





دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی

عنوان پایان نامه

افزایش و بهبود کارایی غشاهای لایه نازک نانوحفره پلی آمیدی به  
وسیله دندریمر های شاخه دار

نگارش

پریوش ملائی رشنو

استاد راهنما

دکتر یعقوب منصورپناه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

شهریور ۹۳

## صفحه تصویب نامه

# تقدیم به

همسر مهربانم:

به پاس قدر دانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است و سایه مهربانیش سایه سار زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود و در سایه همیاری و همدلی او به این منظور نائل شدم.

پدر و مادر عزیزم:

والدینی که بودنشان تاچ افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چراکه این دو وجود پس از پروردگار مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانگی که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند حال این برگ سبزی است تحفه درویش .

## تقدیر و تشکر

حمد و سپاس بیکران ایزد منان که عقل، این ارزنده ترین گوهر خلقت را به انسان بخشید تا قادر باشد با تفکر و اندیشه و جهد، رازی از اسرار طبیعت را دریابد. اکنون که به لطف و کمک او موفق به گذراندن این دوره از تحصیلاتم شده‌ام، به رسم ادب و سنت حسنه سپاس.

از زحمات بی دریغ پدر و مادر عزیزم تشکر می‌کنم به واقع گذر عمر به من نشان داد که چقدر دلسوزی، زحمات و مشاوره فکری ایشان راهگشای لحظه‌های سخت زندگی من بود. امیدوارم بتوانم اندک پاسخی نه به عنوان جبران که فقط به نماد قدرشناسی، بعنوان آگاهی به زحمت و مرارت آن‌ها، به گوشه‌ای از گذشتشان بدهم.

از استاد فرزانه و بزرگوارم جناب آقای دکتر یعقوب منصور پناه به واسطه تلاش ایشان در به ثمر نشستن شایسته پروژه حاضر کمال تشکر را دارم. امیدوارم که با عمل به درس‌های آموخته در این دوره پاسخگوی زحمات ایشان بوده باشم.

از جناب آقای دکتر سعید فرهادی و جناب آقای دکتر عباس دادخواه تهرانی که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را قبول نمودند، سپاسگزارم.

همچنین از همراهان و دوستان بلند نظرم خانم‌ها سمیرا رشنو، زهرا نظری، منیژه نیک نظر، زهرا افسریان، مریم صمیمی، ناهید حیدری، سحر قائدرحمت، مینا بهفر، مرضیه سعیدی‌خواه، زهرا بیرانوند، بهشته خدادادی، مهدیه قبادی فرد، شیرین دانش نیا، فائزه حسامی، پریش پوراحمدیان، خدیجه کرد علیوند، فروزان حسینی، پریسا زرین قدم و آقایان ندری، سلیمی، جوادپور، شیری، دولت‌مند، تکمر، محمدی، افضل‌ی، فغانی و... که در حین تحصیل و اجرای پروژه یاریم نمودند سپاسگزارم و برای ایشان آرزوی موفقیت و کامیابی می‌نمایم.

# تعهد نامه

اینجانب پریش ملائی رشنو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه افزایش و بهبود کارایی غشاهای لایه نازک نانوحفره پلی آمیدی به وسیله دندریمرهای شاخه دار تحت راهنمایی آقای دکتر یعقوب منصور پناه متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

## تاریخ

### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده:

غشاهای فیلم نازک مرکب (TFC) از رایج‌ترین غشاها می‌باشند که کاربردهای گسترده‌ای دارند. یکی از روش‌های معمول برای تهیه غشاهای TFC فرایند پلیمریزاسیون بین وجهی می‌باشد. در این مطالعه، روش پلیمریزاسیون بین وجهی، با استفاده از TMC و PIP به عنوان واکنش دهنده برای تهیه پلی پیرازین آمید روی ساپورت اولترا فیلتر پلی اترسولفونی مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدوآمین در فاز آبی بر روی عملکرد و مورفولوژی غشای نانوفیلتر TFC مورد بررسی قرار گرفت حضور این دندریمر ضمن بالابردن کارایی غشا، پس دهی نمک معدنی،  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  را برای غشا اصلاح شده از ۶۹ درصد به ۹۲ درصد رسانده است. تخلخل لایه‌های نازک در حضور پلی آمیدوآمین اسیدی کاهش پیدا کرد. مشخصات و خواص غشاهای لایه نازک به دست آمد، با استفاده از IR - ATR، SEM، AFM، اندازه‌گیری زاویه تماس و زتا پتانسیل و همچنین دستگاه نانوفیلتراسیون اندازه‌گیری شد.

