

بررسی اثرات جرم گرفتگی کلونیدی غشاهای سیستم اسمز معکوس و مکانیسم آنها

اسماعیل کیومرثی^۱، علی حقیقی اصل^۲، فرشاد ورامینیان^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی دانشگاه سمنان

۲- عضو هیات علمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه سمنان

چکیده

در این مقاله تاثیرات برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی بر روی نرخ جرم گرفتگی غشاهای استات سلولز (CA) و پلی آمیدهای آروماتیکی شرح داده شده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که نرخ جرم گرفتگی کلونیدی با افزایش قدرت یونی محلول، غلظت کلونیدی آب خوراک و دبی آب محصول خروجی از غشاء افزایش می‌یابد. این موضوع نشان دهنده آن است که جرم گرفتگی کلونیدی توسط رابطه‌ای میان کشش تراوایی و دافعه دو لایه ای الکتریکی کنترل می‌شود. در نتیجه جرم گرفتگی کلونیدی غشاهای سیستم اسمز معکوس با برهم کنش‌های فیزیکی و شیمیایی رابطه مستقیم دارد. در مورد محلول‌های نمونه آب‌های طبیعی کشش تراوایی بسیار مهم‌تر از برهم کنش‌های شیمیایی بوده و کشش تراوایی کنترل کننده اصلی نرخ جرم گرفتگی کلونیدی می‌باشد. علاوه بر کشش تراوایی ساختار سطحی غشاء نیز بر روی پدیده جرم گرفتگی غشایی تاثیر به‌سزایی دارد. با توجه به نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که زبری و یا صافی سطح نیز می‌تواند بر روی نحوه و میزان جرم گرفتگی تاثیر گذار باشد.

کلیدواژه: جرم گرفتگی کلونیدی، کشش تراوایی، قدرت یونی، اسمز معکوس، غشاء

مقدمه

با توجه به پیدایش مقررات سخت و شدید در مورد آب‌های مصرفی و لزوم استفاده از سیستم تصفیه آب اسمز معکوس برای تامین آب شرب، پیشرفت‌هایی نیز در زمینه تکنولوژی غشایی پدید آمد. غشاهای سیستم

اسمز معکوس در کاربردهای متفاوتی از جمله شیرین سازی آب دریا و یاشیرین سازی آبهای لب شور برای حذف مواد مختلف آلی و معدنی از منابع آب مورد استفاده قرار می گیرند. از سیستم اسمز معکوس هم چنین برای احیاء و بازیافت فاضلابهای شهری و کشاورزی نیز می توان استفاده کرد.

مانع اصلی برای استفاده گسترده از سیستم اسمز معکوس، مشکل جرم گرفتگی کلوییدی بر روی غشاهای سیستم اسمز معکوس می باشد. بنابراین فهم بنیادین مکانیسم های شیمیایی و فیزیکی کنترل کننده این پدیده اهمیت بسزایی دارد.

اجزاء و ذرات کلوییدی در آب های طبیعی بصورت نامحلول وجود دارند. کلویدها در اندازه های متفاوتی از چندین نانومتر تا چندین میکرومتر در طبیعت یافت می شوند. از جمله کلویدهای آبی می توان به: سیلیکای آهن، آلومینیوم کلوییدی، کلویدهای آلی و یارسوبات کربنات کلسیم اشاره کرد. در محدوده pH آب های طبیعی اکثر کلویدها دارای بار سطحی منفی می باشند که نمایانگر خصوصیات شیمیایی سطحی و یا ساختار شیمیایی آب مذکور هستند [1].

