

Fabrication of Forward Osmosis Polysulfone-TiO₂ Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane for Desalination

A. Sohail¹, M. Rahbari-Sisakht²

1. MSc Student, Dept. of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
(Corresponding Author) rahbarisisakht@gmail.com

(Received Sep. 12, 2019 Accepted Mar. 7, 2020)

To cite this article:

Sohail, A., Rahbari-Sisakht, M. 2021. "Fabrication of forward osmosis polysulfone-TiO₂ hollow fiber mixed matrix membrane for desalination" Journal of Water and Wastewater, 31(7), 35-49.
Doi: 10.22093/wwj.2020.201284.2925. (In Persian)

Abstract

With the rapid growth of the world's population, water demand is increasing, indicating that the water crisis will become more serious in the future. Therefore, water desalination plays an important role in resolving the water crisis. In this study, polysulfone hollow fiber membranes were fabricated using different concentrations of TiO₂ nanoparticles via phase inversion method and then, a thin polyamide layer was formed on the outer surface of membranes. The structure and characteristics of membranes were studied and they were used for desalination in forward osmosis process. The results of forward osmosis process indicated that, the water flux of fabricated membrane without nanoparticles was 15.5 L.m⁻².h⁻¹ that increased about 103% and reached to 31.4 L.m⁻².h⁻¹ by addition of 0.5 wt.% nanoparticles. By increasing the nanoparticles concentration to 1 wt.% the water flux decreased about 20% comparing the fabricated membrane using 0.5 wt.% and reached 26.1 L.m⁻².h⁻¹. The reverse solute flux of fabricated membrane without nanoparticles was 6.3 g.m⁻².h⁻¹ that decreased to 3.7 g.m⁻².h⁻¹ by addition of 0.5 wt.% nanoparticles. By addition of 1 wt.% nanoparticles the reverse solute flux decreased to 3.1 g.m⁻².h⁻¹. In general, it can be concluded that the hollow fiber mixed matrix membrane fabricated using 0.5 wt.% TiO₂ has a suitable structure and properties for use in forward osmosis process for desalination.

Keywords: Polysulfone-TiO₂ Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane, Polyamide Layer, Desalination, Forward Osmosis Process.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۷، صفحه: 35-49

ساخت غشای اسمز مستقیم ماتریس ترکیبی الیاف میان تهی پلی سولفون-دی اکسید تیتانیوم برای نمک زدایی از آب

امین سهیل^۱، مسعود راهبری سی سخت^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران،

دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران،

دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

(نویسنده مسئول) rahbarisisakht@gmail.com

پذیرش ۹۸/۱۲/۱۷

(دریافت ۹۸/۶/۲۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

سهیل، ا.، راهبری سی سخت، م.، ۱۳۹۹، "ساخت غشای اسمز مستقیم ماتریس ترکیبی الیاف میان تهی پلی سولفون-دی اکسید تیتانیوم

برای نمک زدایی از آب" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۷)، ۴۹-۳۵. Doi: 10.22093/wwj.2020.201284.2925

چکیده

با افزایش سریع جمعیت جهان، تقاضای آب افزایش یافته و نشان می دهد که بحران آب در آینده جدی تر می شود. بنابراین نمک زدایی از آب نقش مهمی در حل بحران آب ایفا می کند. در این پژوهش غشاهای الیاف میان تهی پلی سولفون با استفاده از غلظت های مختلف نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به روش جدایش فازی ساخته شدند و یک لایه نازک پلی آمیدی به روش پلاریزاسیون سطحی بر روی سطح خارجی آنها ساخته شد. ساختار و مشخصات غشاها بررسی شدند و از آنها برای نمک زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم استفاده شد. نتایج فرایند اسمز مستقیم نشان داد که شار عبور آب غشای ساخته شده بدون استفاده از نانوذرات $15/5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ است که با اضافه کردن $0/5$ درصد وزنی نانوذرات به ساختار غشا، شار عبور آب با حدود $10/3$ درصد افزایش به $31/4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ رسیده است. با افزایش غلظت نانوذرات به 1 درصد وزنی شار عبور آب نسبت به غشای ساخته شده با $0/5$ درصد وزنی حدود 20 درصد کاهش یافته و به $1/26 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ رسید. شار نفوذ معکوس نمک غشای ساخته شده بدون نانوذرات $3/6 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ است که با اضافه کردن $0/5$ درصد وزنی نانوذرات به مقدار $7/3 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ کاهش یافت. با افزودن 1 درصد وزنی نانوذرات شار نفوذ معکوس نمک غشا به مقدار $1/3 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ کاهش یافت. به طور کلی می توان نتیجه گرفت که غشای ماتریس ترکیبی الیاف میان تهی ساخته شده با $0/5$ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم دارای ساختار و مشخصاتی مناسب برای استفاده در فرایند اسمز مستقیم برای نمک زدایی از آب است.

واژه های کلیدی: غشای ماتریس ترکیبی الیاف میان تهی پلی سولفون-دی اکسید تیتانیوم، لایه پلی آمیدی، نمک زدایی از آب، فرایند اسمز مستقیم

۱- مقدمه

به علت اختلاف غلظت محلول خوراک^۲ و محلول کشنده^۳ که در دو سمت غشای نیمه تراوا جریان دارند ایجاد می شود. در مقایسه با فرایندهای غشایی فشار محور، فرایند اسمز مستقیم مزایای

اسمز مستقیم^۱ یک فرایند غشایی غلظت محور است که از اختلاف فشار اسمزی به عنوان نیروی محرکه برای انتقال آب از طریق یک غشای انتخابگر نیمه تراوا استفاده می کند. اختلاف فشار اسمزی

² Feed Solution³ Draw Solution¹ Forward Osmosis (FO)

بر اساس پژوهش‌های انجام شده (Xu et al., 2010) ویژگی‌های مطلوب برای غشای مورد استفاده در فرایند اسمز مستقیم می‌تواند یک لایه فوق‌العاده نازک فعال با نفوذپذیری آب زیاد و نفوذپذیری املاح کم باشد که توسط یک زیرلایه یا بستر نسبتاً نازک و بسیار متخلخل که پلاریزاسیون غلظت داخلی کمی دارد پشتیبانی می‌شود. علاوه بر این، برای کمک به کاهش رسوب‌گیری غشا باید غشا آبدوست باشد و مقاومت مکانیکی زیادی داشته باشد تا بتواند عملکرد طولانی مدت را حفظ کند. علاوه بر این، پیشنهاد شده است که غشاهای لیاف میان‌تهی ممکن است برای فرایند اسمز مستقیم از غشاهای صفحه‌ای مناسب‌تر باشند، زیرا مقاومت مکانیکی آنها به اندازه کافی زیاد است و دارای الگوی جریان لازم برای فرایند اسمز مستقیم هستند (Xu et al., 2010, Mulder, 2003). همچنین ساخت مازول لیاف میان‌تهی حاوی زیادی غشا ساده‌تر است. در حال حاضر، تقریباً اکثر مطالعات اسمز مستقیم بر اساس غشای صفحه‌ای انجام شدند (Emadzadeh et al., 2014, Emadzadeh et al., 2015, Emadzadeh et al., 2016) و پژوهش‌ها در زمینه ساخت غشاهای لیاف میان‌تهی برای استفاده در این فرایند محدود بوده است (Lotfi et al., 2015, Zhang et al., 2017, Altaee et al., 2019).

اکثر پژوهش‌هایی که در سال‌های اخیر در زمینه اسمز مستقیم انجام شدند بیشتر بر توسعه ساختار و خواص غشاها برای بهبود پارامترهای عملکردی این فرایند از جمله شار عبور آب زیاد و تشکیل رسوب کم متمرکز شده‌اند. به منظور افزایش آبدوستی غشای اسمز مستقیم و در نتیجه افزایش شار عبور آب از غشا می‌توان مواد مختلفی به غشا اضافه کرد. یکی از نانوذرات آبدوستی که به مقدار زیادی در پژوهش‌های مربوط به نمک‌زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم استفاده شده است نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم است (Emadzadeh et al., 2016, Emadzadeh et al., 2014, Ghanbari et al., 2015).