کلید واژه‌ها:

غشای نانوفیلتراسیون، پلیمریزاسیون بین سطحی، لایه نازک ترکیبی، دندریمر.

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱-۱- غشا و کاربردهای آن
۵	۲-۱- فرایندهای غشایی
۵	۱-۲-۱- تقسیم بندی بر اساس نیروی محرکه
۶	۱-۱-۲-۱- میکروفیلتراسیون
۸	۲-۱-۲-۱- اولترافیلتراسیون
۹	۳-۱-۲-۱- نانوفیلتراسیون
۱۰	۴-۱-۲-۱- اسمز معکوس
۱۱	۵-۱-۲-۱- دیالیز
۱۲	۶-۱-۲-۱- غشاهای تبادل یونی
۱۳	۷-۱-۲-۱- جداسازی گاز
۱۴	۸-۱-۲-۱- تراوش تبخیری
۱۵	۲-۲-۱- تقسیم بندی بر اساس جنس غشا
۱۵	۱-۲-۲-۱- غشای سرامیکی
۱۶	۲-۲-۲-۱- غشای فلزی
۱۷	۳-۲-۲-۱- غشای پلیمری
۱۷	۱-۳-۲-۲-۱- پلیمرهای شیشه ای
۱۷	۲-۳-۲-۲-۱- پلیمرهای پلاستیکی
۱۹	۴-۲-۲-۱- غشای مایع
۲۰	۳-۲-۱- تقسیم بندی بر اساس شکل هندسی غشا
۲۰	۱-۳-۲-۱- صفحه ای
۲۱	۲-۳-۲-۱- لوله ای
۲۱	۳-۳-۲-۱- مار پیچی
۲۲	۴-۳-۲-۱- فیبر تو خالی
۲۳	۴-۲-۱- تقسیم بندی بر اساس ساختار غشا
۲۴	۱-۱-۴-۲-۱- غشاهای متخلخل
۲۴	۲-۱-۴-۲-۱- غشاهای غیرمتخلخل
۲۵	۳-۱-۴-۲-۱- غشاهای حامل
۲۶	۲-۴-۲-۱- ساختار متفاوت غشاها از دیدگاه تقارن ساختاری
۲۷	۱-۲-۴-۲-۱- غشاهای متقارن
۲۷	۱-۱-۲-۴-۲-۱- غشاهای متخلخل متقارن
۲۷	۲-۱-۲-۴-۲-۱- غشاهای متقارن متراکم غیر متخلخل
۲۸	۳-۱-۲-۴-۲-۱- غشاهای متقارن باردار الکتریکی
۲۸	۲-۲-۴-۲-۱- غشاهای نامتقارن
۳۰	۳-۱- غشاهای ترکیبی (Composite membranes)



۳۴	۱-۳-۱- غشاهای ترکیبی لایه نازک (Thin-film composite membranes)
۳۴	۱-۳-۲- غشاهای ترکیبی حفره پر شده
۳۴	۱-۴-۱- روش‌های ساخت غشا
۳۴	۱-۴-۱- روش حک اثر (Track Etching)
۳۶	۱-۴-۲- روش کششی
۳۶	۱-۴-۳- روش پختن
۳۷	۱-۴-۴- روش تغییر فاز (جدایی فاز)
۳۷	۱-۴-۴-۱- ترسیب فیلم به وسیله جذب غیر حلال از طریق بخار (VIP)
۳۷	۱-۴-۴-۲- متصاعد کردن حلال (EIPS)
۳۸	۱-۴-۴-۳- ترسیب فیلم در یک غیر حلال (NIPS)
۳۹	۱-۴-۴-۴- ترسیب به وسیله سرما (TIPS)
۳۹	۱-۵- ساختارهای ایجاد شده به روش رسوب‌گذاری غوطه‌وری
۴۰	۱-۶- بهبود جداسازی
۴۰	۱-۷- پلیمرهای مناسب برای تهیه غشا
۴۲	۱-۷-۱- ظهور درختسان ها
۴۵	۱-۸-۱- خواص غشا
۴۵	۱-۸-۱- خواص فیزیکی
۴۶	۱-۸-۲- خواص شیمیایی
۴۸	۱-۹- گرفتگی غشایی
۴۹	۱-۱۰- روش های شنا سایی غشا
۴۹	۱-۱۰-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی
۵۰	۱-۱۰-۲- میکروسکوپ الکترونی
۵۱	۱-۱۰-۳- تست نقطه حباب
۵۲	۱-۱۰-۴- تست غربالگری
۵۳	۱-۱۰-۵- تست نفوذ تراوایی
۵۵	۱-۱۰-۶- روش نفوذ جیوه
۵۷	<b>فصل دوم: روش تجربی</b>
۵۸	۱-۲- بخش تجربی
۵۸	۱-۱-۲- مواد
۵۸	۲-۱-۲- دستگاه ها
۵۹	۳-۱-۲- مراحل تهیه نانو فیلتر ترکیبی
۶۰	۱-۳-۱-۲- تهیه لایه ساپورت
۶۱	۲-۳-۱-۲- ساخت لایه نازک پلی آمیدی
۶۲	۴-۱-۲- سنتز دندریمر اصلاح شده ی پلی آمیدو آمین
۶۲	۱-۴-۱-۲- تهیه نسل (۰) فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین
۶۳	۲-۴-۱-۲- تهیه نسل (۱) فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین
۶۳	۳-۴-۱-۲- تهیه نسل (۲) فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین
۶۴	۲-۲- بررسی خواص غشا

