

Optimization of Operating Conditions to Reduce the Effect of Concentration Polarization on the Performance of Direct Osmosis Process

L. Karimi¹, D. Emadzadeh¹

1. MSc Student, Faculty of Chemical Engineering, Gachsaran Branch,
Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
2. Assist. Prof. Faculty of Chemical Engineering, Gachsaran Branch,
Islamic Azad University, Gachsaran, Iran
(Corresponding Author) d.emadzadeh@gmail.com

(Received Oct. 28, 2017 Accepted Feb. 8, 2018)

To cite this article :

Karimi, L., Emadzadeh, D., 2019, "Optimization of operating conditions to reduce the effect of concentration polarization on the performance of direct osmosis process." Journal of Water and Wastewater, 30(2), 36-47.
Doi: 10.22093/wwj.2018.102582.2521. (In Persian)

Abstract

The need for freshwater is rising rapidly, and fresh water resources cannot meet all human needs. People's access to freshwater is now diminishing with the increasing population and expansion of cities. Accordingly, the desalination of sea water has become increasingly important and selection and development of more efficient and cost-effective desalting process is a necessity. The present study was designed to optimize the operating conditions to reduce the effect of external concentration polarization on the performance of direct osmotic process. Due to the number and variety of parameters affecting the amount of water flowing through direct membranes and also with the aim of reducing the number of experiments and costs, the Taguchi experimental design method was used. The structure of membranes was investigated using scanning electron microscopy (SEM). The best performance of direct membrane was observed in membrane No. 1 with test conditions, concentration of molar salt solution, pressure head of 2 psi and pH = 9. In this condition, the flow rate of the flow through the direct osmosis membrane was 36.42 L/m²h. The highest flux of salt passing through direct membranes was 26.11 g/m²h in test conditions and with the concentration of molar salt solution, the pressure head of 2 psi and pH = 9. By optimizing the operation conditions, 55.51 percent increase in the water flux was observed.

Keywords: Concentration Polarization, Membrane, Direct Osmosis Membrane, Desalination, Flowing Water Flux.



بهینه‌سازی شرایط عملیاتی جهت کاهش تأثیر پلاریزاسیون غلظت بر عملکرد فرایند اسمز مستقیم

لیلا کریمی^۱، داریوش عمامزاده^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) d.emadzadeh@gmail.com

(دریافت ۹۷/۸/۶ پذیرش ۹۷/۱۱/۱۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام نظرمایید:
کریمی، ل، عمامزاده، د، ۱۳۹۸، "بهینه‌سازی شرایط عملیاتی جهت کاهش تأثیر پلاریزاسیون غلظت بر عملکرد فرایند اسمز مستقیم"
Doi: 10.22093/wwj.2018.102582.2521 مجله آب و فاضلاب، (۲۰)، ۴۶-۴۷

چکیده

با افزایش جمعیت و گسترش شهرها، دسترسی به آب شیرین کمتر شده است و منابع آب شیرین نمی‌توانند تمامی نیازهای بشر را تأمین کنند. با توجه به رشد جمعیت جهان و محدودیت ذخائر آب شیرین، نمکزدایی از آب دریا، اهمیت روز افزونی پیدا کرده است. در واقع انتخاب و توسعه یک فرایند نمکزدایی کارآمدتر و کم هزینه‌تر از روش‌های موجود، نیاز ضروری است. در پژوهش حاضر بهینه‌سازی شرایط عملیاتی جهت کاهش تأثیر پلاریزاسیون غلظت خارجی بر عملکرد فرایند اسمز مستقیم به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به تعداد و تنوع پارامترهای تأثیرگذار بر میزان شار آب عبوری از غشاها اسمز مستقیم و همچنین با هدف کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. ساختار غشاها با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترونی قرآنی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. بهترین عملکرد غشای اسمز مستقیم مربوط به غشای شماره ۱ بود که در آن غلظت محلول نمک ۱ مولار، اختلاف فشار ۲ psi و pH برابر ۹ بود. در شرایط ذکر شده میزان شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم برابر با $42/36 \text{ L/m}^2$ بود. همچنین بیشترین مقدار شار نمک عبوری از غشاها اسمز مستقیم معادل $11/16 \text{ gr/m}^2 \cdot \text{hr}$ مربوط به غلظت محلول نمک ۱ مولار، اختلاف فشار ۲ psi و pH برابر ۹ مقدار بود. نتایج نشان داد که با انجام بهینه‌سازی شرایط عملیاتی، شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم $55/51$ درصد نسبت به حالت بدون بهینه‌سازی، افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پلاریزاسیون غلظت، غشا، اسمز مستقیم، نمکزدایی، شار آب عبوری

- ۱- مقدمه

عکس روندی است که در شیوه اسمز معکوس اتفاق می‌افتد و در آن آب از محلول با غلظت بیشتر به سمت محلول با غلظت کمتر به حرکت در می‌آید. میزان مصرف انرژی در روش اسمز مستقیم بسیار کمتر از روش اسمز معکوس است (Jiao et al., 2004). استفاده از فناوری اسمز مستقیم مصرف انرژی را در مقایسه با

اسمز مستقیم یک روند اسمزی مشابه با اسمز معکوس است و در آن از نیمه تراواها برای جدا کردن ناخالصی‌ها از آب استفاده می‌شود. نیرویی که باعث جدا کردن ناخالصی‌ها می‌شود فشار اسمزی است که در جریان روند انجام آن، آب از محلول با غلظت کمتر به سمت محلول با غلظت بیشتر حرکت می‌کند. این روند



الف) فشار اسمزی محلول در فصل مشترک خوراک و غشا نسبت به فشار اسمزی در توده خوراک زیادتر می‌شود.

(ب) اگر غلظت ماده حل شده در لایه مرزی، از حد حلالیت بیشتر شود، امکان ایجاد رسوب و تمثیل شدن روی سطح غشاء وجود دارد. در نتیجه میزان رسوب نمک‌های کم محلول و ترکیبات آلتی با وزن مولکولی بالا (پروتئین‌ها و پلیمرها) بر روی سطح غشا افزایش و بازده کاهش می‌یابد.