هنگام ایجاد پدیده جرم گرفتگی غشایی، ذرات کلوییدی می توانند در میان حفرات غشاء جای گرفته و یا بر روی سطح غشاء تجمع کنند و در نتیجه تاثیر نامطلوبی بر روی مقدار (دبی آب محصول) و کیفیت (غلظت) آب محصول برجای گذارند. هنگامی که جرم گرفتگی کلوییدی بر روی غشاهایی را که انتقال جرم از درون آن ها توسط نیروی محرکه فشاری صورت می گیرد بررسی می کنیم، دانستن دو چیز بسیار مهم است: در مورد غشاهای اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و بعضی از سیستم های اولترافیلتراسیون جرم گرفتگی کلوییدی به وسیله تجمع ذرات روی سطح غشاء صورت گرفته که به آن ها لایه کیک گفته می شود. این لایه کیک باعث افزایش مقاومت هیدرولیکی در مقابل عبور جریان آب غشاء شده و به این طریق دبی آب محصول کاهش می یابد. در مورد غشاهای میکروفیلتراسیون گرفتگی حفرات غشایی توسط ذرات کلوییدی می تواند یکی از مکانیسم های ممکن برای توجیه پدیده جرم گرفتگی باشد. مقدار تشکیل لایه کیک و یا گرفتگی حفره ها بستگی به اندازه ذرات کلوییدی در مقایسه با اندازه حفره های غشایی دارد. به دلیل این که غشاهای اسمز معکوس به عنوان غشاهایی بدون حفره در نظر گرفته می شوند، بنابراین تنها مکانیسم جرم گرفتگی غشایی اسمز معکوس، تشکیل لایه کیک می باشد.

وینفیلد^۱ تحقیقاتی را بر روی جرم گرفتگی غشاهای از جنس استات سلولز در سیستم های اسمز معکوس هنگام تصفیه فاضلاب ها انجام داد و دریافت مواد آلی محلول نقش مهم تری در جرم گرفتگی غشایی در مقایسه با اجزاء معلق درشت برعهده دارند [2]. همچنین در تحقیق دیگری توسط کهن^۲ و پروبشتاین^۳ نرخ جرم گرفتگی غشاهای از جنس استات سلولز سیستم های اسمز معکوس توسط هیدروکسید فریک کلوییدی مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که پدیده جرم گرفتگی، متناسب با رشد لایه کیک بوده و ارتباطی خطی فیما بین دبی آب محصول و ضخامت لایه جرم وجود دارد. به تازگی نیز ژو^۴ و الیمک^۵ تا ثیرات شیمی انحلال را بر روی نرخ جرم گرفتگی استات سلولز و پلی آمید توسط کلویدهای آلومینیوم را مورد بررسی قرار دادند و دریافتند که جرم گرفتگی کلوییدی توسط برهم کنش مابین غشاء - کلویید کنترل می شود [۲].

هدف این مقاله نیز بررسی سیستماتیک تاثیرات برهم کنشهای فیزیکی و شیمیایی و رابطه میان این برهم کنشها بر روی نرخ جرم گرفتگی غشاهای اسمز معکوس می باشد.

1-winfield

2- cohn

3- probstein

4 -Zhu

5 -Elimelech

تحقیقات انجام شده در این زمینه

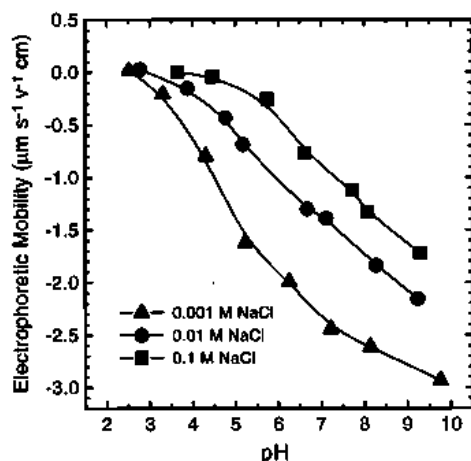
می‌توان از کلویدهای سیلیکا به‌عنوان ماده‌ای که باعث جرم‌گرفتن می‌شود، در آزمایشها استفاده کرد. این ماده به‌صورت پودر در دسترس قرار داشته و دارای خصوصیتی از قبیل: تراکم سطحی $175 \text{ m}^2/\text{gr}$ - ۲۲۵ و چگالی $2/2 \text{ gr}/\text{cm}^3$ و شعاع هیدرودینامیکی 120 nm می‌باشد. همچنین از غشاهای فیلم نازک^۱ و غشاهای استات سلولز^۲ نیز در این‌گونه تحقیقات می‌توان استفاده کرد. در ضمن باید دقت شود که محلول‌ها و سوسپانسیون‌های سیلیکا توسط آب خالص و بدون یون تهیه می‌شود (پودرهای سیلیکا درون آب خالص بدون یون پاشیده می‌شوند).