۶۴	۱-۲-۲- بررسی خواص شیمیایی
۶۵	۲-۲-۲- اندازه گیری عملکرد غشا
۶۸	۳-۲-۲- ارزیابی پدیده انسداد غشایی و بازیافت فلاکس
۶۹	۴-۲-۲- حذف فلز سنگین
۷۰	۵-۲-۲- بررسی مورفولوژی غشا
۷۱	۶-۲-۲- بررسی مقاومت غشا در برابر کلر
۷۱	۷-۲-۲- تعیین بار سطح غشا
۷۳	<b>فصل سوم بحث و نتیجه گیری</b>
۷۴	۱-۳- نتایج و بحث
۷۴	۱-۱-۳- طیف FT-IR, PAMAM-COOH
۷۵	۲-۱-۳- آنالیز ATR-IR
۷۷	۳-۱-۳- اثر اصلاح شیمیایی بر روی مورفولوژی غشا
۷۷	۱-۳-۱-۳- آنالیز FE-SEM
۷۸	۲-۳-۱-۳- تصاویر AFM
۸۰	۴-۱-۳- بررسی عملکرد غشا به وسیله دستگاه dead-end
۸۰	۱-۴-۱-۳- تعیین MWCO
۸۳	۲-۴-۱-۳- زتا پتانسیل
۸۴	۳-۴-۱-۳- اثر غلظت PAMAM بر غشا نانوفیلتراسیون
۸۷	۴-۴-۱-۳- تمایل به گرفتگی غشا لایه نازک
۸۶	۵-۴-۱-۳- مقایسه ی خصوصیت آبدوستی لایه نازک
۸۹	۶-۴-۱-۳- مقاومت غشا در برابر کلر
۹۰	۲-۳- نتیجه گیری

۵	جدول ۱-۱- تقسیم بندی غشا
۶	جدول ۱-۲- دسته بندی فرآیندهای غشائی بر اساس نیروی محرکه
۶۲	جدول ۱-۳- ترکیب درصد مواد بکار رفته برای ساخت لایه ی نازک
۷۹	جدول ۱-۳- میانگین سائز حفرها و پارامترهای زبری سطح
۸۴	جدول ۲-۳- زتا پتانسیل
۸۶	جدول ۳-۳- تاثیر غلظت دندریمر روی پارامترهای مختلف غشا
۸۹	جدول ۳-۴- زاویه تماس لایه نازک
۹۰	جدول ۳-۵- پس دهی و شار غشاها قبل و بعد از قرارگیری در NaOCl