پدیده پلاریزاسیون غلظتی را نمی‌توان به طور کامل حذف نمود. اما برای به حداقل رساندن این پدیده می‌توان موارد زیر را انجام داد:

- ابتدا توده محلول خوراک با سرععتی مناسب که اغتشاش^۱ را افزایش دهد از سطح غشاء عبور داده شود. این عمل باعث ایجاد تلاطم شدید در لایه مرزی و بالا رفتن ضریب انتقال جرم در این لایه و کاهش ضخامت لایه مرزی و در نهایت تسريع انتقال جرم می‌شود.

- از اثرات اولیه کانال‌های باریک در رژیم جریان آرام^۲ استفاده شود.

- از تیغه‌هایی که در کانال‌های باریک جریان مغشوش را توسعه می‌دهند، استفاده شود.

در پژوهشی در سال ۲۰۱۳، بررسی اثر محلول کشنده بر نمک‌زدایی آب دریا با استفاده از پدیده اسمز مستقیم مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه دستگاه اسمز مستقیم برای بررسی اثر نوع محلول جاذب و پارامترهای عملیاتی نظریه جریان و دما طراحی و ساخته شده است. نتایج حاصل از آزمایش‌ها به صورت نمودار میزان تراویش و میزان شار آب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی‌ها مؤید آن است که افزایش دبی جریان، سبب ایجاد اغتشاش بیشتر و به دنبال آن کاهش میزان پدیده پلاریزاسیون غلظتی و رسوب‌گذاری و در نتیجه افزایش میزان شار آب می‌شود. همچنین افزایش دما به علت تسهیل در نفوذ املال در لایه پشتیان غشا سبب افزایش میزان شار آب می‌شود. با به کارگیری محلول خوراک شور نسبت به محلول خوراک آب مقطر به دلیل کاهش فشار اسمزی و تشديد پلاریزاسیون غلظتی داخلی میزان شار آب کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد که محلول

اسمز معکوس ۳۰ تا ۴۰ درصد کاهش می‌دهد. در فناوری نمک‌زدایی از آب شور با استفاده از اسمز مستقیم مواد شور موجود در آب با استفاده از محلول کشنده جدا می‌شود و آب شیرین به دست می‌آید. دستگاه‌های نمک‌زدایی از آب با روش اسمز معکوس براساس ایجاد فشار از طریق پمپ اقدام به نمک‌زدایی می‌کنند، اما در فناوری اسمز مستقیم، محلول کشنده این فرایند را انجام می‌دهد. بنابراین میزان انرژی مصرفی در این روش نسبت به روش‌های معمول بسیار پایین است. این فناوری در صنایع نظامی، فضانوردی، غذایی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Holloway et al., 2005).

مهم‌ترین فایده استفاده از اسمز مستقیم، عملکرد آن تحت فشار هیدرولیکی کم است. سیستم اسمز مستقیم راندمان بالایی در حذف آلاینده‌ها دارد و رسوب و گرفتگی غشا نسبت به فرایندهای غشایی تحت نیروی محرک فشاری کمتر ایجاد می‌شود (Holloway al., 2005).

با توجه به اینکه تنها فشار ناشی از مقاومت جریان در مدول غشایی است، تجهیزات بکار رفته بسیار ساده و نگهداری غشا با مشکلات کمتری همراه است.

فشار اسمزی فشاری است که اگر در محلول‌های غلیظ شده اعمال شود، از انتقال آب از میان غشا ممانعت می‌کند. محلول غلیظ شده در سمت تراویشی غشا عامل نیروی محرک در فرایند اسمز مستقیم است. فشار عامل اسمزی باید از فشار اسمزی محلول خوراک بیشتر باشد (Loeb, 2010).

پلاریزاسیون غلظتی عبارت است از افزایش غلظت ماده حل شده در پشت غشا به علت دفع ماده حل شده توسط غشا و تجمع آن در نزدیکی سطح غشا. این اثر از جهات مختلف می‌تواند بر انتقال مواد از درون غشا تأثیر بگذارد (Bian et al. 2000). به عبارت دیگر وقتی ماده حل شده نتواند از غشا عبور کند، غلظت آن در نزدیکی غشا افزایش یافته و از مقدار غلظت در توده محلول خوراک بیشتر می‌شود. در نتیجه یک لایه مرزی غلظتی در مجاورت سطح غشاء تشکیل می‌شود که سبب نفوذ ماده حل شده از قسمت غشا به سوی توده خوراک (نفوذ رو به عقب) می‌شود. به این پدیده پلاریزاسیون غلظتی می‌گویند که می‌توان آن را توسط تصوری فیلمی تفسیر کرد (Salter, 2005).

شرح زیر است

¹ Turbulancy
² Laminar



۲- مواد و روش‌ها

موارد به کار رفته در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش

Table 1. Chemicals used in this research

Material	Manufacturer
HCl	Merck
NaOH	Merck
NaCl	Merck
Distilled water	Iran
Polysulfone polymer	USA
MPD	Merck
TMC	Merck
Nc ₆ H ₁₄	Merck

اولین مرحله به منظور اجرای روش تاگوچی مشخص نمودن عوامل مستقل مؤثر بر متغیر هدف، که در اینجا شار آب عبوری از غشا است، مشخص کردن تعداد سطوح آزمایش می‌باشد. در این بررسی عوامل تأثیرگذار بر شار آب عبوری از غشا شامل غلظت و نوع ماده، اختلاف فشار، دبی و pH است.

هر یک از این عوامل به ازای سه سطح مختلف مورد آزمایش قرار گرفت. عوامل و سطوح آزمایش در جدول ۲ آورده شده‌اند.

جدول ۲- چهار عامل و سه سطح به ازای هر عامل

Table 2. 4 factors and 3 levels per agent

Factor	Level 1	Level 2	Level 3
Concentration and Type of matter (%)	0.045	0.09	0.18
Salt concentration (molar)	0.5	1	2
Pressure (bar)	2	3	5
pH	4	7	9

با وارد نمودن چهار عامل ذکر شده و هر کدام در سه سطح، به نرم افزار Minitab16 تعداد آزمایش‌های مورد نیاز و همچنین شرایط هر آزمایش به صورت جداگانه مشخص شد. تعداد آزمایش‌های مورد نیاز بر اساس روش تاگوچی ۹ آزمایش، به دست آمد. به منظور تسهیل در ارزیابی شرایط آزمایشگاهی در هر آزمایش در جدول ۳ این موارد آورده شده‌اند.

