

# ساخت و اصلاح خواص غشای نانوفیلتراسیون بر پایه پلی وینیل کلراید با استفاده از ماده فعال کننده سطحی آنیونی سدیم دو دسیل سولفات جهت تصفیه آب

عبدالرضا مقدسی\*، احسان باقری پور و سید محسن حسینی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۸/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۰

## چکیده

در این کار تحقیقاتی غشای نانوفیلتراسیون پلیمری بر پایه پلیمر پلی وینیل کلراید با استفاده از مخلوط حلال‌های دی‌متیل استامید و تتراهیدروفوران به نسبت ۸۵:۱۵ ساخته شد. روش ساخت غشاها با استفاده از تکنیک تهیه محلول پلیمری به صورت فیلم نازک و غوطه‌وری در حمام غیر حلال و تغییر فاز فیلم پلیمری صورت پذیرفت. اثر غلظت‌های مختلف ماده فعال‌کننده سطحی آنیونی و آب‌دوست سدیم دو دسیل سولفات در محلول پلیمری بر زمان تغییر فازی و عملکرد غشاها مورد بررسی قرار گرفت. جهت ارزیابی غشاهای تهیه شده، آزمایشات شار، انتخاب‌پذیری، محتوای آب و ساختارشناسی به کمک میکروسکوپ الکترونی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد افزودن سدیم دو دسیل سولفات به محلول پلیمری باعث به وجود آمدن لایه جداساز متراکم‌تر در مقایسه با غشای تهیه شده از پلی وینیل کلراید خالص شده است. به علاوه در غشاهای دارای این ماده نسبت به غشای خالص پلیمری، میزان شار کاهش و انتخاب‌پذیری غشاها افزایش یافته است. میزان غلظت بهینه سدیم دو دسیل سولفات برابر با ۰/۴۵٪ وزنی است که باعث بهبود انتخاب‌پذیری نمک به میزان ۲۱/۶۷٪ در مقایسه با غشای خالص شده است.

**کلمات کلیدی:** غشای نانوفیلتراسیون، پلی وینیل کلراید، تغییر فازی، سدیم دو دسیل سولفات جداسازی

نمک و شار آب عبوری

## مقدمه

می‌کند [۴-۱]. به همین دلیل هر روزه تعداد کسانی که دستیابی به آب تمیز را از دست می‌دهند، رو به افزایش است [۵]. از این رو لازم است با استفاده از روش‌های مرسوم، به روز کردن روش‌های قدیمی تصفیه آب و استفاده از تکنولوژی‌های جدید نظیر فرآیندهای غشایی، گام‌هایی موثر در جهت افزایش کیفیت آب‌های آشامیدنی برداشت.

موضوع جهانی کمبود منابع آب آشامیدنی به خاطر رشد آلودگی‌ها، نابودی محیط زیست و تغییرات در آب و هوا، زندگی بشر را در سراسر جهان تهدید

\*مسئول مکاتبات

است، این کار تحقیقاتی انجام پذیرفت. بنابراین پس از افزودن غلظت‌های مختلف از این ماده در ساختار غشای پلی وینیل کلراید و ارزیابی غشاهای تهیه شده (شار و انتخاب‌پذیری)، مقدار غلظت بهینه آن به دست آمد. در نهایت به منظور مشاهده تغییرات ایجاد شده در نتیجه افزودن این ماده در ساختار غشا، عکس میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشای خالص و غشای تهیه شده از ۰/۴۵٪ وزنی از ماده سدیم دو دسیل سولفات تهیه شد و مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### مواد استفاده شده

پلیمر پلی وینیل کلراید گرید S-7054 تهیه شده از پتروشیمی بسپاران به‌عنوان پلیمر پایه غشا، سدیم دو دسیل سولفات (مرک-آلمان) به‌عنوان ماده فعال کننده سطحی، دی متیل استامید (عدد جرمی حلال دی متیل استامید ۸۷/۱۲ gr/mol) و تتراهیدروفوران (عدد جرمی ۷۲/۱۱ gr/mol) به ترتیب از مرک-آلمان و دایی جونگ-کره با خلوص ۹۹/۹۹٪ به‌عنوان حلال و کمک حلال، آب بدون یون به‌عنوان غیر حلال، نمک سولفات سدیم (عدد جرمی نمک سدیم سولفات ۱۴۲/۰۴ gr/mol) از مرک-آلمان جهت جداسازی از آب توسط غشاهای تهیه شده، استفاده شدند.

#### محلول خوراک

برای انجام فرآیند جداسازی توسط غشاهای ساخته شده، محلول ۱۰۰۰ mg سدیم سولفات در ۱ lit آب تهیه گردید. همه آزمایشات در دمای اتاق و با غلظت ثابت نمک انجام شد تا اثر غلظت‌های مختلف سدیم دو دسیل سولفات بر عملکرد غشاهای تهیه شده در جداسازی نمک سدیم سولفات از آب بررسی گردد.

#### ساخت غشاهای نانو فیلتراسیون

غلظت‌های مختلف از محلول‌هایی با ترکیب پلی وینیل کلراید/سدیم دو دسیل سولفات/دی متیل استامید: تتراهیدروفوران (به نسبت ثابت ۸۵:۱۵ [۱۴])، با غلظت ثابت پلی وینیل کلراید (۱۲٪ وزنی [۱۴]) به‌عنوان پلیمر پایه تهیه گردید.