۳	شکل ۱-۱- اصول اساسی فرایند غشایی
۷	شکل ۱-۲- رابطه ی بین فرآیند غشایی و اندازه تخلخل
۸	شکل ۱-۳- شماتیک فیلتراسیون همراستا
۱۱	شکل ۱-۴- سیستم آزمایش غشاهای اسمز معکوس در فشار بالا
۱۲	شکل ۱-۵- غشا کاتیونی دارای گروه های منفی کربوکسیلیک ثابت
۱۳	شکل ۱-۶- نمایی از یک فرآیند الکترودیالیز
۱۴	شکل ۱-۷- مکانیزم عبور گاز از غشاهای جداسازی گاز متراکم و متخلخل
۱۶	شکل ۱-۸- نمونه ای از یک غشای سرامیکی
۱۷	شکل ۱-۹- نمونه ای از یک غشای فلزی
۱۸	شکل ۱-۱۰- نمونه ای از یک غشای پلیمری
۲۰	شکل ۱-۱۱- نمونه ای از یک غشای مایع
۲۱	شکل ۱-۱۲- نمونه ای از یک قالب صفحه ای
۲۱	شکل ۱-۱۳- نمونه ای از یک قالب لوله ای
۲۲	شکل ۱-۱۴- نمونه ای از یک قالب مارپیچی
۲۳	شکل ۱-۱۵- نمونه ای از یک قالب فیبر تو خالی
۲۴	شکل ۱-۱۶- شماتیک سه نوع اصلی غشاها
۲۷	شکل ۱-۱۷- ساختار غشاهای متقارن و نامتقارن
۳۱	شکل ۱-۱۸- ساختار غشاهای مرکب با فیلم نازک (الف) تک لایه ای، (ب) چند لایه ای
۳۵	شکل ۱-۱۹- سه نوع غشای ترکیبی مهم (a) لایه نازک، (b) حفره پر شده، (c) سطح حفره عامل دار شده
۴۴	شکل ۱-۲۰- نمایش روند تکاملی و ساختارهای پلیمری
۵۹	شکل ۱-۲- دیاگرام شماتیک از سیستم فیلتراسیون Dedend
۶۰	شکل ۲-۲- فیلم کش
۶۴	شکل ۲-۳- سنتز $G^1$ PAMAM-COOH از $G^1$ PAMAM-NH <sub>2</sub>
۷۴	شکل ۱-۳- طیف FTIR a) $G^0$ b) $G^1$ c) $G^2$
۷۵	شکل ۲-۳- مکانیزم فرآیند پلیمریزاسیون سطحی در غشای اصلاح نشده
۷۶	شکل ۳-۳- طیف ATR-IR
۷۷	شکل ۳-۴- عکس SEM گرفته شده از (a) سطح ساپورت PES، (b) سطح غشای PA اصلاح نشده
۷۸	شکل ۳-۵- عکس SEM گرفته شده از سطح غشای PA اصلاح شده با $G^1$
۷۹	شکل ۳-۶- تصاویر AFM گرفته شده از سطح غشای اصلاح نشده و اصلاح شده
۸۱	شکل ۳-۶- منحنی MWCO برای غشا پلی آمید لایه نازک
۸۲	شکل ۳-۷- منحنی MWCO برای غشای اصلاح شده با ماده افزودنی (a) $G^0$ PAMAM و (b و c) و $G^2$ (e) PAMAM و (f) g
۸۶	شکل ۳-۸- پس دهی برای غشاهای اصلاح شده با غلظت ها و نسل های مختلف دندریمر
۸۷	شکل ۳-۹- رفتار غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده در طی اندازه گیری فولینگ غشا توسط محلول BSA
۸۸	شکل ۳-۱۰- میزان تمایل به گرفتگی

---

PES	Polyethersulfone
PI	Polyimid
PA	PolyAmid
PEG	Polyethylen glycol
DMF	N,N-Dimethylformamid
EDA	Ethylen diamine
MWCO	Molecular weight cut-off
PIP	Pypirazine
TMC	Trimesoylchloride
SEM	ScaningElectronicMicroscopy
AFM	Atomic ForceMicroscopy
ATR-IR	Attenuated Total Reflenctance-InfraredSpectroscopy
TGA	Termal Gravimetric Analysis
PAMAM	Polyamidoamin

# فصل اول

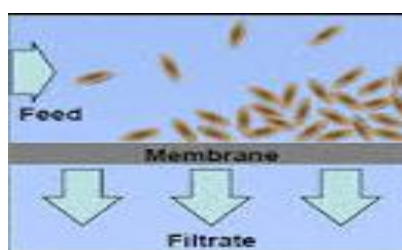
مقدمه ای بر غشاهای نانو  
فیلتراسیون و فرآیندهای  
غشایی

## غشا و کاربردهای آن

در سال‌های اخیر غشاها و تکنیک‌های جداسازی غشایی از مقیاس آزمایشگاهی به فرآیندهای صنعتی رشد و گسترش پیدا کرده‌اند. امروزه غشاها برای تولید آب آشامیدنی از آب دریا با استفاده از پدیده اسمز معکوس، پاک‌سازی و بازیافت مواد با ارزش از سیال خروجی از کارخانجات صنعتی به وسیله الکترودیالیز و نانوفیلتراسیون، تصفیه پساب‌های صنعتی با استفاده از فرایندهای فیلتراسیون (میکرو- اولترا و نانوفیلتراسیون) و فرایند بیوراكتورهای غشایی<sup>۱</sup> تفکیک محلول‌های ماکرومولکول در صنایع دارویی و غذایی به وسیله اولترافیلتراسیون، حذف اوره و دیگر مواد سمی از سیستم خون با کمک دیالیز، جداسازی گازها به منظور تولید نیتروژن، شیرین‌سازی گاز طبیعی، بازیافت گازهای ارزشمند در فرایندهای پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