جادب CaCl_2 به عنلت راندمان اسمز بالا نسبت به محلول جاذب NaHCO_3 و KHCO_3 عملکرد بهتری داشته است (Nematzadeh, 2013).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۶ اثر پلاریزاسیون غلظتی در فرایند شیرین‌سازی آب به روش اسمز مستقیم مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که پلاریزاسیون غلظتی تأثیر مهمی بر کاهش شار آب عبوری از غشا دارد، به طوری که پلاریزاسیون غلظتی داخلی می‌تواند شار آب را تا حدود ۸۰ درصد شار آب عبوری اولیه کاهش دهد. راهکارهای مهم برای کاهش پلاریزاسیون غلظتی، تغییر ساختار غشا و بهینه‌سازی شرایط فرایندی و محلول کشند (Bahoush et al., 2016).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۵ نانوکامپوزیت‌های سوپر هیدروفیلک TiO_2/HNT به عنوان روشی تازه برای ساخت غشاها نانوکامپوزیتی فیلم نازک با عملکرد بالا به منظور کاربرد در اسمز مستقیم بررسی شده است. در پژوهش یاد شده، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده TiO_2/HNT از طریق روش سولوترمال یک مرحله‌ای به لایه سطحی بالای PA در غشاء TFC افزوده شد. نانوفیلرهای طول یک پلیمریزاسیون سطحی MPD و TMC درجا، افزوده شدند تا غشاها TFN را تولید کنند. غشاها TFN ساخته شده برای کاربردهای FO مورد آزمایش قرار گرفتند و نتایج پیش رو به دست آمد. در زمینه عملکرد، بیشینه شار آب عبوری از غشاء TFN0.1 با مقدار ۴۰.۸ $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ به دست آمد (Ghanbari et al., 2015).

در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۷ سنتز و مشخصه‌سازی غشاها کامپوزیتی نازک ساخته شده از بستر نانوکامپوزیت-PSF- TiO_2/GO برای کاربرد اسمز مستقیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد آبدوستی سطحی و زبری زیرلایه PSF پس از اضافه کردن نانومواد افزایش یافته است. علاوه بر این، شار آب عبوری از غشاء اسمز مستقیم با استفاده از غشاها TFC می‌تواند با استفاده از این بستر نانوکامپوزیت افزایش یابد. در مقایسه با غشاها TFC، غشاها ساخته شده کامپوزیتی دارای بیشترین شار آب عبوری است (Sirinupong et al., 2017).

در این پژوهش بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای کاهش تأثیر پلاریزاسیون غلظت بر عملکرد فرایند اسمز مستقیم مورد بررسی قرار گرفت.



جدول ۴- ترکیب نسبی مواد در در غشا

Table 4. Relative composition of materials in the membrane

Membrane	MPD (wt.%)	TMC (wt.%)
1	2	0.045
2	2	0.09
3	2	0.18

۲-۲- تعیین مشخصات غشاهای ساخته شده

پیش از استفاده از غشاهای ساخته شده در فرایند اسمز مستقیم برای نمک‌زدایی آب، مشخصات غشاهای ساخته شده از جمله ساختار سطحی و عرضی و جهت‌گیری مولکولی بررسی شدند. مورفولوژی غشا و نوع اتم‌های سطوح زیرلایه و لایه پوسته‌ای با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ نشر میدانی مدل Hitachi Shimadzu ژاپن ارزیابی شدند. منافذ بزرگ/کوچک، شکاف‌ها و برهم‌کنش‌های بین زیرلایه و لایه فیلم نازک در تصاویر SEM مشاهده می‌شوند.

همچنین مورفولوژی غشاهای نهایی توسط این روش تحلیلی قابل ارزیابی هستند. صفحات کوچک با ابعاد 5×5 سانتی‌متر فیلم زیرلایه تخت استخراج شدند. سپس نمونه‌ها درون نیتروژن مایع قرار گرفتند تا نمونه به حالت سکننده درآید. برای زدودن همه رطوبت احتمالی از منافذ غشا، بخش‌های بریده شده در طول مدت شب در یک ظرف آلومینیومی حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند. در مرحله بعد، سطح فیلم با استفاده از یک پوشش دهنده توسط طلا یا پلاتین پوشیده شد. فرایند پوشش در محیط خلاً صورت گرفت و به دنبال آن آزمایش‌های SEM انجام شدند.

طیف سنج ATR-FTIR^۲ مدل (UATR, Perkin-Elmer) (US) به منظور نظارت بر تغییرات گروه‌های عاملی و عناصر در غشا تخت استفاده شد. غشای پلی سولفون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد و سپس توسط FTIR مورد آزمایش قرار گرفت. پرتو IR روی پنج نقطه در سطح غشا متتمرکز شد. داده‌ها با فرکانس ۱۶ اسکن در ثانیه گردآوری شدند. داده‌های به دست آمده برای بررسی گروه‌های عاملی تشکیل شده در نمونه‌های مختلف غشا به کار رفتند.

جدول ۳- شرایط آزمایشگاهی در هر آزمایش

Table 3. Experimental conditions in each experiment

No. test	Concentration and type of matter (%)	Salt concentration (molar)	Pressure difference (bar)	pH
1	0.045	0.5	2	4
2	0.045	1	3	7
3	0.045	2	5	9
4	0.09	0.5	3	9
5	0.09	1	5	4
6	0.09	2	2	7
7	0.18	0.5	5	7
8	0.18	1	2	9
9	0.18	2	3	4

۱-۲- ساخت غشا

به منظور تشكیل لایه نازک پلی آمیدی روی سطح بالایی زیر لایه غشا پلی‌سولفون از روش پلیمریزاسیون سطحی استفاده شد (Ghanbari et al., 2015).

در این روش ۱۰۰ میلی لیتر محلول MPD در آب مقطر (درصد وزنی/حجمی) بر روی سطح بالایی زیر لایه غشا پلی‌سولفون ریخته شد و غشا به مدت ۲ دقیقه به صورت افقی نگه داشته شد تا محلول MPD در آب مقطر به درون منافذ غشا نفوذ کند. بعد از ۲ دقیقه محلول MPD در آب مقطر باقیمانده روی سطح غشا به درون سینک آزمایشگاه ریخته شد. جهت زدودن کامل قطرات محلول MPD در آب مقطر باقیمانده بر روی سطح غشا از یک غلتک پلاستیکی استفاده شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول TMC در نرمال هگزان (۰/۰۹۰، ۰/۰۹۵ و ۰/۱۸) درصد وزنی/حجمی) به مدت زمان ۱ دقیقه بر روی سطح غشا ریخته شد و بعد از این مدت زمان، باقیمانده محلول TMC در نرمال هگزان از روی غشا پاک شد.