عمادزاده و همکاران از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم برای ساخت زیرلایه غشای صفحه‌ای پلی سولفون با لایه نازک پلی‌آمیدی استفاده کرده و از غشاهای ساخته شده برای نمک‌زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بهترین عملکرد را در فرایند اسمز مستقیم نشان می‌دهد

بی‌نظیری مانند استفاده ناچیز از فشار هیدرولیکی، پس‌زنی تقریباً کامل بسیاری از آلاینده‌ها و تمایل به حداقل رساندن رسوب غشا را نشان می‌دهد (Cath et al., 2006). در نتیجه اخیراً مطالعات گسترده‌ای در زمینه استفاده از فرایند اسمز مستقیم در طیف وسیعی از کاربردها از جمله تصفیه فاضلاب (Cornelissen et al., 2008, Li et al., 2019, Yang et al., 2019) نمک‌زدایی از آب شور (McCutcheon et al., 2006, Emadzadeh et al., 2015, Altaee et al., 2019) و همچنین تولید برق (Xu et al., 2010, Wang et al., 2019, Long et al., 2018) انجام شده است. با این حال، وجود برخی موانع فنی مانع از کاربردهای صنعتی فرایند اسمز مستقیم شده است. یکی از مهم‌ترین چالش‌هایی که می‌توان بر آن غلبه کرد فقدان غشای بهینه‌سازی شده‌ای است که بتواند شار آب زیاد و قابل‌مقایسه با غشای اسمز معکوس^۱ تجاری را تولید کند. اغلب غشاهایی که در سال‌های گذشته در فرایند اسمز مستقیم استفاده شدند، غشاهای متراکم نیمه‌تراوایی بودند که در اصل برای فرایند اسمز معکوس تحت فشار طراحی شده بودند (Cath et al., 2006). این غشاهای اسمز معکوس دارای ساختار نامتقارن هستند که معمولاً از یک لایه فعال انتخابگر نازک تشکیل شده است که توسط لایه‌های ضخیمی از پلیمر متخلخل پشتیبانی می‌شود (Tang et al., 2007). پژوهش‌های قبلی در مورد فرایند اسمز مستقیم گزارش دادند که شار آب تجربی در این فرایند به‌طور قابل‌توجهی پایین‌تر از مقدار نظری پیش‌بینی شده از تئوری کلاسیک نفوذ محلول است (McCutcheon and Elimelech, 2006, Mccutcheon and Elimelech, 2007, Tang et al., 2010). شار آب پایین‌تر از حد انتظار به حضور قطبش غلظت^۲ داخلی و خارجی در فرایند انتقال جرم نسبت داده می‌شود که به‌طور قابل‌توجهی نیروی محرکه اسمزی را کاهش می‌دهد. پدیده قطبش غلظت به خصوصیات فیزیکی جسم حل شده، دینامیک سیال و به‌ویژه به ساختار غشا بستگی دارد. قطبش غلظت خارجی را می‌توان به‌صورت هیدرودینامیکی کنترل کرد اما قطبش غلظت داخلی در لایه پشتیبان متخلخل غشا اتفاق می‌افتد و کنترل آن دشوار است. بنابراین، چالش اصلی تولید غشایی است که بتواند قطبش غلظت داخلی را که علت اصلی کاهش قابل‌توجه شار آب است، به حداقل برساند (Xu et al., 2010, Mulder, 2003).

¹ Reverse Osmosis (RO)

² Concentration Polarization (CP)



در این پژوهش به منظور افزایش آبدوستی غشای اسمز مستقیم پلی سولفون از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان اضافه شونده به محلول پلیمری استفاده شد و با استفاده از این محلول غشای الیاف میان تهی ماتریس ترکیبی ساخته شد. از این غشا برای نمک زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم استفاده شده و شار عبور آب و شار نفوذ معکوس نمک به منافذ غشا اندازه گیری می شود.

۲- مواد و روش ها

۲-۱ مواد

به منظور ساخت محلول های پلیمری از پلیمر پلی سولفون (PSf Udel P-3500, Amoco Chemicals) استفاده شد. این پلیمر مقاومت مکانیکی و شیمیایی زیادی دارد و به همین دلیل در اکثر پژوهش هایی که به منظور ساخت غشاهای اسمز مستقیم و معکوس انجام شده اند به کار برده شده است. حلال نرمال متیل پیرولیدون^۱ ($NMP >99.5\%$) ساخت شرکت مرک^۲ آلمان به عنوان حلال پلیمر به کار برده شد. فرمول شیمیایی نرمال متیل پیرولیدون C_5H_9NO است و دانسیته آن $1/0.28$ گرم بر سانتی متر مکعب و نقطه جوش آن بین 202 تا 204 درجه سلسیوس است. نانوذرات آبدوست دی اکسید تیتانیوم (Degussa P25, $TiO_2 < 21$ nm, Evonik) به عنوان اضافه شونده به محلول پلیمری استفاده شدند. برای ایجاد لایه پلی آمیدی بر روی سطح غشاها به روش پلیمریزاسیون سطحی از مونومر فنیلن دی آمین^۳ ($MPD >99\%$) (Merck) و مونومر بنزن تری کربنیل تری کلراید^۴ ($TMC >98\%$) (Merck) و حلال نرمال هگزان^۵ ($Merck >99\%$) استفاده شد. محلول کشنده استفاده شده در اسمز مستقیم از حل کردن نمک کلرید سدیم ($NaCl >99.5\%$, Merck) در آب مقطر ساخته شد. آب مقطر نیز در آزمایشگاه ساخته شد و برای ساخت محلول های آبی و به عنوان محلول خوراک فرایند اسمز مستقیم استفاده شد.

۲-۲ روش ساخت محلول های پلیمری

برای ساخت محلول های پلیمری از پلیمر پلی سولفون، حلال نرمال

(Emadzadeh et al., 2014). همچنین آنها از این نانوذرات در ساخت لایه نازک پلی آمیدی غشای اسمز مستقیم نیز استفاده کردند و مشاهده کردند که با استفاده از 0.05 درصد وزنی از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در لایه پلی آمیدی غشا، بیشترین شار آب به مقدار $26/4 L.m^{-2}.h^{-1}$ حاصل می شود (Emadzadeh et al., 2016)

وانگ و همکاران غشای الیاف میان تهی پلی بنزی میدازول را برای نمک زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم استفاده کردند. آنها از محلول های آبی کلرید سدیم و کلرید منیزیم با غلظت 2 مولار به عنوان محلول کشنده و از آب دو بار تقطیر به عنوان محلول خوراک استفاده کردند. بر اساس نتایج آنها با استفاده از محلول آبی کلرید سدیم شار آب به مقدار $3/84 L.m^{-2}.h^{-1}$ و با استفاده از محلول آبی کلرید منیزیم شار آب به مقدار $9/02 L.m^{-2}.h^{-1}$ به دست آمد (Wang et al., 2007). وانگ و همکاران غشای الیاف میان تهی پلی اتر سولفون را برای نمک زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم ساختند. آنها از آب 2 بار تقطیر به عنوان خوراک و از محلول آبی کلرید سدیم با غلظت 0.5 مولار به عنوان محلول کشنده استفاده کردند. آنها شار عبور آب $12/9 L.m^{-2}.h^{-1}$ و شار نفوذ معکوس نمک $5/03 g.m^{-2}.h^{-1}$ را به دست آوردند (Wang et al., 2010)

استفاده از نانوذرات در ساختار غشاهای الیاف میان تهی به استفاده از غشاها در فرایند اسمز مستقیم محدود نمی شود. رضایی و همکاران از نانوذرات مونتمریلونیت (MMT) و کلویسایت (Cloisite 15A) در ساختار غشاهای الیاف میان تهی پلی وینیلیدین فلوراید استفاده کردند و غشاهای ساخته شده را برای جذب گاز دی اکسید کربن در سیستم تماس دهنده غشایی گاز مایع استفاده کردند. استفاده از این نانوذرات در ساختار غشاهای الیاف میان تهی باعث افزایش مقاومت مکانیکی آنها شد (Rezaei et al., 2015).