غشاء یک فاز تراوا یا نیمه تراوا است که در برابر عبور بعضی از ذرات به صورت انتخابی ممانعت ایجاد می‌کند و یا به عبارتی دیگر بطور انتخابی اجازه عبور ذرات را می‌دهد. فرآیندهای غشایی فرآیندهایی هستند که در آنها با استفاده از یک غشاء، خوراکی که مخلوطی از دو یا چند جزء می‌باشد به اجزای متفاوتی تقسیم می‌گردد. در این حالت اساس جداسازی بر این اصل استوار است که یک یا تعداد بیشتری از اجزاء سریع‌تر از سایر اجزاء از این بستر عبور می‌نمایند. در این روش، معمولاً تغییر فازی صورت نمی‌گیرد و محصولات نیز در همدیگر قابل امتزاج هستند [۲]. به عبارت دیگر غشا نسبت به یکی از اجزاء انتخاب‌گر است. در این صورت انتقال آن جز از یک فاز به فاز دیگر توسط غشا انجام خواهد شد. به این ترتیب یکی از فازهای غنی از آن جزء و دیگری از آن تهی می‌گردد. غشا به عنوان یک فاز که اجزای خوراک به صورت انتخابی از آن عبور می‌کنند، تعریف می‌گردد به عبارت بهتر، غشا به صورت فازی که اجزای جداشونده خوراک با سرعت‌های متفاوت از آن عبور می‌کنند عمل می‌کند.

همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است خوراک توسط غشاء به دو جریان شامل جریان عبوری یعنی بخشی از خوراک که از غشاء عبور می نماید و جریان پس ماند<sup>۱</sup> یعنی بخشی از خوراک که نمی تواند از غشاء عبور کند تقسیم می گردد که بر اساس هدف جداسازی، هر کدام از آنها می توانند به عنوان محصول در نظر گرفته شوند. در حالت کلی، روش های غشایی در مواقعی که غلظت مواد کم باشد کارایی بسیار زیادی دارند.



شکل ۱-۱ اصول اساسی فرایند غشایی

عملکرد یک غشاء با دو فاکتور اصلی که عبارتند از شار<sup>۲</sup> عبوری و انتخابگری یا پس دهی<sup>۳</sup> غشاء، تعیین می شود. شار یا شدت تراوش پذیری عبارتست از شدت جریان حجمی (مولی یا جرمی) که در واحد زمان از واحد سطح غشاء عبور می نماید. انتخابگری یا فاکتور جداسازی که در مورد مخلوطی از مایعات امتزاج پذیر یا گازها مطرح می گردد، به صورت نسبت تراوش پذیری اجزای مورد نظر تعریف می شود.

فرایندهای غشایی با داشتن مزایایی چون کاهش مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز، حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد، تنوع در شکل و اندازه، افت فشار کم و انتقال جرم زیاد، بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلال ها، ساده بودن طراحی غشاها و سهولت کاربرد آنها در مقیاس های صنعتی و همچنین به دلیل اینکه دوست دار محیط زیست هستند، از سایر روش های جداسازی متمایز شده اند. با این حال، در این روش معایبی از قبیل

<sup>۱</sup> Retentate

<sup>۲</sup> Flux

<sup>۳</sup> Rejection



پلاریزاسیون غلظتی (تفاوت در قابلیت تراوش پذیری ذرات با اندازه‌های مختلف) را سبب می‌شود که ذراتی که نسبتاً کندتر عبور کنند در مجاورت غشا تجمع یابند و بدین ترتیب توزیع غلظت در جریان خوراک تغییر یابد. این پدیده در صورت تداوم، یکی از مهم‌ترین دلایل گرفتن غشاهاست. معایب دیگر غشاها، طول عمر کوتاه غشا، انتخاب پذیری و دبی کم عبوری از غشاها و هزینه بالای ساخت می‌باشد [۳].

وقتی که غشاهای سرامیکی، فلزی و مایع تهیه شدند، ساخت غشاها از پلیمرهای جامد هم یک ایده بزرگ بود و این به خاطر داشتن شرایط بالقوه برای تغییرات وسیع در ساختار و خصوصیات غشا ساخته شده از پلیمر است.