حال اگر از یک سیستم کوچک و آزمایشگاهی اسمز معکوس برای برخی از آزمایش‌های جرم‌گرفتن استفاده کنیم می‌توان سوسپانسیون کلئیدی را توسط یک پمپ جابجایی مثبت به درون غشاهای اسمز معکوس به‌عنوان خوراک منتقل کرد. مقدار فشار بهینه برای غشاهای استات سلولز 400 psi و برای غشاهای فیلم نازک 250 psi در نظر گرفته شده است.

بررسی نتایج بدست آمده از آزمایش

۱- خصوصیات کلویدها و غشاهای

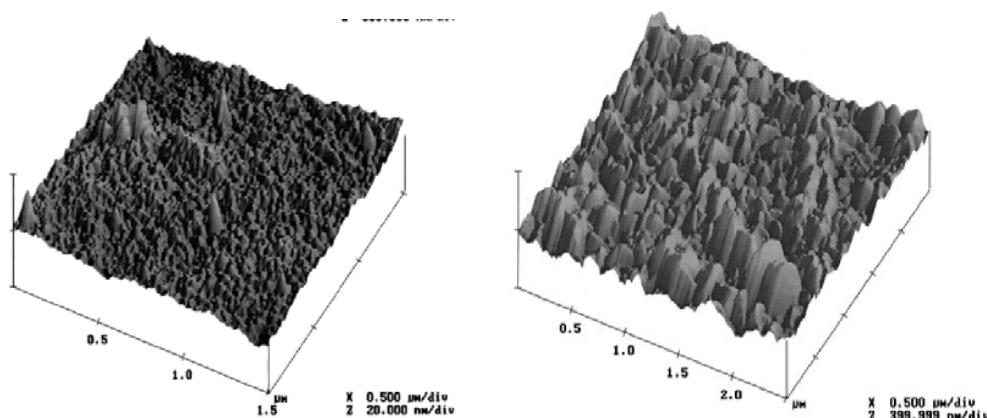
میزان تحرکات الکتروشیمیایی سیلیکای کلئیدی به‌عنوان تابعی از PH محلول و قدرت یونی در شکل (۱) نمایش داده شده است. نقطه ایزوالکتریک سیلیکای کلئیدی تقریباً $PH=3$ می‌باشد. درحالی‌که PH محلول در آزمایش‌های جرم‌گرفتن کلئیدی در حدود $4/5-5/6$ برای غشاهای استات سلولز و $PH=7/8$ برای غشاهای فیلم نازک می‌باشد. سطوح کلویدهای سیلیکا توسط بارمنفی در طول انجام آزمایش احاطه می‌شوند و همانگونه که می‌توان توقع داشت، اجزاء به‌دلیل تراکم دو لایه‌ای و کاهش میزان پتانسیل الکتریکی در قدرت‌های یونی بالاتر دارای بار منفی کمتری می‌باشند [۲].