برای زدودن شدن مونومرهای واکنش نداده از روی سطح غشا، سطح غشا با نرمال هگزان شسته شد و سپس غشا به مدت ۱ دقیقه در دمای محیط قرار داده شد.

در نهایت غشا به مدت ۸ دقیقه در کوره با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا فرایند پلیمریزاسیون سطحی به طور کامل انجام شود. غشاهای ساخته شده برای استفاده در آزمایش‌ها بعدی در آب مقطر نگهداری شدند. ترکیب نسبی مواد در غشا در جدول ۴ آورده شده است.

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)² Fourier transmission infrared spectroscopy

از معادلات ۱ و ۲ برای به دست آوردن شار آب و شار نمک در سیستم اسمز مستقیم استفاده می شود (Benko & Drewes 2008).

$$J_v = \frac{\Delta V}{A_m \cdot \Delta t} = \frac{\rho}{A_m \cdot \Delta t} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{\Delta(C_t \cdot V_t)}{A_m \cdot \Delta t} \quad (2)$$

که در معادلات بالا

A_m مساحت مؤثر غشا، ΔV حجم آب نفوذ کرده در غشا، Δt زمان، Δm تغییرات جرم خوراک، ρ چگالی آب، C_t غلظت نمک و V_t حجم خوراک است.

۳- نتایج و بحث

ساختار غشاهای ساخته شده (شماره ۱، ۲ و ۳) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. مورفولوژی غشاهای از طریق SEM مورد مطالعه قرار گرفتند. تصاویر SEM ساختار مقطع عرضی و سطح غشاهای ساخته شده در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ نشان می دهد که با افزایش غلظت TMC محلول پلیمری در زیر لایه، حفره های درشت به ساختار اسفنجی تبدیل می شود. این پدیده موجب کم شدن تعداد حفره های درشت می شود. افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری موجب کاهش سرعت جدایش فازی شده و در نتیجه ساختار اسفنج مانند تشکیل می شود.

شکل ۳ نشان دهنده طیف مربوط به تجزیه ATR-FTIR است. همان گونه که دیده می شود طیف دارای پیک های شاخص مربوط به TMC است. ساختار غشاهای نسبت به مرجع با در نظر گرفتن پیک های شاخص بین زاویه ۲۶ تا ۲۹ درجه محاسبه شدند. ولی غشاهای در زاویه بین ۲۶ تا ۲۹ درجه محاسبه شده است. مقایسه داده های پراش سنجی اشعه ایکس نمونه غشاهای ساخته شده، حضور TMC را در ساختار آن نشان می دهد.

شکل ۴ تغییرات شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم بر حسب زمان های متفاوت را نشان می دهد. آزمایش ها با توجه به جدول ۳ و شرایط آزمایش ۱، ۲ و ۳ انجام شد. پارامترهای غلظت و نوع ماده، غلظت نمک، اختلاف فشار و pH در حالت های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و شار آب عبوری از غشای اسمز معکوس با

شکل ۱ سیستم اسمز معکوس با فیلتراسیون جریان متقابل را برای ارزیابی عملکرد غشای صنعتی پلی سولفون نشان می دهد. در آزمایش فرایند اسمز مستقیم از یک مژاول از جنس فولاد ضد زنگ با سطح مقطع ۲۰ سانتی متر مربع استفاده شد. در این آزمایش محلول های خوراک و کشنده به وسیله دو پمپ در دمای محیط در دو طرف مژاول به حرکت در آمدند. سرعت هر دو جریان محلول خوراک و کشنده در مقدار $35/50$ سانتی متر بر ثانیه ثابت نگه داشته شد. برای اندازه گیری شار عبور آب از غشای ساخته شده از یک ترازوی دیجیتال که در زیر مخزن محلول کشنده قرار داشت، استفاده شد. قابلیت هدایت محلول، به وسیله یک هدایت سنج مدل (4520, Jenway) اندازه گیری شد. در آزمایش نمک زدایی از آب به روش اسمز مستقیم زیر لایه غشا در تماس با محلول کشنده و لایه فعال غشا در تماس با محلول خوراک قرار داشتند. محلول خوراک در آزمایش اسمز مستقیم محلول نمک NaCl با غلظت NaCl در آب مقطر و محلول کشنده نیز محلول ۲ مولار NaCl در آب مقطر بودند. لذا مطابق جدول ۳، عملکرد غشا در جهت کاهش پلاریزاسیون غلظتی مورد بررسی قرار گفت.

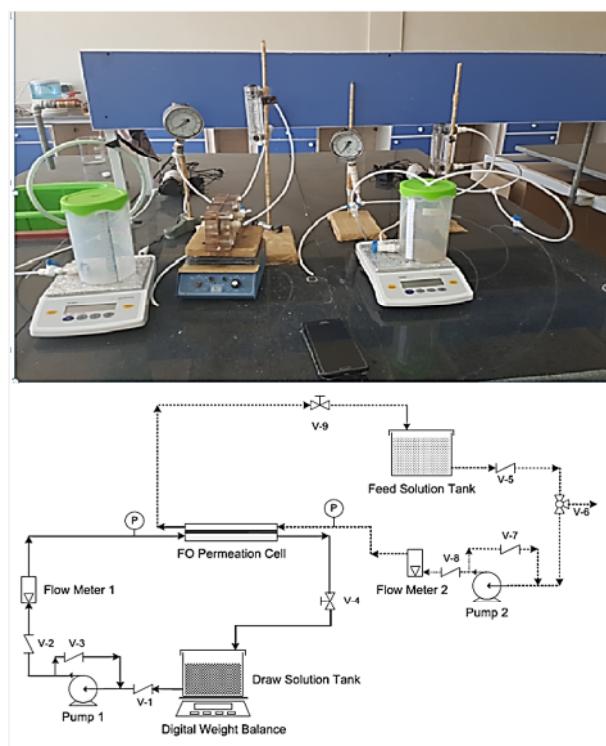


Fig. 1. Direct Osmosis System (FO) to evaluate membrane performance

شکل ۱- سیستم اسمز مستقیم (FO) برای ارزیابی عملکرد غشا

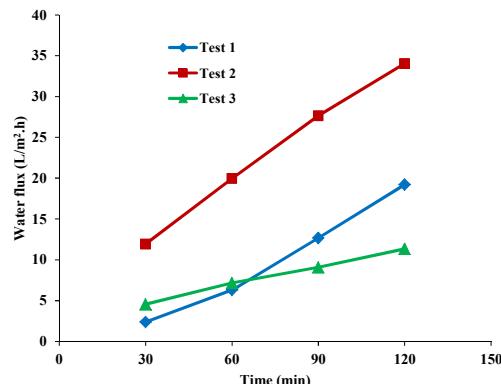


Fig. 4. Fluctuations in water flux through the direct osmosis membrane at different times for membrane No. 1