خان و همکاران از نانوذرات ZIF-8 برای ساخت غشای الیاف میان تهی پلی سولفون استفاده کردند و غشاهای ساخته شده را برای جداسازی گاز دی اکسید کربن از گاز طبیعی استفاده کردند (Khan et al., 2020). بر اساس نتایج آنها غشای ماتریس ترکیبی ساخته شده باعث بهبود تراوایی گاز دی اکسید کربن به مقدار 36 درصد و انتخابگری گاز دی اکسید کربن نسبت به متان به مقدار 28 درصد شد.

¹ N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)

² Merck

³ 1,3-Phenyldiamine (M-Phenyldiamine (MPD)

⁴ 1,3,5-Benzenetricarbonyl Trichloride (Trimesoyl Chloride) (TMC))

⁵ N-Hexane



۳-۲- روش ساخت غشای الیاف میان تهی

با استفاده از محلول‌های ساخته شده و به روش جدایش فازی مرطوب غشاهای الیاف میان تهی ساخته شدند. برای جلوگیری از تشکیل لایه پوسته‌ای در سطح خارجی غشا که موجب مسدود شدن منافذ غشا می‌شود فاصله شکاف هوایی یعنی فاصله خروجی ریسنده تا سطح مخزن انعقاد صفر در نظر گرفته شد. به منظور جلوگیری از تشکیل لایه پوسته‌ای در سطح داخلی غشا از محلول حلال متیل پیرولیدون در آب مقطر به عنوان سیال حفره‌ساز استفاده شد. سیال حفره‌ساز با استفاده از پمپ سرنگی به داخل ریسنده دستگاه، پمپ شد. محلول پلیمری نیز به وسیله یک پمپ دنده‌ای به داخل ریسنده فرستاده شد. غشای الیاف میان تهی که ژله مانند هستند از منفذ پایین ریسنده خارج شده و فوراً به درون مخزن انعقاد که از آب شهر پر شده بود وارد شد. در مخزن انعقاد فرایند جدایش فازی رخ داد و حلال موجود در الیاف میان تهی در آب درون مخزن انعقاد حل شد. چون پلیمر موجود در الیاف میان تهی در آب حل نمی‌شود الیاف میان تهی جامد شده و به شکل غشای الیاف میان تهی توسط یک غلطک جمع‌آوری شدند. به منظور خروج کامل حلال موجود در منافذ غشاهای ساخته شده غشاها سه شبانه‌روز در یک مخزن آب مقطر قرار داده شدند و آب مخزن نیز هر روز تعویض شد. سپس غشاها آویزان شدند تا خشک شوند. پارامترهای ساخت غشای الیاف میان تهی در جدول ۲ نشان داده شده است. تصویر سیستم ساخت غشای الیاف میان تهی در شکل ۱ نشان داده شده است.

متیل پیرولیدون و غلظت‌های مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم صفر، ۵/۰ و ۱ درصد وزنی استفاده شد. برای ساخت محلول‌های پلیمری مقدار از پیش وزن شده از حلال در یک بطری شیشه‌ای ریخته شد. سپس مقدار مشخص از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به آن اضافه شد. محلول در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار گرفت تا ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به طور کامل در حلال پخش شوند. در حالی که محلول حاصل به وسیله همزن هم‌زده شد، پلیمر پلی‌سولفون وزن شد و به تدریج به آن اضافه شد تا از به هم چسبیدن دانه‌های پلیمر جلوگیری شود. عمل هم‌زدن به مدت ۱۲ ساعت ادامه پیدا کرد تا پلیمر به طور کامل در حلال حل شود. پس از حل شدن کامل پلیمر، محلول ساخته شده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق در دستگاه التراسونیک قرار گرفت تا حباب‌های هوا از آن خارج شوند. در صورت وجود حباب‌های هوا در محلول پلیمری ممکن است حباب بر روی غشا ایجاد شود که باعث پاره شدن غشا می‌شود. ترکیب نسبی مواد در محلول‌های پلیمری در جدول ۱ نشان داده شده است.

ویسکومتر کول پارمر مدل (EW-98965-40, Cole Parmer, USA) برای اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌های پلیمری استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌های پلیمری مقداری از هر محلول پلیمری در دمای محیط در لوله آزمایش ریخته شد. سپس لوله آزمایش در ویسکومتر قرار داده شد و سوزن ویسکومتر درون محلول پلیمری فرو برده شد.

جدول ۱- ترکیب و ویسکوزیته محلول‌های پلیمری

Table 1. Composition and viscosity of the polymeric solutions

Name of solution	Polymer (wt.%)	Solvent (wt.%)	Nanoparticles (wt.%)	Viscosity (cP)
S1	17	83	0	1391.04
S2	17	82.50	0.50	1431.50
S3	17	82	1	1706.26

جدول ۲- پارامترهای ساخت غشای الیاف میان تهی

Table 2. Parameters of hollow fiber membrane fabrication

Dope extrusion rate (ml/min)	5
Bore fluid rate (ml/min)	2.50
Bore fluid composition	20% water-80% NMP
Air gap distance (cm)	0.0
Spinneret o.d./i.d. (mm)	1/0.55
Coagulation temperature (°C)	25



آب مقطر قرار داده شدند تا مرطوب بمانند و برای آزمایش‌های بعدی استفاده شوند.

۲-۵- روش بررسی ساختار غشاهای الیاف میان‌تهی با لایه پلی‌آمیدی

به منظور بررسی ساختار غشاهای الیاف میان‌تهی با لایه پلی‌آمیدی، تصاویر سطح مقطع و لایه پلی‌آمیدی ساخته شده بر روی غشاها با استفاده از میکروسکوپ الکترونیکی روبشی^۱ TM3000 (HITACHI, Japan) تهیه شد. همچنین برای اثبات وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی، درصد اتمی عناصر موجود در همه غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده قبل از تشکیل لایه پلی‌آمیدی با استفاده از دستگاه آنالیز انرژی اشعه ایکس پراکنده^۲ (Oxford instruments Swift ED3000, USA Analytical Ltd.) با هم مقایسه شدند.

۲-۶- روش بررسی مشخصات و تعیین عملکرد غشاهای الیاف میان‌تهی

نسبت حجم حفرات غشا به حجم کل غشا تخلخل کلی غشا نامیده می‌شود. تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی قبل از تشکیل لایه پلی‌آمیدی با استفاده از معادله زیر محاسبه شد

$$\varepsilon = \frac{(w_1 - w_2) / \rho_w}{(w_1 - w_2) / \rho_w + w_2 / \rho_p} \quad (1)$$

که در آن

ε تخلخل کلی غشا، w_1 وزن غشای مرطوب، w_2 وزن غشای خشک، ρ_w دانسیته آب در دمای محیط و ρ_p چگالی پلیمر هستند. به منظور اندازه‌گیری وزن غشای مرطوب، قطرات آب روی سطح و درون حفره یک غشای الیاف میان‌تهی با جریان هوا حذف شد. سپس آن غشای الیاف میان‌تهی با استفاده از ترازوی دیجیتالی وزن شد. همان غشای الیاف میان‌تهی به مدت ۲ ساعت در یک کوره با دمای ۹۰ درجه سلسیوس خشک شد و دوباره وزن شد. زاویه تماس آب با سطح خارجی غشاهای الیاف میان‌تهی قبل و بعد از تشکیل لایه پلی‌آمیدی به وسیله زاویه تماس سنج نوری مدل

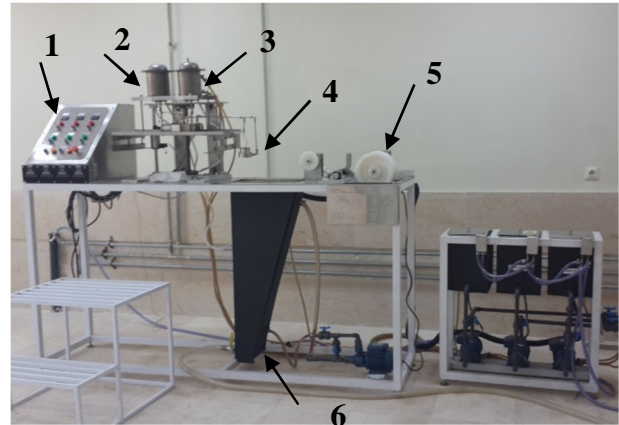


Fig. 1. Image of hollow fiber fabrication system (1. Electrical switchgear, 2. Bore fluid tank, 3. Polymer solution tank, 4. Spinneret, 5. Membrane collector, 6. Coagulation bath)