غشای نانوفیلتراسیون جهت جداسازی انواع آلودگی‌های زیرزمینی از آب آشامیدنی به‌عنوان یک روش کارآمد و موثر مورد استفاده قرار گرفته است [۵-۷]. استفاده از پلیمرهای مناسب جهت مخلوط با پلیمر پایه، استفاده از افزودنی‌های مختلف مانند مواد غیر آلی و آلی و همچنین مواد فعال کننده سطحی از جمله روش‌های مناسب برای بهبود و اصلاح عملکرد غشاهای پلیمری هستند.

پلیمر پلی وینیل کلراید یکی از پلیمرهای انعطاف‌پذیر و بادوام با خواص زیستی و مقاومت شیمیایی مناسب است. تاکنون تحقیقات فراوانی جهت بهبود خواص و عملکرد غشاهای ساخته شده از این پلیمر صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به ترکیب آن با پلیمر استایرن بوتادین رابر، پلی اتیلن گلاکول، پلی وینیل پیرولیدون، سلولز استات و نانوذراتی مثل اکسید نقره و اکسید آهن اشاره نمود [۸-۱۰].

بسیاری از محققین در تحقیقات خود جهت اصلاح غشاهای بر استفاده از مواد فعال کننده سطحی به‌عنوان افزودنی‌های مناسب تمرکز کرده‌اند. مواد فعال کننده سطحی از گروه‌های عاملی مهمی به نام دترجنت‌ها تشکیل شده‌اند. این مواد را بر اساس بار موجود در قسمت آب‌دوست ملکول (بعد از جدایی و تفکیک در حمام آبی)، به سه دسته آنیونی، کاتیونی و خنثی دسته‌بندی می‌کنند. یکی از انواع مواد فعال کننده سطحی، سدیم دو دسیل سولفات است که با توجه به دارا بودن بار منفی در دسته‌بندی مواد فعال کننده سطحی آنیونی قرار گرفته است [۱۱]. بسیاری از محققین در مطالعاتی که بر روی ساخت غشاهای پلیمری انجام داده‌اند، اثر این ماده را بر ساختار و خواص غشاهای پلیمری بررسی نموده‌اند [۱۲-۱۳].

با توجه به مطالب فوق و تکیه بر این واقعیت که تهیه غشای پلیمری بر پایه پلی وینیل کلراید و بررسی استفاده از فعال کننده سطحی آنیونی سدیم دو دسیل سولفات در ساختار آن با استفاده از روش تغییر فازی جهت تصفیه آب تاکنون گزارش نشده

اصلی دی متیل استامید می‌باشد. بدین ترتیب از یک طرف با افزودن کمک حلال تتراهیدروفوران با قابلیت امتزاج پذیری کمتر با آب (غیر حلال) نسبت به حلال دی متیل استامید، میزان سرعت تغییر فاز فیلم پلیمری در حمام غیر حلال کاهش می‌یابد و باعث می‌شود ساختار غشا متراکم‌تر گردد [۱۴]. از طرف دیگر به دلیل کمتر بودن چگالی تتراهیدروفوران نسبت به حلال دی متیل استامید، بخش اعظم این کمک حلال پس از تهیه فیلم نازک پلیمری بر روی شیشه صاف، در سطح فیلم قرار می‌گیرد و در صورت تبخیر ۶۰ ثانیه‌ای فیلم پلیمری قبل از مرحله غوطه‌وری در حمام غیر حلال، بیشتر تتراهیدروفوران موجود به دلیل فراریت بالای آن، در سطح فیلم پلیمری تبخیر گشته و باعث بیشتر شدن غلظت پلیمر در ناحیه لایه بالایی می‌گردد. بیشتر شدن غلظت پلیمر در سطح بالایی باعث متراکم‌تر شدن و کوچک‌تر شدن حفرات موجود در سطح غشا نسبت به لایه زیرین غشا می‌شود [۱۵-۱۷]. در نتیجه می‌توان با استفاده از این تکنیک تا حد زیادی کمبود غلظت پلیمر پایه جهت ساخت غشای نانوفیلتراسیون را جبران نمود.

### توصیف و ارزیابی غشاها

#### عکس میکروسکوپ الکترونی

به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار غشا در اثر اضافه شدن سدیم دو سیل سولفات، مقطع عرضی غشای انتخاب شده به‌عنوان غشای با غلظت بهینه سدیم دو سیل سولفات و غشای تهیه شده از پلی وینیل کلراید خالص توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (مدل کای-کای-ای ام ۳۲۰۰) در ۲۵ kW مورد بررسی قرار گرفت. برای آماده سازی غشاها جهت تهیه عکس میکروسکوپ الکترونی، بعد از قرار دادن آنها درون نیتروژن مایع به مدت پنج دقیقه، غشاها شکسته شده و توسط یک لایه نازک از طلا لایه نشانی شدند [۱۸].

ترکیب و غلظت این محلول‌ها در جدول ۱ آمده است. روش ساخت غشاها، استفاده از تکنیک تهیه محلول پلیمری به صورت قالب‌هایی به شکل فیلم نازک و غوطه‌وری در حمام آب بدون یون (به‌عنوان حمام انعقاد) و تغییر فاز بود. برای ساخت، پس از تهیه محلول‌های یکنواخت پلیمری با استفاده از همزن مغناطیسی (مدل ولپ ساینترفیک<sup>۱</sup> ساخت اروپا)، نمونه‌ها به منظور حذف حباب‌های حل شده درونشان، به داخل دستگاه التراسونیک (مدل پارسونیک ساخت ایران) انتقال یافتند. در ادامه محلول‌های پلیمری یکنواخت به دست آمده در مرحله قبل، با استفاده از یک فیلم‌ساز دستی به ضخامت ثابت ۱۵۰ μm بر روی شیشه‌های صاف کشیده شدند و پس از ۶۰ ثانیه به‌عنوان زمان تبخیر، به داخل حمام‌های غیر حلال آب بدون یون (حمام انعقاد) منتقل شدند.