شکل (۱): حرکت جنبشی الکتروفوریک کلئیدی سیلیکا بر حسب تابعی از PH و قدرت یونی

۲- تاثیرات غلظت اجزاء

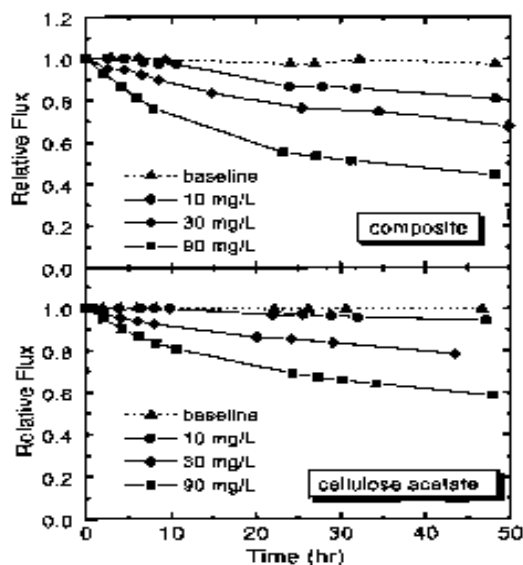
تاثیرات غلظت سیلیکای کلوییدی بر روی نرخ جرم گرفتگی غشاهای استات سلولز و غشاهای فیلم نازک در شکل (۲) نشان داده شده است. مقدار آب محصول خروجی به طور معمول تابعی از زمان می باشد. با استفاده از شکل (۲) می توان پی برد که کاهش بیشتر دبی آب خروجی در نتیجه غلظت بالاتر خوراک می باشد. وقتی غلظت اجزاء افزایش می یابد، میزان نقل و انتقال و هدایت اجزاء به سمت سطح غشاء افزایش یافته و بنابراین نرخ کلی رسوب کلویید بر روی غشاء افزایش می یابد که این موضوع در نتیجه مقاومت بالاتر در مقابل دبی آب ورودی بوده و در نتیجه کاهش دبی آب را به دنبال دارد.



شکل (۲): تصاویری از غشاء سیستم اسمز معکوس از جنس کامپوزیت و استات سلولز

۳- تاثیرات کشش تراوایی

شکل (۳) نشان دهنده نسبت دبی، بعنوان تابعی از دما برای جرم گرفتگی در نرخ های مختلف تراوایی، اما با خصوصیات شیمیایی ثابت محلول می باشد. دبی آب خروجی اولیه بوسیله فشار غشاء کنترل می شود. همان گونه که در شکل (۳) مشاهده می شود، وقتی ترکیب شیمیایی محلول و غلظت کلوییدی خوراک تقریباً باهم مشابه باشند، جرم گرفتگی در مقادیر اولیه تراوایی بسیار شدیدتر می باشد. دلیل اولیه پدیده جرم گرفتگی غشایی، اختلاف نرخ های نقل و انتقال اجزاء از درون غشاء می باشد. در نتیجه انتقال بیشتر اجزاء در نرخ تراوایی، رسوب اجزاء روی سطح غشاء صورت گرفته و در نتیجه افزایش نرخ جرم گرفتگی غشایی را موجب می شود.

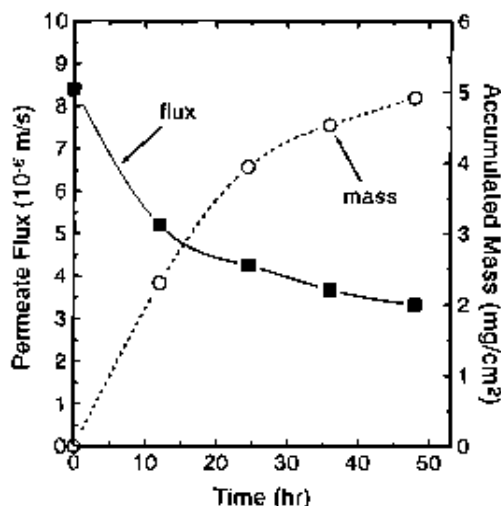


شکل (۳): شار نسبی به عنوان تابعی از زمان در تست جرم گرفتگی با غشاهای استات سلولز و کامپوزیت سیستم اسمز معکوس در سه غلظت مختلف