شکل ۱- تصویر سیستم ساخت غشای الیاف میان‌تهی

(۱- تابلو برق دستگاه، ۲- مخزن سیال حفره‌ساز، ۳- مخزن محلول پلیمری، ۴- رشته‌ساز، ۵- غلطک جمع‌آوری غشاها، ۶- مخزن انعقاد)

۲-۴- روش ساخت لایه پلی‌آمیدی بر روی سطح خارجی غشاهای الیاف میان‌تهی

پس از ساخت غشاهای الیاف میان‌تهی یک لایه نازک پلی‌آمیدی به روش پلیمریزاسیون سطحی بر روی سطح خارجی غشاها ساخته شد. ابتدا درون یک بشر ۲ گرم MPD در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس در بشر دیگری ۰/۱ گرم TMC در ۱۰۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان حل شد. دو سمت مجرای یک دسته از غشاهای الیاف میان‌تهی با چسپ پلیمر مسدود شد و غشاها به مدت ۲ دقیقه در بشر حاوی محلول MPD در آب مقطر غوطه‌ور شدند. پس از ۲ دقیقه قطرات محلول MPD در آب مقطر از بر روی سطح غشا با دمیدن جریان هوا پاک شدند. سپس غشاها به مدت ۱ دقیقه در بشر حاوی TMC در نرمال هگزان غوطه‌ور شدند. باقی‌مانده محلول TMC در نرمال هگزان نیز با جریان هوا از روی غشا پاک شد. غشاها با نرمال هگزان شستشو شدند تا مونومرهای واکنش‌نده از سطح غشاهای الیاف میان‌تهی حذف شوند. غشاها به مدت ۱ دقیقه در دمای محیط قرار داده شدند و پس از آن غشاها به مدت ۸ دقیقه در یک کوره با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا پلیمریزاسیون سطحی کامل شود. پس از تشکیل کامل لایه پلی‌آمیدی غشاهای الیاف میان‌تهی با لایه پلی‌آمیدی درون مخزن

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Energy Dispersive X-ray (EDX)



ساخته شدند و قابلیت هدایت^۱ آنها به وسیله هدایت سنج مدل (4520, Jenway) اندازه گیری شد. منحنی قابلیت هدایت محلول‌ها بر اساس غلظت نمک در محلول رسم شد و به عنوان منحنی کالیبراسیون استفاده شد. قابلیت هدایت محلول‌ها با استفاده از هدایت سنج اندازه گیری شد و با استفاده از یک منحنی کالیبراسیون به غلظت تبدیل شد. آزمایش به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد تا سیستم به حالت پایدار برسد سپس برای اندازه گیری غلظت نمک نمونه برداری شد.

برای اندازه گیری شار عبور آب از غشاهای الیاف میان تهی از معادله زیر استفاده شد (Emadzadeh et al., 2014)

$$J_v = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} = \frac{\Delta m / \rho}{A_m \cdot \Delta t} \quad (2)$$

که در آن

ΔV تغییر حجم محلول خوراک، ρ دانسیته محلول خوراک، A_m سطح مؤثر غشا، Δm تغییر جرم محلول خوراک و Δt زمان آزمایش هستند.

شار برگشت نمک به منافذ غشاها^۲ (J_s) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد (Emadzadeh et al., 2014)

$$J_s = \frac{\Delta(C_t V_t)}{A_m \cdot \Delta t} \quad (3)$$

که در آن

Δt زمان انجام آزمایش، A_m سطح مؤثر غشا، C_t غلظت نمک در محلول خوراک و V_t حجم محلول خوراک است. شماتیک فرایند اسمز مستقیم در شکل ۲ و تصویر سیستم فرایند اسمز مستقیم در شکل ۳ نشان داده شده است.

۳- نتایج و بحث

تصاویر سطح مقطع غشاهای الیاف میان تهی و لایه پلی آمیدی تشکیل شده بر روی سطح خارجی غشاها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شدند که این تصاویر در شکل ۴ نشان داده شده است.

(OCA15plus, Germany, DATA Physics) اندازه گیری شد. در این آزمایش یک عدد از هر نوع غشای الیاف میان تهی ساخته شده در دستگاه قرار داده شد و با استفاده از سرنگ دستگاه یک قطره آب مقطر بر روی سطح غشا قرار داده شد و زاویه تماس آب با سطح غشا اندازه گیری شد. برای حداقل کردن خطای آزمایش، زاویه تماس ۱۰ نقطه مختلف از سطح غشا اندازه گیری شد و میانگین آنها به عنوان زاویه تماس غشا با آب گزارش شد.

شار عبور آب خالص از غشاهای ساخته شده اندازه گیری شد تا قابلیت عبور آب از غشاها بررسی شود. در این آزمایش ۱۰ غشای الیاف میان تهی با لایه پلی آمیدی در یک ماژول استوانه‌ای شکل از جنس فولاد ضد زنگ قرار داده شد. آب مقطر با استفاده از پمپ با فشار ۳ بار و در دمای محیط در پوسته ماژول فرستاده شد تا آب مقطر با سطح خارجی غشا در تماس باشد. آب مقطر از سطح خارجی غشا به درون منافذ غشا نفوذ کرده از غشا عبور کرده و درون حفره داخلی غشا جاری می شود و از سمت دیگر ماژول غشا خارج می شود. در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و با فواصل ۱۰ دقیقه شار آب مقطر خروجی از غشا اندازه گیری شده و نمودار شار آب بر حسب زمان ترسیم شد. از غشاهای الیاف میان تهی ساخته شده برای نمک زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم استفاده شد و شار عبور آب و شار برگشت نمک به منافذ غشاها اندازه گیری شده و مقایسه شدند.

یک دسته از غشاهای الیاف میان تهی شامل ۳۰ عدد غشا درون ماژول استوانه‌ای شکل قرار داده شد و دو طرف ماژول با چسب پلیمر آب بندی شد به طوری که حفره‌های درونی غشا مسدود نباشند. آب ۲ بار تقطیر به عنوان محلول خوراک و محلول نمک کلرید سدیم در آب مقطر به غلظت ۲ مولار به عنوان محلول کشنده استفاده شد. محلول خوراک با استفاده از یک پمپ با فشار ثابت ۱ بار و در دمای محیط حدود ۲۵ درجه سلسیوس، به داخل پوسته ماژول غشایی فرستاده شد به طوری که محلول خوراک با لایه پلی آمیدی سطح خارجی غشا در تماس بود. محلول کشنده نیز به وسیله یک پمپ دیگر در همان شرایط عملیاتی به درون حفره غشاها پمپ شد. تغییر وزن محلول خوراک به وسیله یک ترازوی دیجیتال که در زیر مخزن خوراک قرار داشت اندازه گیری شد. محلول‌های نمک کلرید سدیم در آب مقطر با غلظت‌های متفاوت

¹ Solution Conductivity

² Reverse Solute Flux



محلول افزایش می‌یابد. افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری باعث کاهش سرعت فرایند جدایش فازی شده بنابراین ضخامت ساختار اسفنجی شکل غشا بیشتر شده است. تصاویر لایه‌های پلی‌آمیدی تشکیل شده بر روی سطح خارجی غشاهای الیاف میان‌تهی در شکل ۴ تشکیل یک لایه یکپارچه و متراکم را بر روی سطح خارجی غشاهای الیاف میان‌تهی نشان می‌دهد. از این تصاویر مشاهده می‌شود که لایه‌های پلی‌آمیدی دارای ساختاری به صورت قله و دره است.

برای بررسی وجود نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار و سطح غشاها، آنالیز انرژی اشعه ایکس پراکنده غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده قبل از تشکیل لایه پلی‌آمیدی انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است.