بیشتر غشاءها پلیمری یا بیوپلیمر هستند (اکثراً مشتقات سلولز) یا پلیمرهای سنتزی مهندسی که برای اهداف خاصی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. اولین کاربرد غشای پلیمری در دهه ۶۰ توسط Sourirajaun و Loeb جهت تصفیه‌ی آب به روش اسمز معکوس (RO) گزارش گردید [۵].

انتقال مواد از میان غشا می‌تواند بر اثر اختلاف غلظت، اختلاف فشار و یا اختلاف میدان الکتریکی در دو طرف غشا صورت گیرد. براساس خصوصیات تخلخلی، غشاها را می‌توان براساس جدول ۱-۱ تقسیم‌بندی کرد.

برای غشاهای غیر متخلخل (Non-Porous) مکانیزم انتقال مواد از دورن غشا به وسیله مدل انحلال/نفوذ تشریح می‌شود [۴]. اما در غشاهای متخلخل، سرعت انتقال و گزینش پذیری تحت تأثیر عوامل همچون اندازه ذرات و ویسکوزیته سیال می‌باشد.

جدول ۱-۱ تقسیم بندی غشا

نیرو محرکه		ساختمان غشا
غلظت	فشار	
Pervaporation (PV)	Reverse osmosis (RO)	Non-Porous
Dialysis	Nanofiltration (NF)	Micro- Porous pore diameter $d_p \leq 2nm$
	Ultra filtration (UF)	Meso- Porous pore diameter $d_p = 2 - 50nm$
	Micro filtration (MF)	Macro- - Porous pore diameter $d_p = 50 - 500nm$

## فرایندهای غشایی

در طول ۲۰ سال اخیر فرایندهای غشایی نسبت به سایر روش‌های متداول جداسازی از قبیل تقطیر، جذب، دفع، استخراج و غیره پیشرفت وسیعی را داشته‌اند. غشاها بر اساس پارامترهای متفاوتی تقسیم بندی می‌شوند. این پارامترها عبارتند از:

نیروی محرکه

جنس غشا

شکل هندسی غشا

ساختار غشا

### ۱-۲-۱- تقسیم بندی بر اساس نیروی محرکه

بر اساس نیروی محرکه به کار برده شده در سیستم، فرایندهای غشایی به انواع مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند. البته مکانیزم جداسازی واقعی می‌تواند بر اساس اختلاف اندازه ذرات صورت گیرد، اما با توجه به اختلاف نیروی محرکه، فرایندهای غشایی مطابق با جدول (۱-۲) طبقه‌بندی می‌-

شوند.

فرایندهای غشایی که نیروی محرکه آنها اختلاف فشار است برای جداسازی ذرات نامحلول و معلق با اندازه‌های مختلف به کار برده می‌شوند. این فرایندها به ترتیب بر حسب کوچک بودن اندازه حفرات اسمز معکوس (RO) نانوفیلتراسیون (NF)، اولترافیلتراسیون (UF) و میکروفیلتراسیون (MF) نامیده می‌شوند.

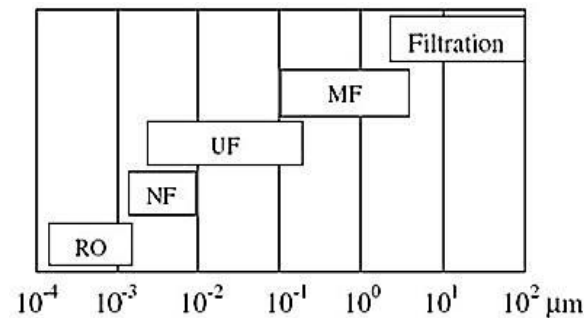
جدول (۱-۲) - دسته‌بندی فرایندهای غشایی بر اساس نیروی محرکه

مکانیزم جداسازی	محصول	خوراک	نیروی محرکه	فرایندهای غشایی
غربالی	مایع	مایع	اختلاف فشار	میکروفیلتراسیون (MF)
غربالی	مایع	مایع	اختلاف فشار	اولترافیلتراسیون (UF)
غربالی/میل به واکنش	مایع	مایع	اختلاف فشار	نانوفیلتراسیون (NF)
غربالی/میل به واکنش	مایع	مایع	اختلاف فشار	اسمز معکوس (OR)
میل به واکنش/غربالی	گاز	گاز	اختلاف فشار	جداسازی گاز (GS)
میل به واکنش	گاز	مایع	اختلاف فشار	تبخیر غشایی (PV)
غربالی	مایع	مایع	اختلاف غلظت	دیالیز (D)
بار الکتریکی	مایع	مایع	اختلاف بار الکتریکی	الکترودیالیز (ED)