جدول ۱- ترکیب محلول پلیمری (درصد وزنی)

شماره غشا	پلی وینیل کلراید	سدیم دودسیل سولفات
۱	۱۲	۰
۲	۱۲	۰/۰۵
۳	۱۲	۰/۲۵
۴	۱۲	۰/۴۵

در این مرحله مبادله بین حلال و غیر حلال، باعث تغییر فاز و شکل‌گیری غشاها شد. بعد از جداسازی فازی و شکل‌گیری کامل غشاها، آنها به مدت ۲۴ ساعت درون یک ظرف محتوی آب بدون یون تازه قرار گرفتند تا در صورت باقی ماندن احتمالی حلال در ساختار غشا، از درون آن خارج گردد. با توجه به کم بودن غلظت پلیمر پایه پلی وینیل کلراید برابر با ۱۲٪ وزنی (در دمای محیط غلظت‌های بیشتر این پلیمر درون حلال حل نشد)، لازم است به نحوی کمبود غلظت این پلیمر برای رسیدن به ساختاری با حفرات در حد نانومتر که قابلیت جداسازی یون‌ها را از آب داشته باشد، جبران نمود. یکی از موثرترین روش‌ها، استفاده از یک کمک حلال فرار مثل تتراهیدروفوران با سازگاری و امتزاج پذیری کمتر با غیر حلال نسبت به حلال

1. Velp scientific model, S/N 172203, made in Europe  
2. KYKY-EM3200, SN:0198

## اندازه‌گیری محتوای آب غشا

برای اندازه‌گیری درصد محتوای آب غشاهای تهیه شده، ابتدا آنها به مدت ۳ روز در آب بدون یون قرار گرفته و وزن خیس غشاها با استفاده از یک ترازوی دیجیتالی (مدل اوهاوس<sup>۱</sup>، ساخت آمریکا) به دست آمد. در مرحله بعد نمونه‌ها به مدت ۸ ساعت درون آون حرارتی در دمای ۶۰ °C قرار گرفته و در این شرایط وزن خشک غشاها به دست آمد. سپس درصد محتوای آب با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد [۱۰]:

$$\text{water content \%} = \frac{\text{wet sample weight} - \text{dry sample weight}}{\text{wet sample weight}} \times 100 \quad (1)$$

## شار و انتخاب‌پذیری غشاها

میزان شار عبوری و انتخاب‌پذیری غشاهای تهیه شده با استفاده از ماژول انتها بسته<sup>۲</sup> با قطر داخلی ۴/۵ cm و مساحت سطح فعال غشا برابر با ۱۱/۹۴ cm<sup>2</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت. سیستم جداسازی به کار گرفته شده، در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۴]. برای انجام آزمایش مربوط به شار و انتخاب‌پذیری، غشاها به صورت نمونه‌هایی دایره‌ای شکل برابر با قطر خارجی ماژول در آمده و طوری درون ماژول قرار داده شدند که سطح لایه جداساز آنها در تماس با محلول خوراک ورودی قرار بگیرد. سپس غشاها با آب مقطر به مدت ۱۵ min در فشار ۵ bar مورد عملیات فشرده‌سازی قرار گرفت. پس از این مدت، مقدار فشار به ۴ bar کاهش یافت

تا طی فرآیند جداسازی، میزان شار یکنواخت‌تری به دست آید. میزان شار آب خالص عبوری از غشا با جمع‌آوری آب عبور کرده از غشا در فشار ۴ bar و با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردیده است [۱۹]:

$$F = Q / (A \Delta t) \quad (2)$$

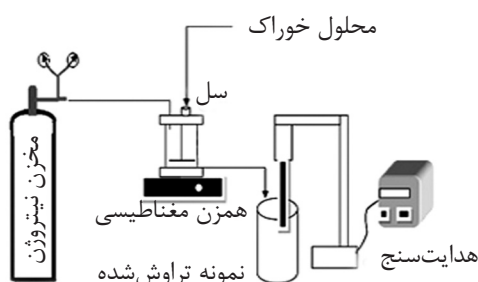
در رابطه بالا F، شار آب خالص (lit/m<sup>2</sup>.h)، Q مقدار شار (lit)، A مساحت سطح فعال غشا (m<sup>2</sup>) و ΔT زمان فرآیند جداسازی (hr) است. پس از آن، ماژول از آب خالص خالی شده و با محلول سدیم سولفات تهیه شده پر و در فشار ۴ bar، هر ۱۵ دقیقه میزان شار عبوری از طریق رابطه بالا محاسبه گردید. برای تعیین انتخاب‌پذیری غشاهای تهیه شده از فرمول زیر استفاده شد [۲۰]:

$$\text{Rejection \%} = [1 - C_p / C_f] \times 100 \quad (3)$$

در رابطه بالا C<sub>f</sub> و C<sub>p</sub> به ترتیب مقادیر غلظت محلول سدیم سولفات در محلول تراوش کرده از غشا و محلول خوراک ورودی است که برای اندازه‌گیری آنها از دستگاه هدایت سنج (اوهاوس، ساخت آمریکا) استفاده گردیده است.