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که در آنالیز انرژی اشعه ایکس غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم اتم تیتانیوم وجود ندارد. با افزودن ۰/۵ وزنی دی‌اکسید تیتانیوم به محلول پلیمری ۱/۰۷ درصد اتمی تیتانیوم در ساختار غشا مشاهده شد که با افزایش غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار غشا درصد اتمی تیتانیوم در ساختار غشا به ۱/۷۲ درصد افزایش یافت. این نتایج حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در سطح و ساختار غشای الیاف میان‌تهی را تأیید می‌کنند.

تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده قبل از تشکیل لایه پلی‌آمیدی و زاویه تماس سطح غشاهای الیاف میان‌تهی با آب قبل و بعد از تشکیل لایه پلی‌آمیدی اندازه‌گیری شد و نتایج آنها در جدول ۴ نشان داده شده است.

بر اساس نتایج جدول ۴ تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ۶۸/۶۱ درصد است. با افزودن نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی به ترتیب ۶۶/۵۳ درصد و ۶۳/۸۰ درصد اندازه‌گیری شد. تخلخل کل بالای غشاهای الیاف میان‌تهی به علت استفاده از غلظت کم پلیمر در محلول‌های پلیمری برای ساخت غشای الیاف میان‌تهی است. کاهش تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی با افزایش غلظت نانو ذرات را می‌توان به متراکم‌تر شدن ساختار غشا مرتبط دانست. همچنین زوایای تماس سطح غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده قبل و بعد از تشکیل لایه پلی‌آمیدی در جدول ۴ گزارش شده است. نتایج نشان داد که

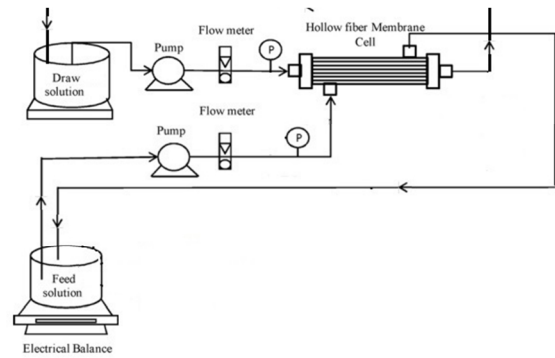


Fig. 2. Schematic of forward osmosis process with hollow fiber membrane module

شکل ۲- شماتیک فرایند اسمز مستقیم با ماژول غشایی الیاف میان‌تهی

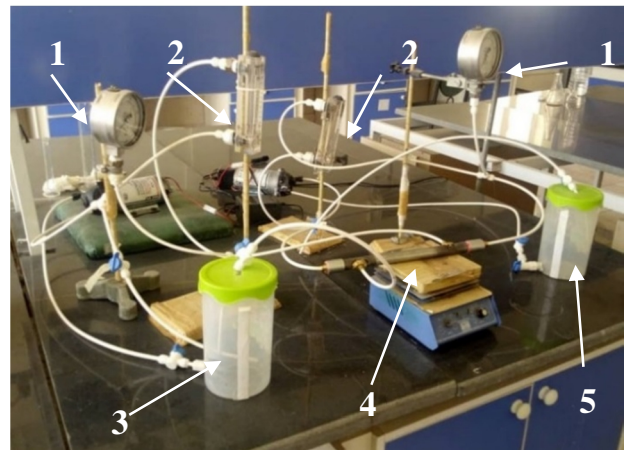


Fig. 3. Image of forward osmosis system (1 Pressure gage, 2. Flow meter, 3. Feed solution tank, 4, Membrane module, 5. Draw solution tank)

شکل ۳- تصویر سیستم فرایند اسمز مستقیم

(۱- فشارسنج، ۲- فلومتر، ۳- مخزن محلول خوراک، ۴- ماژول غشایی، ۵- مخزن محلول کشنده)

تصاویر سطح مقطع غشاهای الیاف میان‌تهی نشان می‌دهند که غشاهای الیاف میان‌تهی دارای یک ساختار اسفنجی شکل نزدیک سطح داخلی و یک ساختار انگشتی شکل در نزدیکی سطح خارجی غشاها هستند. با افزایش غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محلول پلیمری ضخامت لایه اسفنج مانند غشا بیشتر شده و غشا متراکم‌تر می‌شود. همچنین حفرات بزرگی که در ساختار غشا وجود دارند با افزایش غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم کوچکتر شدند. نتایج اندازه‌گیری ویسکوزیته در جدول ۱ نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به محلول پلیمری ویسکوزیته

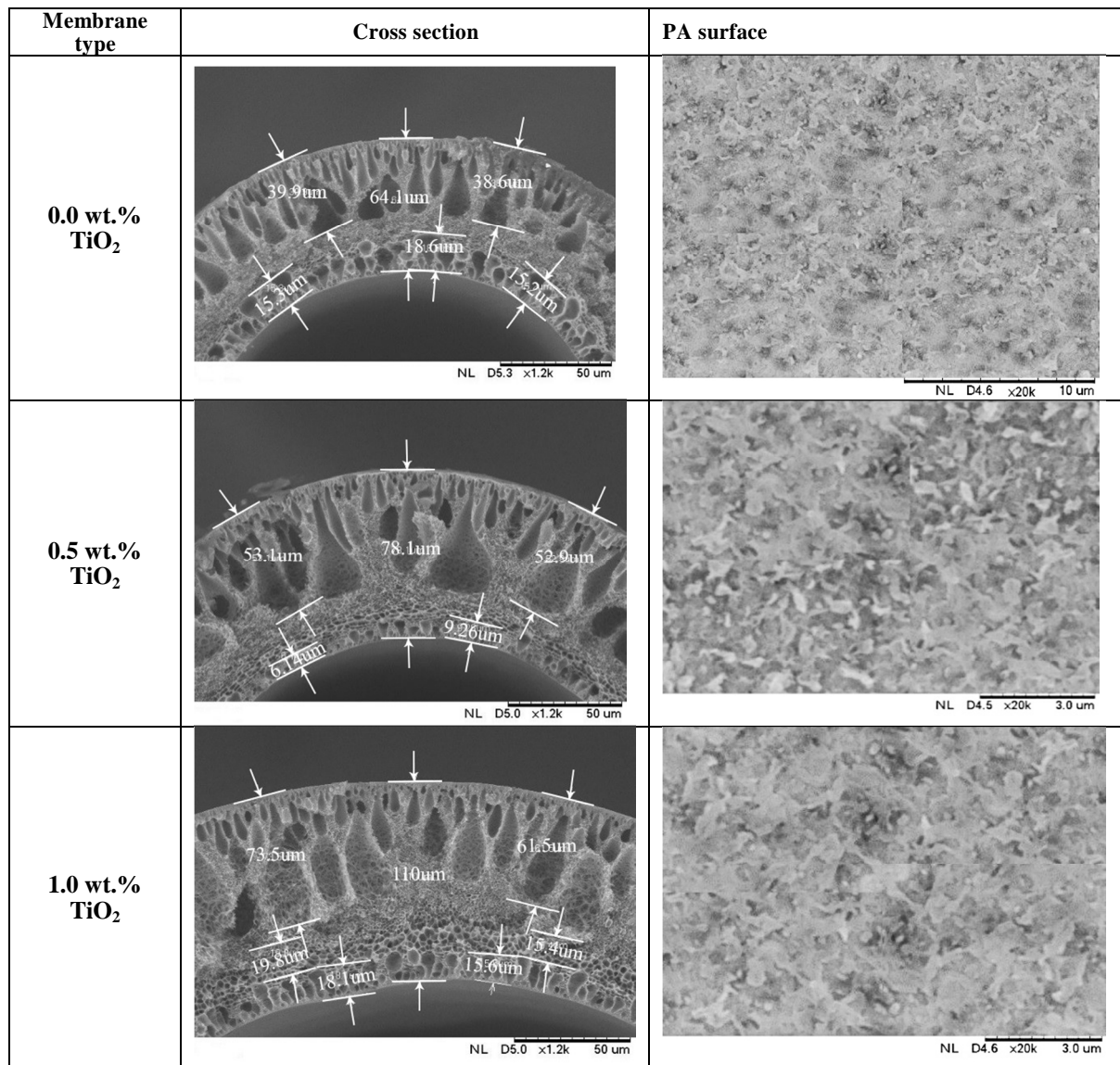


Fig. 4. Cross section and PA layer of hollow fiber membranes

شکل ۴- سطح مقطع و لایه پلی آمیدی غشاهای الیاف میان تهی

جدول ۳- نتایج آنالیز انرژی اشعه ایکس پراکنده

Table 3. Results of EDAX analysis

0.0 wt.% TiO ₂		0.50 wt.% TiO ₂		1.0 wt.% TiO ₂	
Element	Atom [at. %]	Element	Atom [at. %]	Element	Atom [at. %]
Carbon	80.31	Carbon	81.10	Carbon	80.60
Oxygen	15.02	Oxygen	13.50	Oxygen	13.63
Sulfur	4.67	Sulfur	4.33	Sulfur	4.05
		Titanium	1.07	Titanium	1.72
Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00



