **2021**.
- Wen, Xin, et al. Fabrication of an Antifouling PES Ultra-

filtration Membrane via Blending SPSF. *RSC Advances* 12.3, 1460-1470, **2022**.

26. Khan, Raja Muhammad Asif, et al. Ultrafiltration Polyanionic Poly (3-sulfopropyl methacrylate) Membranes With Enhanced Antifouling and Water flux. *Polymers for Advanced Technologies* 35, e6350, **2024**.

27. Yong, Ming, et al. Properties of Polyvinyl Chloride (PVC)

ultrafiltration Membrane Improved by Lignin: Hydrophilicity and Antifouling. *Journal of Membrane Science* 575:50-59, **2019**.

28. Khosroshahi, M. Monsefi, et al. Novel Polyvinyl Chloride ultrafiltration Membranes Blended with Amphiphilic Polyethylene Glycol-block-poly (1, 2-dichloroethylene) Copolymer for Oily Wastewater Treatment. *Journal of Water Process Engineering* 56, 104433, **2023**.