$$(MPD = 2\%W_t, TMC = 0.045\%W_t)$$

شکل ۴- تغییرات شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم بر حسب

زمان‌های متفاوت برای غشای شماره ۱

$$(MPD = 2\%W_t, TMC = 0.045\%W_t)$$

مستقیم بهتر بود و شار آب عبوری از غشا برابر با $L/m^2.h$ ۳۴/۰۲۸ بود. این افزایش شار آب عبوری از غشار را می‌توان نتیجه کاهش پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشای اسمز مستقیم در شرایط آزمایش ۲ در مقایسه با آزمایش ۱ و ۳ دانست. همچنین در این شرایط شار نمک عبوری از غشای اسمز مستقیم برابر با $25/86 g/m^2.hr$ بود که نسبت به آزمایش ۱ و ۲ بیشتر است.

شکل ۵ تغییرات شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم بر حسب زمان‌های متفاوت را نشان می‌دهد. آزمایش‌ها با توجه به جدول ۳ و شرایط آزمایش ۴، ۵ و ۶ انجام شد. پارامترهای غلظت نمک، اختلاف فشار و pH در حالت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و شار آب و نمک عبوری از غشای اسمز مستقیم با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با گذشت زمان در شرایط مختلف آزمایش ۴ و ۶ میزان شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم افزایش می‌یابد. این روند افزایش در آزمایش شماره ۵ (غلظت نمک ۱ مولار، اختلاف فشار ۵ psi، pH=۴) بیشتر بود. در این شرایط عملکرد غشا نسبت به شرایط آزمایش ۴ و ۶ بهتر بود و شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم $9/37 L/m^2.h$ و عملکرد غشا نسبت به غشای شماره ۱ کمتر بود. همچنین در این شرایط میزان شار نمک عبوری از غشای اسمز

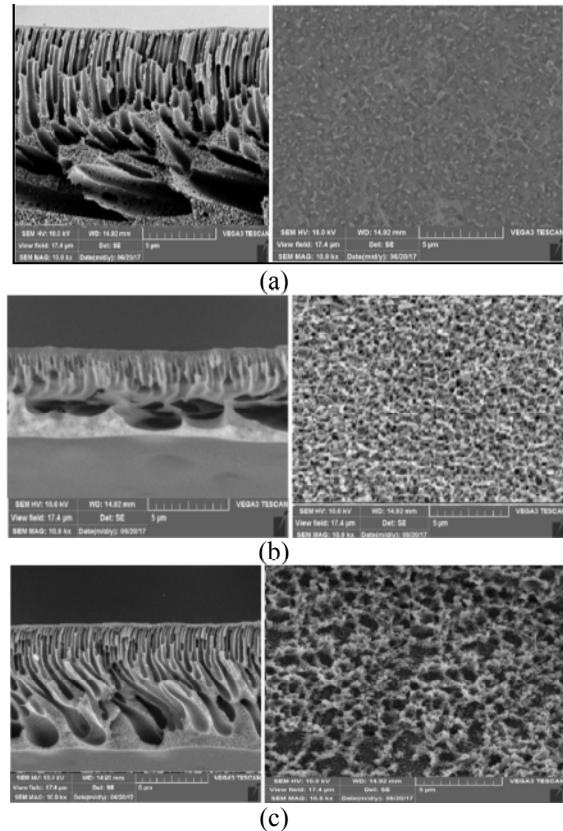


Fig. 2. SEM images of the upper surface and cross-section of membranes a) membrane 1, b) membrane 2, and c) membrane 3

شکل ۲- تصاویر SEM سطح فوقانی و سطح مقطع غشاهای (a) غشا ۱ (b) غشا ۲ و (c) غشا ۳

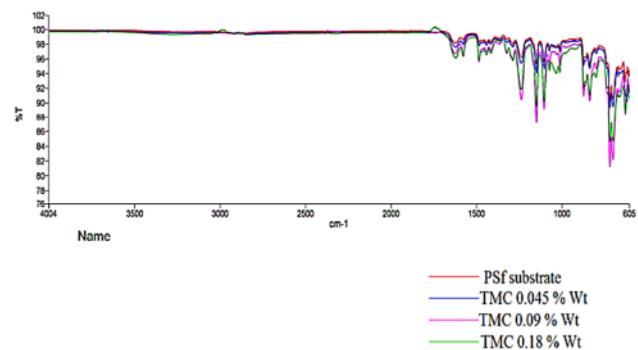


Fig. 3. ATR-FTIR membrane decomposition spectrum
شکل ۳- طیف مریبوط به تجزیه ATR-FTIR غشاهای

استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان در شرایط مختلف آزمایش (۱، ۲، ۳) شار آب عبوری توسط غشای اسمز مستقیم افزایش می‌یابد. این روند افزایشی در آزمایش ۲ (غلظت نمک ۱ مولار، اختلاف فشار ۳، pH=۷ psi) بیشتر بود. در این شرایط عملکرد غشای اسمز



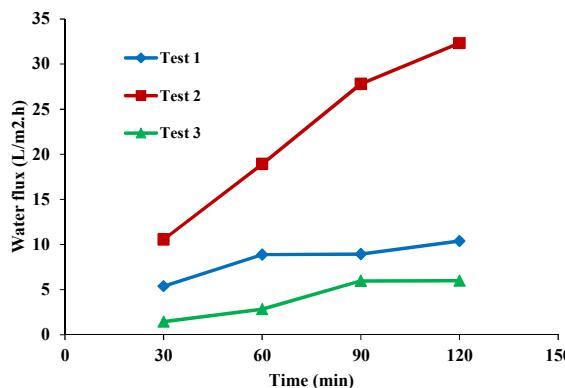


Fig. 6. Changes in water flux through the direct osmosis membrane at different times for membrane No. 3