## اندازه‌گیری زمان تغییر فاز فیلم پلیمری در حمام آب بدون یون

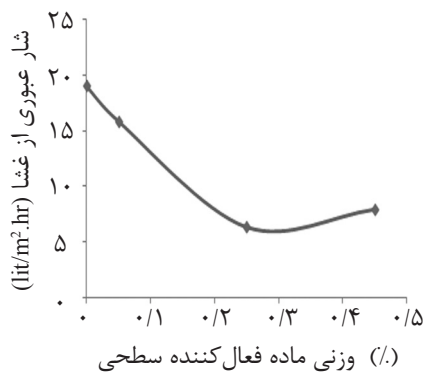
برای مطالعه بیشتر تفاوت ساختار غشاهای تهیه شده در اثر افزودن ماده فعال کننده سطحی سدیم دو دسیل سولفات در داخل محلول پلیمری، این آزمون به صورت ابتکاری با استفاده از یک زمان‌سنج به صورت دستی انجام گرفت.



شکل ۱- شماتیک فرآیند جداسازی (انتها بسته) به کار گرفته شده در این پژوهش [۱۴]

1. Ohaus Corporation, S/N B143385306, U.S.A  
2. Dead End Cell

شار آب خالص غشاهای تهیه شده در شکل ۲ آمده است. مقایسه این نتایج حاکی از کاهش در شار آب خالص در ازای افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات است. همچنین، نتایج مشابهی نیز در مورد شار عبوری مربوط به محلول سدیم سولفات از غشا در شکل ۳ مشاهده می‌شود. حضور سدیم دو دسیل سولفات به‌عنوان یک افزودنی آنیونی و آب‌دوست با خواصی مشابه خواص غیر حلال در محلول پلیمری، به دلیل تشکیل پیوندهای سدیم دو دسیل سولفات- پلیمر باعث ناپایداری بیشتر محلول پلیمری و کاهش اثر متقابل زنجیره‌های پلیمری بر یکدیگر می‌شود. این امر در نهایت، منجر به تغییر فاز آنی (با تاخیر کمتر) فیلم پلیمری در غیر حلال می‌گردد. این نوع رفتار باعث شکل‌گیری حفره‌های بزرگ در ساختار غشا و افزایش آب‌دوستی غشا و در نهایت افزایش شار غشا می‌شود [۲۱]. از طرف دیگر، حضور سدیم دو دسیل سولفات باعث افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری می‌شود. ویسکوزیته بالای محلول پلیمری باعث کاهش نرخ مبادله حلال و غیر حلال طی فرآیند تغییر فازی در حمام انعقاد (آب بدون یون) شده و مانع از تغییر فاز به شکل آنی می‌گردد. در این شرایط فرآیند تغییر فازی با سرعت کمتر اتفاق می‌افتد. به عبارت بهتر می‌توان گفت که تاخیر فازی با تاخیر بیشتری صورت می‌گیرد.

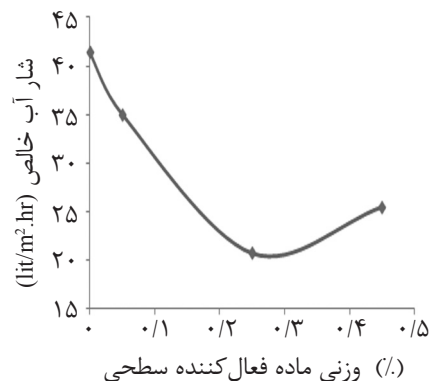


شکل ۳- اثر غلظت سدیم دو دسیل سولفات بر شار عبوری مربوط به محلول سدیم سولفات از غشا

به این صورت که پس از مرحله غوطه‌ورسازی فیلم پلیمری قالب‌گیری شده بر روی شیشه درون حمام غیر حلال، زمانی که فیلم پلیمری به حالت جامد در آمده و به صورت کامل از شیشه جدا می‌گردد، توسط زمان‌سنج اندازه‌گیری شد. این زمان (از لحظه غوطه‌وری تا تشکیل غشا) به‌عنوان زمان تغییر فاز فیلم پلیمری گزارش گردید. لازم به ذکر است که منظور از تغییر فاز فیلم پلیمری در حمام غیر حلال، تغییر از فاز اولیه مایع (محلول پلیمری) به فاز ثانویه جامد و پلیمری و تشکیل ساختار غشا می‌باشد. به این صورت که در نتیجه نفوذ آب (غیر حلال) به داخل فیلم پلیمری و خارج شدن حلال از درون فیلم پلیمری، دو فاز به وجود می‌آید. فاز اول حلال خارج شده از فیلم پلیمری و ترکیب شده با حمام غیر حلال که تهی از پلیمر است و دیگری فاز غنی از پلیمر است که ساختار غشای جامد و متخلخل را تشکیل می‌دهد. به منظور کاهش خطا، این آزمون برای هر نمونه ۳ بار تکرار شد و نتایج با دقت ۲ ثانیه گزارش گردید.