۴- تاثیر قدرت یونی محلول

تاثیر قدرت یونی محلول بر روی میزان جرم گرفتگی کلونیدی در شکل (۴) نشان داده شده است. اگر آزمایش‌هایی برای میزان جرم گرفتگی در غلظت‌های مختلف نمک $NaCl$ انجام گیرد ($0.1m, 0.01m, 0.001m$) روشن می‌شود که به‌طور کلی نرخ جرم گرفتگی با افزایش قدرت یونی افزایش می‌یابد، و مقدار و افزایش میزان جرم گرفتگی بر روی غشاهای فیلم نازک (TFC) توسط سیلیکای کلونیدی در قدرت‌های یونی بالاتر محسوس‌تر از غشاهای استات سلولز می‌باشد. نتایج بدست آمده در شکل (۴) به راحتی توسط رابطه میان قدرت یونی و کشش تراوایی قابل بیان می‌باشد. در مورد غشاهای استات سلولز، هم سیلیکای کلونیدی و هم سطوح غشایی توسط بار منفی احاطه شده و در نتیجه رسوب سیلیکای کلونیدی هم بر روی بخش جرم گرفته و هم بخش تمیز غشاء رسوب می‌کند. در قدرت یونی پایین‌تر یک دافعه دو لایه‌ای قوی میان اجزاء کلونیدی و سطوح غشاء پدید می‌آید [۳].

در مورد غشاهای فیلم نازک پدیده کشش تراوایی به دلیل میزان تراوایی ابتدایی بالاتر، بسیار ملموس‌تر به نظر می‌رسد (که در شکل (۴) قابل مشاهده است). نیروی هیدرودینامیک بر نیروی دافعه دو لایه‌ای غلبه کرده و در نتیجه پدیده جرم گرفتگی اتفاق می‌افتد. در قدرت‌های یونی بالا، دافعه دو لایه‌ای بسیار کاهش یافته و نرخ جرم گرفتگی توسط کشش تراوایی کنترل می‌شود.



شکل (۴): شار محصول و تجمع جرمی به‌عنوان تابعی از زمان در طول جرم گرفتگی غشاهای استات سلولز و کامپوزیت سیستم اسمز معکوس

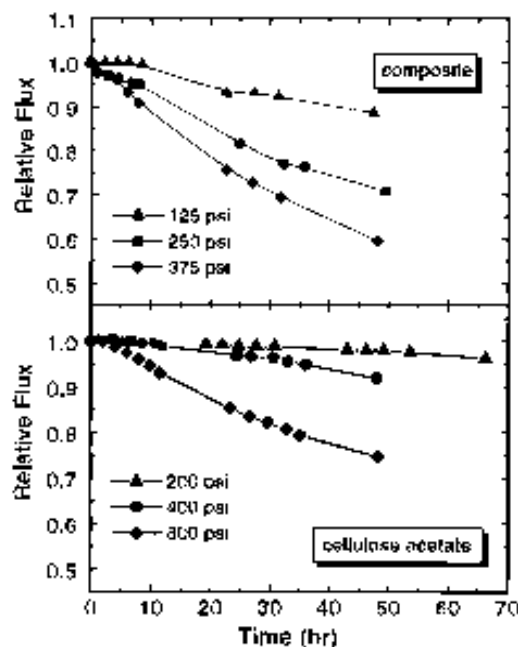
۵- برگشت پذیری جرم های کلوییدی

گفتنی است که تحت یک شرایط شیمیایی خاص، تمیز سازی غشایی باعث بازگرداندن همان دبی آب خروجی اولیه محصول از غشاها می شود. به عبارت دیگر کلوییدهای سیلیکا به صورت غیر برگشت پذیر با سطح غشاء پیوند نمی خورند. لایه ضخیم جرم پس از خروج غشاها از درون محفظه ها کاملاً قابل رویت بوده و مشاهده می شود که پس از شستشو، جرم های کلوییدی کاملاً از سطح غشاء زدوده می شود.