جدول ۴- تخلخل کل و زاویه تماس سطح غشاهای الیاف میان تهی با آب

Table 4. Overall porosity and water contact angle of hollow fibers surface

Membrane type	Water contact angle before PA layer formation (°)	Water contact angle after PA layer formation (°)	Overall porosity before PA layer formation (%)
0.0 wt.% TiO ₂	64.20	53.26	68.61
0.50 wt.% TiO ₂	59.45	44.61	66.53
1.0 wt.% TiO ₂	55.03	40.58	63.80

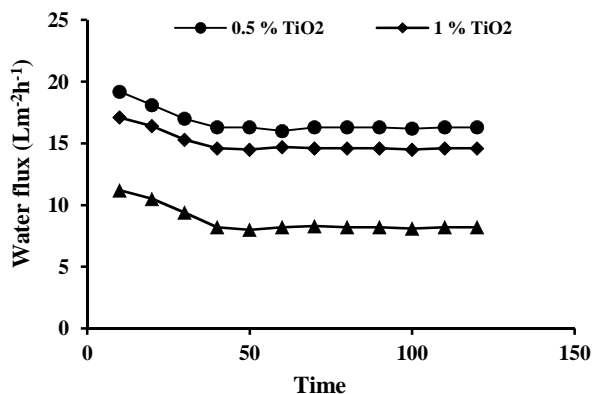


Fig. 5. Pure water flux of hollow fiber membranes with PA layer in pressure of 3 bar and ambient temperature

شکل ۵- شار عبور آب خالص از غشاهای الیاف میان تهی با لایه پلی آمیدی در فشار ۳ بار و دمای محیط

عبور آب از غشا کاهش یافت ولی همچنان از شار عبور آب از غشای ساخته شده بدون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بیشتر بود. نتایج اندازه گیری زاویه تماس سطح غشاها با آب نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در ساختار غشا، آبدوستی غشاهای الیاف میان تهی افزایش می یابد. بنابراین مولکول های آب راحت تر به درون منافذ غشا نفوذ کرده و از غشا عبور می کنند. به همین دلیل شار عبور آب افزایش یافته است. با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ۱ درصد وزنی آبدوستی سطح غشا بیشتر شده است ولی ساختار غشا متراکم تر شده است. بنابراین شار عبور آب نیز کاهش یافته است. همچنین نتایج شکل ۵ نشان می دهد که شار عبور آب همه غشای الیاف میان تهی ساخته شده در این پژوهش با گذشت زمان کاهش یافته و پس از حدود ۴۰ دقیقه ثابت شده است. همان طور که قبلاً توضیح داده شد آزمایش در فشار ۳ بار انجام شد بنابراین در طی آزمایش منافذ غشا تحت فشار ۳ بار قرار داشتند. این فشار موجب کوچک تر شدن اندازه منافذ غشاها شده و شار عبور آب از آنها کاهش یافته است.

زوایای تماس سطح غشاهای الیاف میان تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۶۴/۲۰، ۵۹/۴۵ و ۵۵/۰۳ درجه است. همان طور که مشاهده می شود زوایای تماس سطح غشاهای الیاف میان تهی با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم کاهش یافته است که به دلیل آبدوستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم است. نانوذرات آبدوست دی اکسید تیتانیوم در سطح و ساختار غشا باعث افزایش آبدوستی غشا شده و در نتیجه زاویه تماس سطح غشا با آب کاهش یافته است. با تشکیل لایه پلی آمیدی بر روی سطح غشاهای الیاف میان تهی زوایای تماس سطح غشاهای الیاف میان تهی با لایه پلی آمیدی ساخته شده بدون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۵۳/۲۶، ۴۴/۶۱ و ۴۰/۵۸ درجه اندازه گیری شد. همان طور که مشاهده می شود ایجاد لایه پلی آمیدی بر روی سطح غشاهای الیاف میان تهی باعث کاهش زاویه تماس سطح غشا با آب و در نتیجه افزایش آبدوستی غشا شده است که به دلیل آبدوستی لایه پلی آمیدی تشکیل شده بر روی سطح غشا است.

قابلیت عبور آب خالص از غشاهای الیاف میان تهی ساخته شده در این پژوهش بررسی شد. در این آزمایش از غشاهای الیاف میان تهی با لایه پلی آمیدی استفاده شد. آزمایش در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در فشار ۳ بار و دمای محیط انجام شد. نتایج این آزمایش در شکل ۵ ارائه شده است. از نتایج به دست آمده، مشاهده می شود که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ساختار غشا، شار عبور آب از غشا افزایش می یابد. با افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ۱ درصد وزنی شار



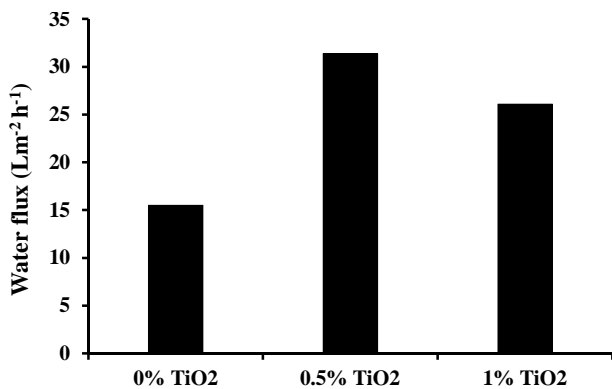


Fig. 6. Water flux of hollow fiber membranes in pressure of 1 bar and ambient temperature

شکل ۶- شار عبور آب از غشاهای الیاف میان تهی در فشار ۱ بار و دمای محیط

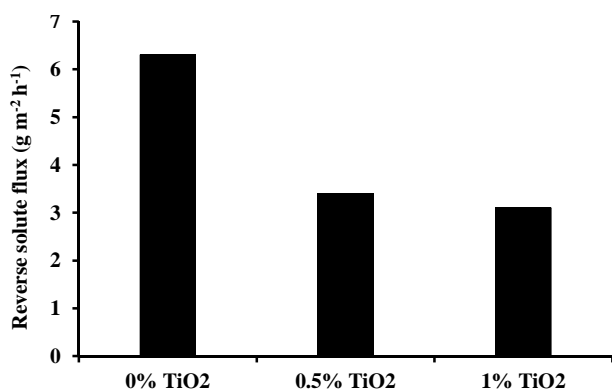


Fig. 7. Reverse solute flux of hollow fiber membranes in pressure of 1 bar and ambient temperature

شکل ۷- شار نفوذ معکوس نمک غشاهای الیاف میان تهی در فشار ۱ بار و دمای محیط

غلظت‌های مختلف در ساخت زیرلایه غشای صفحه‌ای پلی سولفون استفاده کردند و مشاهده کردند که غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات بهترین عملکرد را در فرایند اسمز مستقیم دارد که نتیجه به دست آمده در این پژوهش را تأیید می‌کند. آنها غلظت ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته و با استفاده از غشای ساخته شده با این غلظت از نانوذرات در فرایند اسمز مستقیم شار عبور آب $29/7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ را به دست آوردند (Emadzadeh et al., 2014). همان‌طور که مشاهده می‌شود شار آب به دست آمده در این پژوهش و با استفاده از غلظت مشابه از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار غشای الیاف میان تهی از شار آب به دست آمده توسط عمادزاده و همکاران

پس از حدود ۴۰ دقیقه از شروع فرایند اندازه منافذ ثابت شده، بنابراین شار عبور آب نیز ثابت شده است. پس از ۴۰ دقیقه از شروع فرایند شار عبور آب از غشای الیاف میان تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، غشای الیاف میان تهی ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و غشای الیاف میان تهی ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب $8/2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ و $14/6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ و $16/3$ به دست آمد.