(MPD= 2%W_t, TMC= 0.18%W_t)

شکل ۶- تغییرات شار آب عبوری از غشای اسمر مستقیم بر حسب

زمان‌های متفاوت برای غشای شماره ۳

(MPD= 2%W_t, TMC= 0.18%W_t)

مربوطه دانست. نتایج حاصل از بررسی شار آب و نمک عبوری از غشای اسمر مستقیم در شرایط مختلف آزمایش نشان داد که نیرویی که باعث جدا کردن ناخالصی‌ها می‌شود، فشار اسمری است که در جریان روند انجام آن، آب از محلول با غلظت کمتر به سمت محلول با غلظت بیشتر حرکت می‌کند. لذا انتقال آب از میان غشا با تراوایی انتخابی از یک ناحیه با پتانسیل شیمیایی بیشتر به ناحیه‌ای با پتانسیل شیمیایی کمتر می‌باشد. در شرایط آزمایش شماره ۲ عملکرد غشای اسمر مستقیم بهتر و بیشترین شار آب و نمک عبوری از غشاها اسمر مستقیم L/m².h ۰/۲۸ و ۳۴/۰۲۸ g/m².hr بود که می‌توان این افزایش شار آب عبوری از غشاها را مربوط به کاهش میزان پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشای اسمر مستقیم دانست. نتایج پژوهش‌های پیشین مشخص کرده است که به منظور افزایش بازده فرایند اسمر مستقیم، بجای تلاش برای بهبود خواص لایه پلی آمیدی می‌توان با حداقل کردن قطبش غلظت داخلی با بهبود ساختار زیر لایه غشا، بازده فرایند اسمر مستقیم را افزایش داد (Tiraferri et al., 2011).

در سال ۲۰۱۴ در پژوهشی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در ساخت غشای ماتریس ترکیبی پلی سولفون دی‌اکسید تیتانیم استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که غشای ساخته شده با ۰/۵ درصد وزنی از نانوذرات، شار عبور آب ۲۹/۷ L/m².h و شار

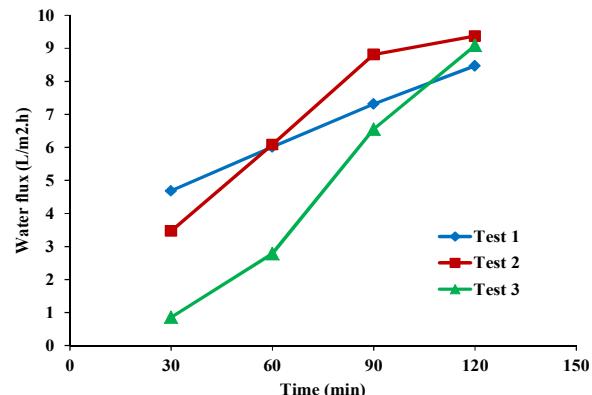


Fig. 5. Changes in water flux through the direct osmosis membrane at different times for membrane No. 2

(MPD= 2%W_t, TMC= 0.09%W_t)

شکل ۵- تغییرات شار آب عبوری از غشای اسمر مستقیم بر حسب

زمان‌های متفاوت برای غشای شماره ۲

(MPD= 2%W_t, TMC= 0.09%W_t)

مستقیم برابر با ۶/۷۴ g/m².hr بود که نسبت به آزمایش بیشتر بود. لذا می‌توان این افزایش شار آب و نمک عبوری از غشای اسمر مستقیم را مربوط به کاهش میزان پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشای در شرایط آزمایش مربوطه دانست.

شکل ۶ تغییرات شار آب عبوری از غشای اسمر مستقیم بر حسب زمان‌های متفاوت را نشان می‌دهد. آزمایش‌ها با توجه به جدول ۳ و شرایط آزمایش ۷، ۸ و ۹ انجام شد.

پارامترهای غلظت نمک، اختلاف فشار و pH در حالت‌های مختلف بررسی شد و شار آب و نمک عبوری از غشای اسمر مستقیم با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد. همانطور که از شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان میزان شار آب عبوری از غشای اسمر مستقیم افزایش یافت که این روند افزایش در آزمایش ۸ نسبت به آزمایش ۷ و ۹ بیشتر بود. بیشترین میزان شار آب عبوری از غشا در شرایط آزمایش ۸ (غلظت نمک ۱ مولار، اختلاف فشار ۲ psi، pH=۹) به دست آمد. در این شرایط عملکرد غشای اسمر مستقیم بهتر بود و میزان شار آب عبوری برابر L/m².h ۳۲/۳۳ بود. همچنین در این شرایط، شار نمک عبوری از غشای فرایند اسمر مستقیم ۲۱/۳۹ g/m².hr بود که نسبت به آزمایش شماره ۷ و ۹ مقدار بالاتری دارد. لذا می‌توان این افزایش آب و شار نمک عبوری از غشای اسمر مستقیم را مربوط به کاهش میزان پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشا در شرایط آزمایش

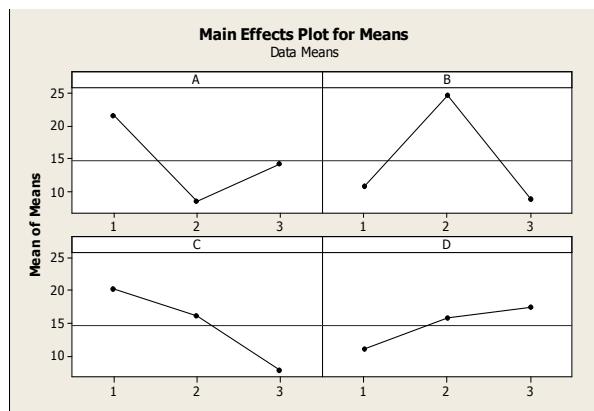


Fig. 7. The effect of the parameters considered at different levels on water flux through membranes
شکل ۷- اثر پارامترهای در نظر گرفته شده در سطوح مختلف بر میزان شار آب عبوری از غشاها

آوردن نسبت واریانس هر یک از چهار فاکتور غلظت و نوع ماده، غلظت نمک، اختلاف فشار و pH نسبت به واریانس کل است. از آنجاکه هر چهار عامل در این پژوهش، سه سطحی در نظر گرفته شده‌اند، میزان درجه آزادی برای مقایسه مقادیر پاسخ در سه سطح از هر عامل برابر با ۲ بود و کل درجه آزادی برابر ۸ محاسبه شد. بنابراین درجه آزادی برای خطاب صفر محاسبه شد که این امر به دلیل یکسان بودن مقادیر درجه آزادی است. در جدول ۵ نیز نتایج حاصل از انجام آزمون تحلیل واریانس‌ها به طور مختصر آورده شده‌اند. میزان تأثیر هر عامل بر میزان شار آب عبوری از غشاها اسمز مستقیم در شکل ۸ آورده شده است.