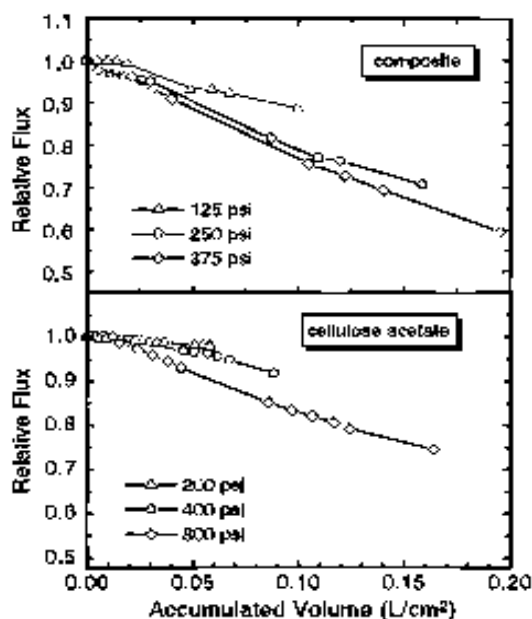
۶- مقایسه رفتار جرم گرفتگی میان غشاهای از جنس استات سلولز (CA) و فیلم نازک (TFC)

غشاهای از جنس استات سلولز تمایل کمتری نسبت به غشاهای فیلم نازک به جرم گرفتگی دارند. دلیل اصلی قابل توجه برای این پدیده شاید مقدار دبی آب محصول خروجی پایین تر غشاهای CA نسبت به TFC باشد و نیز می توان از اختلاف خصوصیات شیمیایی سطوح غشاها، نوع بار الکتریکی سطوح غشایی و اختلاف صافی سطح غشاها به عنوان دلایل این پدیده نام برد.

برای روشن شدن تاثیر نیروی کشش تراوایی، رفتار جرم گرفتگی بر روی هر دو نوع غشاء در دبی های محصول خروجی یکسان بررسی شده است. بعلاوه می تواند آزمایش های دیگری نیز با حضور یک ماده فعال سطحی آنیونی (سدیم دو دسیل سولفات^۱) برای تغییر خصوصیات شیمیایی سطح غشاها برای کاهش بار سطحی غشاها انجام گیرد. رفتار جرم گرفتگی کلوییدی غشاها در حضور 0.01m, NaCl نمک $3 \times 10^{-4}\text{M}$ SDS در شکل (۵) نشان داده شده است [۴].



شکل (۵): شار نسبی به‌عنوان تابعی از زمان در تست‌های جرم‌گرفتنی غشاهای استات سلولز و کامپوزیت سیستم اسمز معکوس در فشارهای مختلف اعمال شده



شکل (۶): شار نسبی به‌عنوان تابعی از حجم تجمعی کل در هر واحد سطحی غشاء برای اطلاعات داده شده در شکل (۵)

نتایج نشان داده شده در این شکل بیان می‌کند که رفتار این دو نوع غشاء نسبت به پدیده جرم‌گرفتنی کاملاً با یکدیگر متفاوت است. دبی عبوری از میان غشاهای استات سلولز در طی مدت زمان تست به آرامی کاهش یافته و در صورتی که میزان دبی عبوری از غشای فیلم نازک در طول مدت زمان تست در طی ۱۲ ساعت اول به طور ناگهانی کاهش یافته و پس از آن به آرامی به نزول خود ادامه می‌دهد.

به علاوه میزان دبی محصول کاهش یافته در غشاهای فیلم نازک بسیار بیشتر از غشاهای CA می باشد. و همان گونه که به وضوح بنظر می رسد کثرت تراوایی دلیل مهمی برای اختلاف رفتار جرم گرفتگی این دو نوع غشاء، وقتی که مقدار دبی اولی محصول یکسان است می باشد. دلیل دیگری نیز که امکان دارد بر روی این پدیده تاثیر گذار باشد، ناهمگنی و تنوع خواص شیمیایی سطحی می باشد. تغییرات کوچک مکانی در طبیعت خصوصیات شیمیایی پلیمرهای سطح غشاء باعث ایجاد یک بستر ناهمگن از بارهای سطحی می شود. تحقیقات نشان می دهد که این تنوع خواص شیمیایی سطح می تواند باعث تاثیر به سزایی بر روی نرخ رسوب کلویدها بر روی سطوح ثابت شود [4].