### ۱-۲-۱-۱- میکروفیلتراسیون

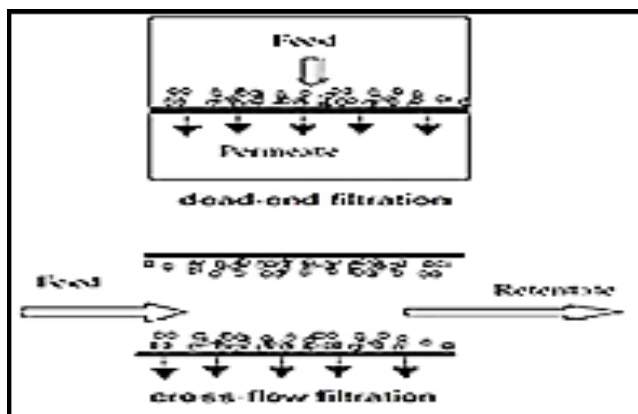
میکروفیلتراسیون فرآیندی است که در آن با استفاده از غشاهای متخلخل، ذرات معلق با قطرهای ۰/۱ تا ۱۰ میکرون از یک سیال جدا می‌شوند. با توجه به شکل (۱-۲) قطر حفرات معمولی یک غشای میکرو فیلتراسیون  $10000 \text{ \AA}$  می‌باشد. این مقدار ۱۰۰ برابر بزرگ‌تر از حفرات غشای اولترافیلتراسیون و ۱۰۰۰ برابر قطر اسمی حفرات غشای اسمز معکوس می‌باشد، بنابراین غشاهای میکروفیلتراسیون در محدوده بین غشاهای اولترافیلتراسیون و فیلترهای سنتی قرار می‌گیرند.

از آنجا که میزان شار متناسب با مربع قطر حفرات می باشد میزان عبور مواد از غشا ( فلاکس بر اختلاف فشار) در غشاهای میکرو فیلتراسیون بسیار بیشتر از غشاهای فیلتراسیون و اسمز معکوس می باشد.



شکل ۱-۲- رابطه ی بین فرآیند غشایی و اندازه تخلخل

دو طرح اصلی در فرآیند میکروفیلتراسیون وجود دارد (مطابق با شکل ۱-۳) که نوع قدیمی تر و متداول تر آن فیلتراسیون همراه یا انتها بسته می باشد (شکل ۱-۳ الف). در این طرح کل جریان سیال به صورت عمودی، از سطح غشا با استفاده از نیروی فشار عبور داده می شوند. همانگونه که مشخص است ذرات روی سطح یا درون غشا جمع می شوند و به همین دلیل برای ثابت نگهداشتن فلاکس عبوری به فشار بیشتری نیاز داریم تا اینکه در نهایت به نقطه ای می رسیم که باید غشا را عوض کنیم. از سال ۱۹۷۰ طرح دیگری ارائه شده است با نام فیلتراسیون جریان عرضی (شکل ۱-۳ ب) که در آن محلول خوراک از روی سطح غشا به صورت عرضی به جریان در می آید. در این طرح دو جریان ایجاد می شود: جریان عبوری از غشا که عاری از ذرات می باشد و جریان غلیظ شده که حاوی ذرات می باشد. تجهیزات مورد نیاز برای فیلتراسیون جریان عرضی دارای پیچیدگی بیشتری است اما عمر غشاهای مورد استفاده در این طرح بیشتر از فیلتراسیون همراه است.



شکل ۱-۳ شماتیک فیلتراسیون همراستا، الف) و فیلتراسیون جریان عرضی، ب) با غشاهای میکروفیلتراسیون

در سال‌های اخیر نوع سومی از سیستم عملیاتی میکروفیلتراسیون ابداع شده است که اصطلاحاً به آن فیلتراسیون نیمه انتهایی بسته می‌نامند. در این سیستم ابتدا فرآیند میکروفیلتراسیون تا زمانی که فشار عملیاتی سیستم جریان خروجی قابل قبول را برای غشا ایجاد می‌کند، در حالت انتهایی بسته کار می‌کند. به محض اینکه جریان خروجی از غشا افت پیدا می‌کند سیستم با حالت فیلتراسیون جریان عرضی شروع به کار می‌کند. در این هنگام هم شستشو با محلول خروجی از غشا و هم شستشو با جریان هوا در جهت عکس جریان بر روی غشا اعمال می‌شود. بعد از مدتی که رسوبات ته‌نشین شده از روی غشا برداشته شده دوباره سیستم به حالت انتهایی بسته کلید می‌خورد. این روش به ویژه برای واحدهای میکروفیلتراسیونی که برای حذف باکتری و ویروس از واحدهای آب شهری استفاده می‌شوند، بسیار مفید است.