عملکرد غشاهای الیاف میان تهی با لایه پلی آمیدی برای نمک‌زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم بررسی شد. در آزمایش اسمز مستقیم شار عبور آب از غشاهای الیاف میان تهی و شار برگشت نمک به منافذ غشاهای الیاف میان تهی اندازه‌گیری شدند که نتایج حاصل به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ گزارش شدند. نتایج شکل ۶ نشان می‌دهند که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار غشاهای الیاف میان تهی شار عبور آب به طور قابل توجهی افزایش یافته است. سپس با افزایش غلظت نانوذرات به ۱ درصد وزنی شار عبور آب از غشا کاهش یافته است. همان‌طور که قبلاً مشاهده شد اضافه کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار غشاهای الیاف میان تهی باعث افزایش آبدوستی غشا شده است. بنابراین شار عبور آب از غشای ساخته شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از غشای ساخته شده بدون نانوذرات بیشتر شده است. همچنین افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار غشا باعث تشکیل ساختار اسفنجی شکل و متراکم در غشا شده است که کاهش شار عبور آب بعد از افزودن ۱ درصد وزنی نانوذرات به غشا را توجیه می‌کند.

بر اساس نتایج شکل ۶ شار عبور آب غشای الیاف میان تهی ساخته شده بدون استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم $15/5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ است که با اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات به ساختار غشا، شار عبور آب با حدود ۱۰۳ درصد افزایش به $31/4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ رسیده است. با افزایش غلظت نانوذرات به ۱ درصد وزنی شار عبور آب نسبت به غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی حدود ۲۰ درصد کاهش یافته و به $26/1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ رسیده است. ولی همچنان نسبت به شار عبور آب از غشای ساخته شده بدون نانوذرات حدود ۶۸ درصد بیشتر است. عمادزاده و همکاران از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با

شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می باشد که به دلیل ساختار اسفنجی و متراکم آن است. اگرچه شار نفوذ معکوس نمک غشای ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات از شار نفوذ معکوس نمک غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی کمتر است ولی مقایسه شار عبور آب از این دو غشا نشان می دهد که غلظت ۰/۵ درصد وزنی یک غلظت بهینه برای ساخت غشای الیاف میان تهی در این پژوهش است. بنابراین به طور کلی از نتایج به دست آمده می توان نتیجه گرفت که غشای الیاف میان تهی ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم دارای یک ساختار بهینه برای استفاده در فرایند نمک زدایی از آب در فرایند اسمز مستقیم است. این نتیجه در پژوهش توسط عمادزاده و همکارانش که از پلیمر و نانوذرات مشابه این پژوهش برای ساخت غشای صفحه ای استفاده کردند نیز مشاهده شد. همچنین بر اساس نتایج پژوهش آنها و با استفاده از غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، شار نفوذ معکوس نمک $7/3 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ به دست آمد که از شار نفوذ معکوس نمک به دست آمده در این پژوهش به مقدار قابل توجهی بیشتر است (Emadzadeh et al., 2014).

نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج به دست آمده توسط پژوهشگران دیگر مقایسه شد که این مقایسه در جدول ۵ نشان داده شده است. از مقایسه مقدار گزارش شده برای شار عبور آب و شار نفوذ معکوس نمک مشاهده می شود که شار عبور آب غشای

بیشتر است. شار معکوس نمک غشاها ی الیاف میان تهی، یک پارامتر مؤثر بر عملکرد فرایند اسمز مستقیم است. در فرایند اسمز مستقیم آب به دلیل اختلاف غلظت محلول های کشنده و خوراک از سمت محلول خوراک که غلظت آب در آن بیشتر است به سمت محلول کشنده که غلظت نمک در آن بیشتر است نفوذ می کند و محلول کشنده را رقیق می کند. همچنین نمک موجود در محلول کشنده به دلیل غلظت بیشتر آن نسبت به محلول خوراک به طرف محلول خوراک حرکت می کند که به این پدیده نفوذ معکوس نمک به منافذ غشا گفته می شود. این پدیده مطلوب فرایند اسمز مستقیم نیست زیرا نفوذ معکوس نمک موجب پلاریزاسیون غلظتی می شود و پلاریزاسیون غلظتی باعث کاهش عملکرد غشا برای نمک زدایی از آب می شود. شار نفوذ معکوس نمک به منافذ غشاها ی الیاف میان تهی با لایه پلی آمیدی ساخته شده اندازه گیری شد که نتایج آن در شکل ۷ گزارش شده است.

همان طور که مشاهده می شود شار نفوذ معکوس نمک غشای الیاف میان تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی اکسید تیتانیوم $6/3 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ است که با اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به مقدار $3/7 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ کاهش یافته است. با افزودن ۱ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم شار نفوذ معکوس نمک غشای الیاف میان تهی به مقدار $3/1 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ کاهش یافته است. همان طور که مشاهده می شود کمترین مقدار شار نفوذ معکوس نمک غشاها ی الیاف میان تهی مربوط به غشای ساخته

جدول ۵- مقایسه نتایج فرایند اسمز مستقیم این پژوهش با نتایج منتشر شده

Table 5. Comparison of forward osmosis results of this study with literatures

Type of membrane	Feed solution	Draw solution	Water flux ($\text{Lm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Reverse solute flux ($\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Reference
Hollow fiber polysulfone membrane fabricated with 0.50 wt.% TiO_2	Distilled water	Aqueous NaCl solution (2 M)	31.40	3.40	This study
Flat sheet polysulfone membrane fabricated with 0.50 wt.% TiO_2	Aqueous NaCl solution (10 mM)	Aqueous NaCl solution (2 M)	29.70	7.30	(Emadzadeh et al., 2014)
Hollow fiber polyethersulfone membrane	Distilled water	Aqueous NaCl solution (0.5 M)	12.90	5.03	(Wang et al., 2010)
Flat sheet Polyethersulfone-sulfonated polysulfone	Distilled water	Aqueous NaCl solution (2 M)	26	8.30	(Wang et al., 2012)
Hollow fiber polybenzimidazole (PBI) membrane	Distilled water	Aqueous NaCl solution (2 M)	3.84	-----	(Wang et al., 2007)
Hollow fiber polybenzimidazole (PBI) membrane	Distilled water	Aqueous NaCl solution (2 M)	9.02	-----	(Wang et al., 2007)



تیتانیوم و ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب ۵۳/۲۶، ۴۴/۶۱ و ۴۰/۵۸ درجه اندازه‌گیری شد.

۵- شار عبور آب همه غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده در این پژوهش با گذشت زمان کاهش یافت و پس از حدود ۴۰ دقیقه ثابت شد. پس از ۴۰ دقیقه از شروع فرایند شار عبور آب از غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب $8/2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ و $14/6 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ و $16/3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ به دست آمد.

۶- نتایج فرایند اسمز مستقیم نشان دادند که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ساختار غشاهای الیاف میان‌تهی شار عبور آب به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. سپس با افزایش غلظت نانوذرات به ۱ درصد وزنی شار عبور آب از غشای کاهش یافته است. شار عبور آب غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم $15/5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ است که با اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات به ساختار غشا، شار عبور آب با حدود ۱۰۳ درصد افزایش به $31/4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ رسید. با افزایش غلظت نانوذرات به ۱ درصد وزنی شار عبور آب نسبت به غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی حدود ۲۰ درصد کاهش یافته و به $26/1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ رسید. ولی همچنان نسبت به شار عبور آب از غشای ساخته شده بدون نانوذرات حدود ۶۸ درصد بیشتر است.

۷- شار نفوذ معکوس نمک غشای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم $6/3 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ بود که با اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار $3/7 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ کاهش یافت. با افزودن ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم شار نفوذ معکوس نمک غشای الیاف میان‌تهی به مقدار $3/1 \text{ g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ کاهش یافت.