افزودن یک ماده فعال سطحی آنیونی به سطح غشاء باعث از بین رفتن این تنوع خصوصیات شیمیایی سطح غشاء شده و باعث توزیع همگن و یکدست بارهای سطحی بر روی غشاء می شود. پتانسیل زتای نشان داده شده در شکل (۵) در حقیقت نشان می دهد که، در حضور SDS ، غشاهای CA و TFC دارای بار منفی بسیار زیادتری می شوند. واضح است که تنها عامل باقیمانده برای توصیف اختلاف بین رفتار غشاهای CA و TFC نسبت به پدیده جرم گرفتگی اختلاف میان ساختار سطحی غشاهای می باشد. مقدار صافی سطحی موجود در سطح غشاهای CA ، کمتر از غشاهای TFC بوده و در نتیجه باعث بی حرکت ماندن کلویدها بر روی سطوح غشایی می شوند.

نتایج ذکر شده در این مقاله نشان دهنده وجود پدیده کثرت تراوایی به عنوان عاملی برای کنترل جرم گرفتگی کلوییدی می باشد که توسط مقدار دبی محصول خروجی از غشاء اندازه گیری می شود و در نتیجه میزان جرم گرفتگی غشایی به دست می آید.

۷- نتیجه گیری

با توجه به مطالب ذکر شده در مورد تاثیرات برهم کنش های فیزیکی و شیمیایی بر روی نرخ جرم گرفتگی کلوییدی غشاهای استات سلولز (CA) پلی آمیدهای آروماتیکی^۱، قابل درک است که در هنگام ایجاد پدیده جرم گرفتگی غشایی، کلویدها یا در میان حفرات غشاء جای گرفته و یا بر روی سطح غشاء تجمع می کنند و در نتیجه تاثیر نامطلوبی بر روی مقدار دبی آب محصول و کیفیت آب محصول خروجی بر جای می گذارند. نیز قابل ذکر است که مواد آلی محلول نقش مهم تری در جرم گرفتگی غشایی در مقایسه با اجزاء معلق درشت بر عهده دارند، پدیده جرم گرفتگی متناسب با رشد لایه کیک بوده و ارتباط خطی بین دبی آب محصول و ضخامت لایه جرم وجود دارد. قابل ذکر است که با افزایش غلظت آب خوراک دبی آب خروجی کاهش یافته زیرا با افزایش غلظت، میزان نقل و انتقال و هدایت اجزاء به سمت سطح غشاء افزایش یافته و در نتیجه نرخ کلی رسوب کلوییدی بر روی غشاء افزایش می یابد و بنابراین مقاومت غشاء در مقابل دبی آب بالا رفته و دبی خروجی آب محصول کاهش می یابد.

یکی دیگر از عوامل بررسی شده کثرت تراوایی می باشد. قابل مشاهده است که جرم گرفتگی غشایی در مقادیر اولیه تراوایی بسیار شدیدتر می باشد. به تعبیری دلیل اولیه پدیده جرم گرفتگی غشایی اختلاف نرخ های انتقال اجزاء از درون غشاء می باشد، بنابراین انتقال بالاتر اجزاء در نرخ تراوایی باعث رسوب اجزاء روی سطح غشاء شده و در نتیجه موجب افزایش نرخ جرم گرفتگی غشایی می شود. هم چنین با افزایش قدرت یونی محلول، نرخ جرم گرفتگی غشایی افزایش می یابد.

منابع:

- [1] Elimelech , M., Gregory, Jia, x., Williams, R.A., "**Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation.**" Oxford, 1995.
- [2] Song, L., "**Colloid Interface**", 1995.
- [3] Wirfield, B.A., "**Water Research**", 1994.
- [4] Vigil, G., XU, Z.H., Steinberg, S., Israelachvili, G.N., "**Interactions of Silica Surfaces**", 1994.
- [5] ZHU, X., Menachem, E., " **Colloidal Fouling of Reverse Osmosis** " , Department of Civil and Environmental Engineering , University of California, Los Angeles California 90095- 1593, 1997.