جدول ۵- نتایج حاصل از تحلیل واریانس ANOVA بر میزان شار آب عبوری از غشاها

Table 5. Results of ANOVA analysis on water flux through membranes

No.	Factor	DF	SS	MS	Percentage share
1	Concentration and type of matter (%)	2	238.457	119.2285	26.43
2	Salt concentration (molar)	2	442.595	221.2975	49.06
3	Pressure difference (bar)	2	146.552	73.276	1624
4	pH	2	74.437	37.2185	8.27
5	Total	8	902.041	451.0205	100

برگشت نمک $h \cdot m^{-2} \cdot g / m^2$ بوده است (Emadzadeh et al., 2014) در سال ۲۰۱۵ تأثیر نانوذرات معدنی بر روی شار آب عبوری و دفع نمک از آب در فرایند اسمز مستقیم بررسی شد. غشاها با 0.5 g/L درصد وزنی نانوذرات ساخته شدند. برای بررسی عملکرد غشاها ساخته شده با استفاده از آب شیرین به عنوان خوراک و آب نمک‌های مختلف به عنوان محلول کشنده (0.5 g/L و 0.2 g/L NaCl) استفاده شد. غشا با غلظت 0.5 g/L درصد وزنی، دفع نمک $99.7 \text{ L/m}^2 \cdot h$ را نشان داد (Obaid et al., 2015).

در سال ۲۰۱۷ در پژوهشی ساخت و تعیین مشخصات غشاها اسمز مستقیم ماتریس ترکیبی پلی سولفون-دی اکسید سیلیسیم برای نمک زدایی از آب مورد بررسی قرار گرفت. شار عبور آب خالص از زیر لایه غشاها در 200 s دقیقه اندازه‌گیری و مشاهده شد که شار عبور آب هر دو نوع غشا در ابتدای فرایند کاهش یافته و بعد از مدت زمان 100 s دقیقه و تا انتهای فرایند تقریباً ثابت باقی ماند. از نتایج فرایند اسمز مستقیم مشاهده شد که با اضافه کردن نانوذرات، شار عبور آب از غشا از $16 \text{ L/m}^2 \cdot h$ به $32 \text{ L/m}^2 \cdot h$ افزایش پیدا کرد و شار برگشت نمک غشاها ماتریس ترکیبی حدود $5/8 \text{ g/L}$ درصد از غشا پلیمر خالص بیشتر بود (Elahi, 2017).

در پژوهش حاضر با توجه به تعداد و تنوع پارامترهای تأثیرگذار بر میزان شار آب عبوری از غشاها اسمز مستقیم و همچنین با هدف کاهش تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌ها با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. با استفاده از نرم افزار Minitab 16 و تحلیل تاگوچی و همچنین با استفاده از روش آماری تحلیل واریانس ANOVA، درصد سهم فاکتورهای مختلف و همچنین شرایط بهینه برای بیشترین شار آب عبوری از غشاها تعیین شد.

با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی و نرم افزار Minitab 16، شکل ۷ ترسیم شد. در شکل ۷ فاکتورهای A غلظت و نوع ماده، B غلظت نمک، C اختلاف فشار و D pH است. برای پیدا کردن اهمیت نسبی پارامترها بر روی هر کدام از خروجی‌ها از روش آماری آنالیز واریانس استفاده شد. در این مرحله داده‌ها توسط آزمون ANOVA و به وسیله نرم افزار Minitab 16 تحلیل آماری شد. هدف از تحلیل ANOVA به دست



در حدود ۹ درصد اختلاف دارد (۳۶/۴۲ L/m².h). این اختلاف ناشی از خطاهای آزمایشگاهی در حین انجام آزمایش و خطاهای محاسباتی است. این نتایج در جدول ۷ آورده شده‌اند.

جدول ۶- مقادیر بهینه پارامترهای مؤثر محاسبه شده به وسیله

Minitab16 نرم افزار

Table 6. Optimal values of effective parameters calculated by Minitab16 software

Factor	Optimum level	Optimum amount
Concentration and type of matter (%)	1	0.045W _t
Salt concentration (molar)	2	1 Molar
Pressure difference (bar)	1	2 bar
pH	2	7

جدول ۷- مقایسه نتایج پاسخ پیش‌بینی شده در نرم افزار با پاسخ واقعی در آزمایشگاه

Table 7. Comparison of the predicted response in the software with the actual response in the lab

Parameter	Value
Concentration and type of matter %)	0.045%W _t
Salt concentration (molar)	1 Molar
Pressur difference (bar)	2 bar
pH	7
Flow of water passing through the direct membrane of direct osmosis	36.42 L/m ² .h
Flow of water passing through direct membrane of direct osmosis by software	38.0762 L/m ² .h
Percentage error	4.54

۴- نتیجه‌گیری

- با افزایش زمان برای غشاها (۱، ۲ و ۳) اسمز مستقیم برای شرایط مختلف آزمایش، میزان شار آب عبوری از غشاها افزایش یافت.
- بهترین عملکرد غشای اسمز مستقیم مربوط به غشای ۱ و در غلظت محلول نمک ۱ مولار، اختلاف فشار psi ۲ و pH ۹ برابر ۳۶/۴۲ L/m².h بود. در این شرایط میزان شار آب عبوری از غشای اسمز مستقیم برابر با ۳۶/۴۲ L/m².h بود.