۵- قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های همه‌جانبه مرکز تحقیقات و فناوری غشا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران قدردانی می‌کنند. این پژوهش مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با کد ۱۴۹۴۰۲۷۵۹۷۲۰۰۳ است.

ساخته شده در این پژوهش (غشای ماتریس ترکیبی الیاف میان‌تهی با لایه پلی‌آمیدی ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم) از سایر مقدار گزارش شده بیشتر است. بیشتر بودن شار عبور آب از این غشا به معنی تولید آب شیرین بیشتر است. همچنین شار نفوذ معکوس نمک این غشا نیز از مقدار گزارش شده برای سایر غشاها کمتر است که نشان دهنده بهتر بودن قابلیت جداسازی این غشا است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که غشای ماتریس ترکیبی الیاف میان‌تهی با لایه پلی‌آمیدی ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم دارای ساختار و مشخصاتی مناسب برای استفاده در فرایند نمک‌زدایی از آب به روش اسمز مستقیم است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- تصاویر سطح مقطع غشاهای الیاف میان‌تهی نشان دادند که غشاهای الیاف میان‌تهی دارای یک ساختار اسفنجی شکل نزدیک سطح داخلی و یک ساختار انگشتی شکل در نزدیکی سطح خارجی غشاها هستند. با افزایش غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محلول پلیمری ضخامت لایه اسفنج مانند غشا بیشتر شده و غشا متراکم‌تر شد.

۲- نتایج آنالیز انرژی اشعه ایکس پراکنده وجود نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساختار و سطح غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده با ۰/۵ و ۱ درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم را تأیید کرد.

۳- تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم $68/61$ درصد بود که با افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار ۰/۵ و ۱ درصد وزنی، تخلخل کلی غشاهای الیاف میان‌تهی به ترتیب به مقدار $66/53$ درصد و $63/80$ درصد کاهش یافت.

۴- زوایای تماس سطح غشاهای الیاف میان‌تهی ساخته شده بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و ساخته شده با ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب $64/20$ ، $59/45$ و $55/03$ درجه اندازه‌گیری شد. با تشکیل لایه پلی‌آمیدی بر روی سطح غشاهای الیاف میان‌تهی زوایای تماس سطح غشاهای الیاف میان‌تهی با لایه پلی‌آمیدی ساخته شده بدون نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید



References

- Altaee, A., Braytee, A., Millar, G. J. & Naji, O. 2019. Energy efficiency of hollow fibre membrane module in the forward osmosis seawater desalination process. *Journal of Membrane Science*, 587, 117165.
- Cath, T. Y., Childress, A. E. & Elimelech, M. 2006. Forward osmosis: principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science*, 281, 70-87.
- Cornelissen, E. R., Harmsen, D., De Korte, K. F., Ruiken, C. J., Qin, J.-J., Oo, H., et al. 2008. Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge. *Journal of Membrane Science*, 319, 158-168.
- Emadzadeh, D., Ghanbari, M., Lau, W. J., Rahbari-Sisakht, M., Matsuura, T., Ismail, A. F., et al. 2016. Solvothermal synthesis of nanoporous TiO₂: the impact on thin-film composite membranes for engineered osmosis application. *Nanotechnology*, 27(34), 345702.
- Emadzadeh, D., Lau, W. J., Matsuura, T., Rahbari-Sisakht, M. & Ismail, A. F. 2014. A novel thin film composite forward osmosis membrane prepared from PSf-TiO₂ nanocomposite substrate for water desalination. *Chemical Engineering Journal*, 237, 70-80.
- Emadzadeh, D., Lau, W. J., Rahbari-Sisakht, M., Ilbeygi, H., Rana, D., Matsuura, T., et al. 2015. Synthesis, modification and optimization of titanate nanotubes-polyamide thin film nanocomposite (TFN) membrane for forward osmosis (FO) application. *Chemical Engineering Journal*, 281, 243-251.
- Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W. J., Matsuura, T., Davoody, M. & Ismail, A. F. 2015. Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for fabrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application. *Desalination*, 371, 104-114.
- Khan, I. U., Othman, M. H. D., Jilani, A., Ismail, A. F., Hashim, H., Jaafar, J., et al. 2020. ZIF-8 based polysulfone hollow fiber membranes for natural gas purification. *Polymer Testing*, 84, 106415.
- Li, Z., Jiang, L. & Tang, C. 2020. Investigation on removing recalcitrant toxic organic pollutants in coking wastewater by forward osmosis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 122-135.
- Long, R., Lai, X., Liu, Z. & Liu, W. 2018. A continuous concentration gradient flow electrical energy storage system based on reverse osmosis and pressure retarded osmosis. *Energy*, 152, 896-905.
- Lotfi, F., Phuntsho, S., Majeed, T., Kim, K., Han, D. S., Abdel-Wahab, A., et al. 2015. Thin film composite hollow fibre forward osmosis membrane module for the desalination of brackish groundwater for fertigation. *Desalination*, 364, 108-118.
- Mccutcheon, J. R. & Elimelech, M. 2006. Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis. *Journal of Membrane Science*, 284(1-2), 237-247.
- Mccutcheon, J. R. & Elimelech, M. 2007. Modeling water flux in forward osmosis: implications for improved membrane design. *AIChE Journal*, 53(7), 1736-1744.
- Mccutcheon, J. R., McGinnis, R. L. & Elimelech, M. 2006. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance. *Journal of Membrane Science*, 278(1-2), 114-123.
- Mulder, M. 2003. *Basic principles of membrane technology*, Dordrecht, Kluwer Academic Pub., Enschede, The Netherlands.



- Rezaei, M., Ismail, A. F., Bakeri, G., Hashemifard, S. A. & Matsuura, T. 2015. Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contactor for CO₂ absorption. *Chemical Engineering Journal*, 260, 875-885.
- Tang, C. Y., Kwon, Y. N. & Leckie, J. O. 2007. Probing the nano- and micro-scales of reverse osmosis membranes-a comprehensive characterization of physiochemical properties of uncoated and coated membranes by XPS, TEM, ATR-FTIR, and streaming potential measurements. *Journal of Membrane Science*, 287(1), 146-156.
- Tang, C. Y., She, Q., Lay, W. C. L., Wang, R. & Fane, A. G. 2010. Coupled effects of internal concentration polarization and fouling on flux behavior of forward osmosis membranes during humic acid filtration. *Journal of Membrane Science*, 354(1-2), 123-133.
- Wang, K. Y., Chung, T. S. & Amy, G. 2012. Developing thin-film-composite forward osmosis membranes on the PES/SPSf substrate through interfacial polymerization. *AIChE Journal*, 58(3), 770-781.
- Wang, K. Y., Chung, T. S. & Qin, J. J. 2007. Polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes applied in forward osmosis process. *Journal of Membrane Science*, 300(1-2), 6-12.
- Wang, Q., Zhou, Z., Li, J., Tang, Q. & Hu, Y. 2019. Investigation of the reduced specific energy consumption of the RO-PRO hybrid system based on temperature-enhanced pressure retarded osmosis. *Journal of Membrane Science*, 581, 439-452.
- Wang, R., Shi, L., Tang, C. Y., Chou, S., Qiu, C. & Fane, A. G. 2010. Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 355(1-2), 158-167.
- Xu, Y., Peng, X., Tang, C. Y., Fu, Q. S. & Nie, S. 2010. Effect of draw solution concentration and operating conditions on forward osmosis and pressure retarded osmosis performance in a spiral wound module. *Journal of Membrane Science*, 348(1-2), 298-309.
- Yang, S., Gao, B., Jang, A., Shon, H. K. & Yue, Q. 2019. Municipal wastewater treatment by forward osmosis using seawater concentrate as draw solution. *Chemosphere*, 237, 124485.
- Zhang, S., Liu, P., Chen, Y., Jin, J., Hu, L. & Jian, X. 2017. Preparation of thermally stable composite forward osmosis hollow fiber membranes based on copoly (phthalazinone biphenyl ether sulfone) substrates. *Chemical Engineering Science*, 166, 91-100.