### نتایج آزمایشات و بحث

آزمون‌های مختلف مانند شار عبوری از غشا و میزان انتخاب‌پذیری نمک از جمله روش‌های مناسب جهت بررسی اثر افزودن سدیم دو دسیل سولفات به غشای نانوفیلتراسیون پلی وینیل کلراید می‌باشند. نتایج اندازه‌گیری شده برای



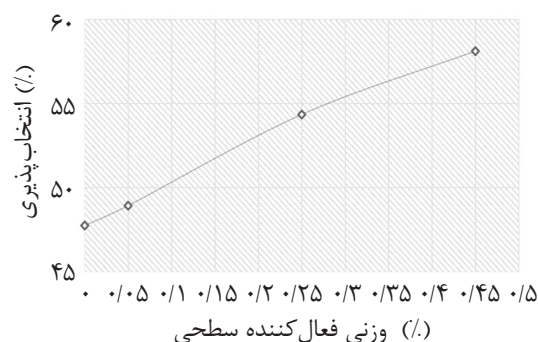
شکل ۲- اثر غلظت سدیم دو دسیل سولفات بر شار آب خالص

دو انتظار کاهش و یا افزایش شار را داشت. اما در نهایت تاثیر نهایی، همان گونه که ذکر شد بسته به برتری هر یک از فرآیندهای ذکر شده در بالا دارد. نتایج مربوط به درصد انتخاب پذیری نمک سدیم سولفات توسط غشاهای ساخته شده با غلظت های متفاوت از ماده آنیونی سدیم دو دسیل سولفات نیز در شکل ۴ نشان داده شده است. مقایسه نتایج رسم شده در این شکل بیان گر افزایش انتخاب پذیری نمک در ازای افزایش غلظت سدیم دو دسیل سولفات می باشد. میزان انتخاب پذیری مواد محلول در آب توسط غشای نانوفیلتراسیون بر اساس سایز ذرات، نیروی دافعه الکترواستاتیکی و میزان جذب ذرات مختلف بر سطح غشا (که مربوط به خواص سطح غشا، خواص ذرات موجود در محلول و شرایط محلول است) متفاوت می باشد [۲۳]. از آنجا که وجود نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین سطح غشا و یون های موجود در محلول، یکی از مهم ترین عوامل در انتخاب پذیری یون ها توسط غشاهای نانوفیلتراسیون است، یکی از دلایل افزایش میزان انتخاب پذیری غشا در ازای افزودن سدیم دو دسیل سولفات می تواند به دلیل افزایش منفی سطح غشاها در محلول پلیمری باشد که در این صورت میزان جداسازی افزایش می یابد [۲۱]. به علاوه آب دوستی بیشتر این غشاها به دلیل حضور ماده سدیم دو دسیل سولفات در مقایسه با غشای پلی وینیل کلراید خالص (جدول ۲)، باعث می شود میزان تجمع و رسوب ذرات محلول در آب حین فرآیند جداسازی، بر سطح غشا کاهش یابد که این عامل نیز می تواند به عنوان دلیل دیگر افزایش انتخاب پذیری غشاها مطرح گردد.

جدول ۲- محتوای آب نمونه غشاهای تهیه شده

شماره غشا	آب همراه (%)
۱	۴۸/۶۹
۲	۵۰/۲۰
۳	۶۲/۳۷
۴	۶۳/۴۵

فرآیند تغییر فازی تاخیری محلول پلیمری در حمام آب بدون یون، سبب شکل گیری غشا با ساختار لایه جداساز متراکم تر می شود. بنابراین با توجه به دلایل ذکر شده، می توان نتیجه گرفت اضافه کردن افزودنی هایی مانند ماده فعال کننده سطحی آنیونی سدیم دو دسیل سولفات به محلول پلیمری، اثری دو جانبه بر ساختار غشا دارد. در حقیقت، ساختار نهایی غشا وابسته به برتری تغییر فازی آنی یا با تاخیر است که هر کدام به صورت مجزا در بالا توضیح داده شد [۲۲]. بنابراین، می توان این گونه برداشت کرد که دلیل افزایش شار در ازای افزودن سدیم دو دسیل سولفات در مرجع شماره ۲۱، برتری تاثیر آب دوستی این ماده فعال کننده سطحی نسبت به افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری بوده است. احتمالاً همین امر منجر به افزایش در سرعت تغییر فاز شده است. در حالی که در این پژوهش به دلیل قابل توجه تر بودن مقدار غلظت های ماده فعال کننده سطحی در برابر غلظت پلیمر پایه (۱۲٪ وزنی که مقداری به مراتب کمتر از غلظت پلیمر پایه داده شده در مرجع شماره ۲۱ می باشد)، مقدار افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری موثرتر واقع شده و نقش پدیده غالب را در افزودن سدیم دو دسیل سولفات به محلول پلیمری ایفا کرده است. این مسأله در نهایت باعث تاخیر بیشتر در حین فرآیند تغییر فاز گردیده و شار را کاهش داده است. در حقیقت با افزودن سدیم دو دسیل سولفات به محلول پلیمری می توان هر



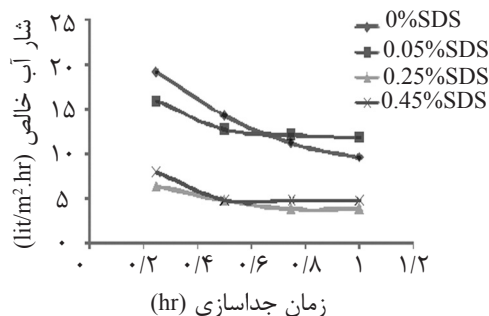
شکل ۴- اثر سدیم دو دسیل سولفات بر میزان انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده