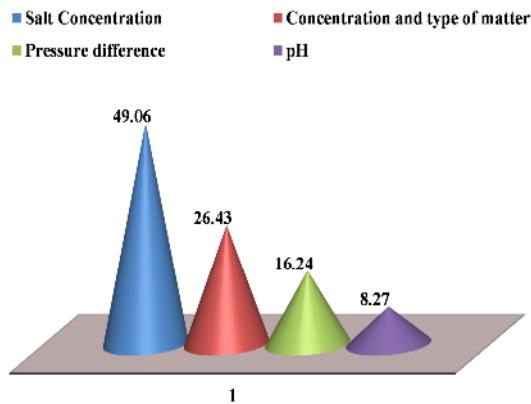


Fig. 8. Percentage of the contribution of the parameters affecting the water flux through the direct osmosis membrane

شکل ۸- درصد سهم پارامترهای تأثیرگذار بر میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم

درصد تأثیر عوامل بر میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم در محدوده سطوح در نظر گرفته شده نشان می‌دهد که غلظت و نوع ماده با ۴۴/۵۳ درصد عامل تأثیرگذار بوده و بیشترین سهم را در میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم داشته و در مقابل pH با ۶/۵۴ درصد، تأثیر کمی بر این فرایند دارد.

پس از بررسی‌های مربوط به شدت اثر فاکتورهای انتخابی و نیز چگونگی تأثیر میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم با تغییر سطوح مختلف، شرایط بهینه میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم با انجام محاسبات آماری توسط نرم افزار به شرح جدول ۶ تعیین شد. همان‌گونه که از شکل ۸ و جدول ۶ بر می‌آید بهترین میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم مربوط به شرایط آزمایش با غلظت و نوع ماده ۰/۰۴۵ درصد وزنی (سطح ۱)، غلظت نمک ۱ مولار (سطح ۲)، اختلاف فشار ۲ psi (سطح ۳) و pH ۹ (سطح ۴) بوده است.

در این بخش با استفاده از نرم افزار Minitab16 و بر اساس تحلیل‌های آماری، میزان شار آب عبوری از غشا اسمز مستقیم به ازای شرایط بهینه پیش‌بینی شد. بیشترین میزان شار آب عبوری بر اساس شرایط بهینه به دست آمد که مقدار آن برابر با L/m².h ۳۹/۶۶ درصد گوارش شد. این میزان شار آب عبوری که به ازای شرایط بهینه و با استفاده از نرم افزار پیش‌بینی شد با مقدار تجربی آن که با انجام آزمایش در شرایط بهینه تعیین شد



بهینه و با استفاده از نرم افزار پیش‌بینی شد با مقدار تجربی آن که با انجام آزمایش در شرایط بهینه تعیین شد ($36/42 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$)، حدود ۹ درصد اختلاف داشت (۹ درصد خطا). این اختلاف ناشی از خطاهای آزمایشگاهی در حین انجام آزمایش و خطاهای محاسباتی است.

۵- قدردانی

نویسنده‌گان مقاله از مرکز تحقیقات و فناوری غشای دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران به خاطر حمایت‌هایی که در انجام پژوهش انجام دادند، قدردانی می‌نمایند.

- بیشترین مقدار شار نمک عبوری از غشاها اسمز مستقیم مربوط به غلظت محلول نمک ۱ مولار، اختلاف فشار 2 psi و $\text{pH} = 9$ برابر $26/11 \text{ gr/m}^2 \cdot \text{hr}$ به دست آمد.
- در محلول نمک با غلظت ۱ مولار، غشاها اسمز مستقیم بهترین عملکرد را در جهت شار آب و نمک عبوری داشتند که می‌توان این آزمایش شار آب و نمک عبوری از غشا را مربوط به کاهش میزان پلاریزاسیون غلظتی بر روی سطح غشاها اسمز مستقیم دانست.
- با استفاده از نرم افزار Minitab 16 میزان شار آب عبوری بر اساس شرایط بهینه به دست آمد که مقدار آن برابر با $39/66 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ درصد بود. این میزان شار آب عبوری که به ازای شرایط

References

- Bahoush, M., Kashi, I. & Shokrollah Zadeh, S. 2016. The effect of polarization in the process of water sweetening by direct osmosis (Review). *Journal of Environmental Science and Technology*, (5), 61-54. (In Persain)
- Benko, K.L. & Drewes, J. E. 2008. Produced water in the western United States: geographical distribution, occurrence, and composition. *Journal of Environmental Engineering Science*, 25, 239-246.
- Bian, K., Yamamoto, K. & Watanabe, Y. 2000. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. *Desalination*, 131, 225-236.
- Elahi, S. 2017. Fabrication and characterization of forward osmosis PSf-SiO₂ mixed matrix membrane for desalination. MSc Thesis, Islamic Azad University, Gachsaran Branch, Faculty of Chemical Engineering, Gachsaran, Iran. (In Persain)
- 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.
- Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Matsuura, T., Davoodi, M. & Ismail, A.F. 2015. Super hydrophilic TiO₂/HNT nanocomposites as a new approach for abrication of high performance thin film nanocomposite membranes for FO application. *Desalination*, 371, 104-114.
- Holloway, R.W., Cath, T.Y., Dennett, K.E. & Childress, A.E. 2005. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Journal of Water Research*, 41(17), 4005-4014.
- Jiao, B., Cassano, A., & Drioli, E. 2004. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: A review. *Journal of Food Engineering*, 63, 303-324.
- Loeb, S. 2010. One hundred and thirty benign and renewable megawatts from Great Salt Lake. *Desalination*, 14(1), 436-440.
- Nematzadeh, M. 2013. The effect of lethal solution on seawater desalination using direct osmosis phenomenon. MSc Thesis of Chemical Engineering, Zahedan, Iran. (In Persain)

- Obaid, M. Ghori, Z., Fadali, O., Khalil, K., Abdulhakim, A. Almajid, N. et al. 2015. Amorphous SiO₂ NPs-incorporated poly (vinylidene fluoride) electrospun nanofiber membrane for high flux forward osmosis desalination. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 (7), 1-38.
- Salter, R.J. 2005. Forward osmosis. *Water Conditioning and Purification*, 48 (4), 36-38.
- Sirinupong, T., Youravong H., W., Tirawat, D., Lau, W.J., Lai, G.S. & Ismail, A.F. 2017. Synthesis and characterization of thin film composite membranes made of PSF-TiO₂/GO nanocomposite substrate for forward osmosis applications. *Arabian Journal of Chemistry*, 32 (6), 1-10.
- Tiraferri, A., Yip, N.Y., Phillip, W.A., Schiffman, J.D. & Elimelech, M. 2011. Relating performance of thin-film composite forward osmosis membranes to support layer formation and structure. *Journal of Membrane Science*, 367, 340-352.