داشته است. دلیل این امر ناشی از آب‌دوست بودن طبیعت سدیم دودسیل سولفات است. بنابراین در صورت حضور این ماده در ساختار غشا، مقدار آب جذب شده درون حفرات و ساختار غشا، در زمانی که نمونه‌های غشا به مدت طولانی مدت درون آب قرار می‌گیرند، افزایش می‌یابد و افزایش جذب آب، منجر به افزایش مقادیر آب همراه می‌شود [۲۴]. در این پژوهش بیشترین مقدار آب همراه مربوط به غشای ۴ با مشخصات پلی وینیل کلراید با ۱۲٪ وزنی به‌عنوان پلیمر پایه غشا، سدیم دودسیل سولفات با ۰/۴۵٪ وزنی به‌عنوان ماده فعال‌کننده سطحی آنیونی و آب‌دوست و تتراهیدروفوران:دی‌متیل استامید با میزان ۸۵:۱۵ به‌عنوان مخلوط حلال‌ها می‌باشد. نتایج آب همراه ثابت می‌کند که میزان آب‌دوستی غشاها با افزودن سدیم دودسیل سولفات به محلول پلیمری افزایش یافته است. لازم به ذکر است که انتخاب محدوده ۰ تا ۰/۴۵٪ وزنی سدیم دودسیل سولفات از مرجع ۲۱ گرفته شده است و به دلیل کمتر بودن غلظت پلیمر پایه در این کار (۱۲٪ وزنی) نسبت به سایر کارهای انجام گرفته، غلظت‌های بالاتر از ماده فعال‌کننده سطحی مورد استفاده قرار نگرفت.

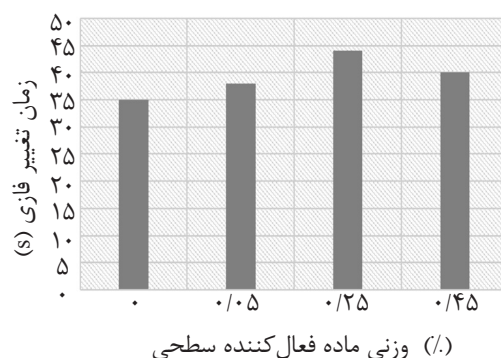
### میزان کاهش فلاکس در اثر گرفتگی

تغییرات شار عبوری غشاهای تهیه شده بر حسب زمان (۱ ساعت) در فشار عملیاتی ۴ bar در شکل ۶ رسم شده است.



شکل ۶- شار غشاهای تهیه شده با غلظت‌های مختلف از سدیم دودسیل سولفات در طول زمان جداسازی

اندازه‌گیری زمان تغییر فاز فیلم پلیمری در حمام آب بدون یون، یکی از پارامترهایی است که می‌تواند صحت انجام پدیده تغییر فاز را به صورت تاخیری یا به صورت آنی اثبات نماید. مقادیر اندازه گرفته شده زمان تغییر فاز محلول‌های پلیمری در حمام آب بدون یون بر حسب درصد وزنی سدیم دودسیل سولفات در شکل ۵ گزارش شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، با اضافه کردن سدیم دودسیل سولفات به‌عنوان ماده فعال‌کننده سطحی آنیونی به محلول پلیمری، زمان تغییر فاز فیلم پلیمری در حمام آب بدون یون افزایش می‌یابد که این امر نشان دهنده وقوع پدیده تغییر فاز فیلم پلیمری با تاخیر بیشتر است. به عبارت بهتر، می‌توان گفت در اینجا منظور از تاخیر بیشتر، همان کاهش سرعت فرآیند تغییر فاز فیلم پلیمری در حمام غیر حلال است. همان‌طور که قبلاً گفته شد، با افزایش زمان تغییر فاز فیلم پلیمری (کاهش سرعت فرآیند تغییر فاز)، تخلخل در لایه جداساز غشا کمتر شده و در نتیجه آن شار عبوری از غشا کاهش می‌یابد. برای محاسبه تاثیر ماده سدیم دودسیل سولفات بر آب‌دوستی غشاهای تهیه شده، در صد محتوای آب این غشاها از رابطه ۱ به دست آمد. این مقادیر در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به مقادیر گزارش شده در این جدول، میزان آب همراه در غشاهای مخلوط پلی وینیل کلراید/سدیم دودسیل سولفات در مقایسه با غشای پلی وینیل کلراید خالص افزایش



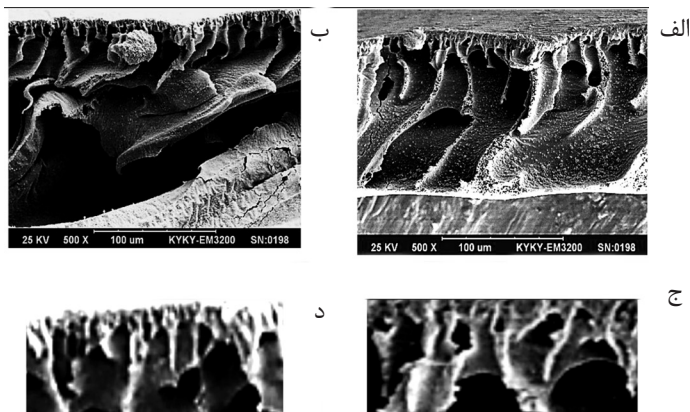
شکل ۵- اثر غلظت‌های مختلف سدیم دودسیل سولفات بر زمان جدایش فاز در حمام انعقاد

سطح غشا در طول زمان جداسازی کاهش می‌دهد. در نهایت براساس نتایج حاصل از پایداری شار در برابر گرفتگی، درصد انتخاب‌پذیری و میزان محتوی آب، غشای دارای ۰/۴۵٪ وزنی، به‌عنوان غشای دارای غلظت بهینه ماده فعال‌کننده سطحی و آنیونی سدیم دو دسیل سولفات انتخاب شد.

### نتایج بررسی عکس‌های میکروسکوپ الکترونی

در شکل‌های ۷-الف و ۷-ب عکس‌های میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از مقطع عرضی غشای تهیه شده از پلی وینیل کلراید خالص و غشای دارای ۰/۴۵٪ وزنی ماده فعال‌کننده سطحی و آنیونی سدیم دو دسیل سولفات به‌عنوان غلظت بهینه رسم شده است. دو شکل ۷-ج و ۷-د به ترتیب لایه‌های جداساز بالایی این دو غشا را با بزرگ‌نمایی بیشتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که به وضوح در عکس‌های میکروسکوپ الکترونی دیده می‌شود، هر دو غشا دارای ساختاری نامتقارن با لایه جداساز متراکم و حفره‌های لوله‌ای مانند در زیر لایه می‌باشند. آن چه که از شکل ۷-ب می‌توان برداشت کرد این است که افزودن ۰/۴۵٪ وزنی سدیم دو دسیل سولفات به محلول پلیمری، باعث به وجود آمدن لایه جداساز متراکم‌تر در مقایسه با غشای تهیه شده از پلی وینیل کلراید خالص شده است.

همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، شار عبوری از غشای ساخته شده از پلیمر پلی وینیل کلراید و غشاهای دارای غلظت‌های مختلف از سدیم دو دسیل سولفات با گذشت زمان کاهش می‌یابد که می‌توان دلیل این کاهش را به تشکیل لایه کیک مانند بر روی سطح غشا نسبت داد. ته نشینی و رسوب مواد موجود در محلول بر روی سطح غشا و یا داخل منافذ غشا، منجر به ایجاد پدیده گرفتگی می‌شود. در این صورت شعاع موثر حفرات کاهش و مقاومت هیدرولیکی در برابر جریان تراوه افزایش می‌یابد. بنابراین، شار عبوری تنزل نموده و دفع اجزای موجود در محلول که قبلاً به راحتی از درون حفرات عبور می‌کردند، زیادتر می‌شود [۲۵]. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، غشاهای دارای ماده فعال‌کننده سطحی سدیم دو دسیل سولفات (۰/۲۵-۰/۰۵ و ۰/۴۵٪ وزنی) در مقایسه با غشای پلی وینیل کلراید خالص دارای شار پایداری در طول زمان فرآیند جداسازی بوده و میزان گرفتگی در آنها به مراتب کمتر است. آب‌دوست‌تر شدن غشا به دلیل حضور این ماده، باعث کاهش تجمع یون‌های سدیم و سولفات موجود در آب بر روی سطح غشا می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که ماده سدیم دو دسیل سولفات خواص ضد گرفتگی مناسبی دارد که باعث افزایش مقاومت غشا در برابر پدیده گرفتگی شده و میزان گرفتگی را در



شکل ۷- عکس‌های میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشاهای خالص پلی وینیل کلراید (الف [۱۴] و ج) و نمونه اصلاح شده حاوی سدیم دو دسیل سولفات (۰/۴۵٪ وزنی) (ب و د)



### نتیجه گیری

در این تحقیق غشای نانوفیلتراسیون پلیمری پلی وینیل کلراید با استفاده از مخلوط حلال‌های تتراهیدروفوران و دی‌متیل استامید به نسبت ثابت ۸۵:۱۵ ساخته شد و اثر غلظت‌های مختلف از ماده فعال کننده سطحی و آنیونی سدیم دو دسیل سولفات در ساختار آن مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد غشاهای تهیه شده با استفاده از شار آب خالص و شار عبوری مربوط به محلول نمک سدیم سولفات از غشا و درصد انتخاب‌پذیری ارزیابی گردید. افزودن سدیم دو دسیل سولفات عملاً منجر به کاهش شار عبوری از غشا و افزایش درصد انتخاب‌پذیری آن شد. بیشترین درصد انتخاب‌پذیری متعلق به غشای دارای سدیم دو دسیل سولفات به میزان ۰/۴۵٪ وزنی بود که تقریباً ۲۱/۶۷٪ بیشتر از انتخاب‌پذیری غشای تهیه شده از پلی وینیل کلراید خالص می‌باشد. همچنین مقادیر به دست آمده برای درصد محتوی آب بیان‌گر افزایش میزان آب‌دوستی غشا در نتیجه افزودن سدیم دو دسیل سولفات به ساختار غشا می‌باشد که نتیجه این امر کاهش میزان گرفتگی غشا در طول فرآیند جداسازی می‌باشد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به دلیل حمایت مالی از این کار تحقیقاتی، کمال تشکر و قدر دانی را دارند.

این در حالی است که ظاهراً مقدار تخلخل در زیر لایه که از آن به‌عنوان لایه نگه دارنده و تامین کننده مقاوت مکانیکی غشا تعبیر می‌شود، افزایش یافته است. باید به این موضوع اشاره کرد که وظیفه اصلی جداسازی توسط غشا بر عهده لایه جداساز یا به عبارت بهتر لایه متراکم بالایی می‌باشد و عملاً بیشتر شدن سایز حفرات و میزان تخلخل در لایه زیرین، تاثیری در فرآیند جداسازی غشا ندارد و فقط منجر به کاهش مقاوت مکانیکی غشا می‌گردد. بنابراین، لازم است بر روی لایه جداساز بالایی تمرکز بیشتری نمود و اثر سدیم دودسیل سولفات را بر تغییرات این ناحیه مورد ارزیابی قرار داد. به همین دلیل عکس‌هایی با بزرگ‌نمایی بیشتر از لایه جداساز این غشاها در دو شکل ۷-ج و ۷-د ارائه گردیده که با استفاده از آنها می‌توان به طور دقیق‌تر اندازه حفرات موجود در سطح را بررسی نمود. مشاهده دقیق این عکس‌ها به طور روشن، صحت کمتر شدن سایز حفرات موجود در لایه جداساز غشا در اثر افزودن ماده سدیم دو دسیل سولفات به محلول پلیمری را تایید می‌کند. بنابراین، همان‌گونه که در بالا ذکر شد، افزودن سدیم دودسیل سولفات به محلول پلیمری، تاحدودی باعث کاهش اندازه حفرات سطحی می‌شود که نتایج مربوط به زمان جدایش فازی فیلم پلیمری در حمام آب بدون یون و همچنین نتایج مربوط به شار عبوری از غشاها موید این مطلب است.

### مراجع

- [1]. Butarewicz A. and Szczykowska J., 6<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference, Water Supply and Water Quality, Poznan, 2004.
- [2]. Jeó-Walkowiak J. and Sozanski M., 6<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference, Water Supply and Water Quality, Poznan, 2004.
- [3]. Puskarewicz A. and Kaleta J., 6<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference, Water Supply and Water Quality, Poznan, 2004.

- [4]. Dz U., "Regulations of the polish minister of health," No. 203, 19.11. 2002, Point 1718, App. 1. Microbiological requirements, App. 2, Physicochemical requirements,
- [5]. Mulder M., "Basic principles of membrane technology", 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
- [6]. Rautenbach R. and Albrecht R., Membrane Processes, Wiley, ISBN, 978-0-471-91110-4, 1989.
- [7]. Van der Bruggen B. and Vandecasteele C., "Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry", Environ. Poll. ,122(3), pp. 435-445.
- [8]. Hosseini S. M., Madaeni S. S., Khodabakhshi A. R., and Zendehnam A., "Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment", Journal of Membrane Science, 365, pp. 438-446, 2010.
- [9]. Xu J., Xu Zh. L., "Poly(vinyl chloride) (PVC) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from PVC/additives/solvent", Journal of Membrane Science, 208, pp. 203-212, 2002.
- [10]. Gholami A., Moghadassi A. R., Hosseini S. M., Shabani S., and Gholami F., "Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocompositenanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20, pp. 1517-1522, 2014.
- [11]. Mansourpanah Y., Madaeni S. S., and Rahimpour A., "Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance", J. Membr. Sci., 343, pp. 219-228, 2009.
- [12]. Yamasaki A., Tyagi R. K., Fouda A. E., Jonnason K., and Matsuura T., "Effect of SDS surfactantas an additive on the formation of asymmetric polysulfone membranes forgas separation," in: I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds.), Membrane Formation and Modification, (Chapter 6), 2000.
- [13]. Alsari A. M., Khulbe K. C., and Matsuura T., "The effect of sodium dodecyl sulfate solutionsas gelation media on the formation of PES membranes", Journal of Membrane Science, 188, pp. 279-293, 2001.
- [14]. Bagheripour E., Moghadassi A. R., Hosseini S. M., "Novel nanofiltration membrane with low concentration of polyvinylchloride: Investigation of solvents' mixing ratio effect (Dimethyl acetamide/Tetrahydrofuran)", Arabian Journal of Chemistry, In Press, Available online, 2 Feb. 2014.
- [15]. Vankelecom I. F. J., De Smet K., Gevers L. E. M., and Jacobs P. A., "Nanofiltration membrane materials and preparation, in: A.G. Sch" afer, A.G. Fane, T. D. White (Eds.)", Nanofiltration, Principles and Applications, Elsevier, Oxford, pp. 33-65. (Chapter 3), 2005.
- [16]. Vandezande P., Gevers L. E. M., and Vankelecom I. F. J., "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level", Chem. Soc. Rev. 37 (2), pp. 365-405, 2008.
- [17]. Madaeni S. S., Arast N., Rahimpour F., and Arast Y., "Fabrication optimization of acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/polyvinylpyrrolidone (PVP) nanofiltration membrane using response surface methodology", Desalination 280, pp. 305-312, 2011.
- [18]. Alka G. and Boricha Z. V. P. Murthy, "Preparation of N,O-carboxymethyl chitosan/cellulose acetate blend nanofiltration membrane and testing its performance in treating industrial wastewater", Chemical Engineering Journal, 157, pp. 393-400, 2010.

- [19]. Hua L., Zhang S., Hand R., and Jian X., "Preparation and performance of novel thermally stable polyamide/PPENK composite Nano filtration membranes", Applied Surface Science, Vol. 258(22), pp. 9047-9053, 2012.
- [20]. Soo Lee H., JoonIm S., Hak Kim J., Jin Kim H., Pyo Kim J., and Ryul Min B., "Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles", Desalination, Vol. 219, pp. 48–56, 2008.
- [21]. Ghaemi N., Madaeni S. S., Alizadeh A., Daraei P., Vatanpour V., and Falsafi M., "Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate Nano filtration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticides", Desalination, Vol. 290, pp. 99-106, 2012.
- [22]. Saljoughi E. and Mohammadi T., "Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance", Desalination, Vol. 249 (2), pp. 582-584, 2009.
- [23]. Ghaemi N., Madaeni S. S., Alizadeh A., Daraei P., Zinatizadeh A., Rahimpour F., "Separation of nitro phenols using cellulose acetate Nano filtration membrane: Influence of surfactant additive", Separation and Purification Technology, Vol. 85, pp. 147-156, 2012.
- [24]. Kimura K., Amy G., Drewes J., and Watanabe Y., "Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection", Journal of Membrane Science, Vol. 221, pp. 89-101, 2003.
- [25]. Nghiem L. and Schäfer D., A. I., "Critical risk points of Nano filtration and reverse osmosis Processes in water recycling applications", Desalination, Vol. 187, pp. 303-312, 2006.