### ۱-۲-۱-۲- اولترافیلتراسیون

در فرآیند اولترافیلتراسیون غشاهای متخلخل با حفره‌های بسیار ریزی مورد استفاده قرار می‌گیرند که برای جداسازی آب و نمک‌های ریز از ماکرومولکول‌ها و کلوئیدها از آن‌ها استفاده می‌شود. قطر متوسط حفره‌های غشاهای اولترافیلتراسیون بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ آنگستروم می‌باشد. در الترافیلتراسیون، مکانیزمی شبیه به اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون برای جداسازی حلال از ذرات کلوئیدی استفاده

می شود. اولین غشاهای اولترافیلتراسیون توسط بکهولد با جنس نیتروسولوز ساخته شده است [۶]. چنین غشاهایی که تا سال ۱۹۲۰ ساخته شده اند، فقط مصارف آزمایشگاهی داشته اند. این امر تا سال ۱۹۶۰ ادامه داشت که در سال ۱۹۶۳ غشاهای اولترافیلتراسیون نامتقارن با جنس سلولز استات توسط لوئب و سوریراجان ساخته شد [۷]. در حال حاضر واحدهای اولترافیلتراسیون فراوانی با مدول-هایی مانند الیاف میان تهی، لوله ای و مارپیچی در صنایع مختلفی هم چون صنایع دارویی، صنایع لبنی، بیوتکنولوژی، زلال سازی آب میوه و تصفیه آب و فاضلاب با توجیه اقتصادی مناسب در حال فعالیت می باشند. امروزه غشاهای اولترافیلتراسیون دارای ساختار نامتقارن هستند که مطابق با فرآیند لوئب و سوریراجان که همان فرآیند تغییر فاز می باشد، ساخته می شوند. این غشاها دارای یک سطح متراکم در بالا و یک لایه کاملاً متخلخل در زیر می باشند که عمل اصلی جداسازی توسط لایه متراکم و انتخاب گر بالایی انجام می شود و لایه متخلخل زیرین نقش مقاومت مکانیکی غشا را عهده دار می-باشد در این فرایند پس زدن مواد حل شونده از محلول بر اساس اندازه ی تخلخل ها و توزیع اندازه ی تخلخل های غشاء و واکنش های سطحی میان غشاء و حلال / حل شونده تعیین می گردد. انتقال کامل حلال در اغلب موارد بوسیله ی مقاومت های مربوط به انتقال جرم مخصوصاً در مرز محلول کنترل می شود. بنابراین وجود حتی مواد حل شونده در غلظت پایین می تواند موجب اثرات عمیقی بر روی نفوذ حلال داشته باشد. غشاهای اولترافیلتراسیون بین ماکرومولکول ها با اندازه های مختلف تفاوت قائل می شوند و معمولاً وزن مولکولی cut-off شناخته می شوند.

### ۱-۲-۱-۳- نانوفیلتراسیون

نانو فیلتراسیون یک فرآیند غشایی مبتنی بر فشار است که به علت مزایای آن از جمله شار بالای پرمیت، فشار کم عمل و احتباس بالای نمک های یونی چند ظرفیتی و.. نقش مهمی را در زمینه های مختلف مانند تصفیه آب، صنایع شیمیایی، داروسازی و... بازی میکند [۸].

MWCO از نانوفیلتراسیون از محدوده ی ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ Da است که متعلق به محدوده ی بین

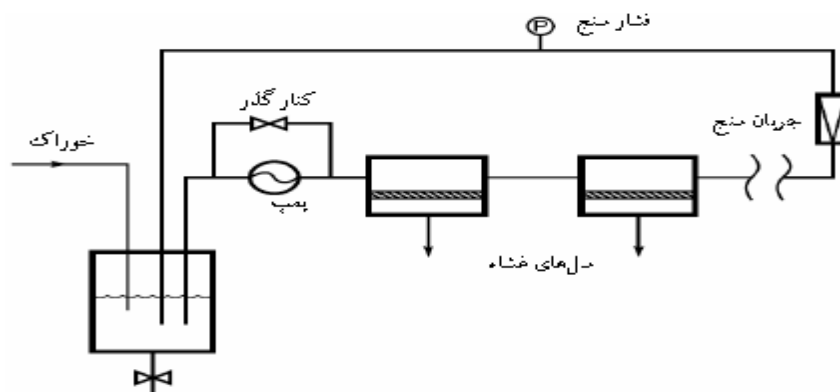
اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس است و می تواند در فشارهای عملیاتی کم  $0.3-1.5 \text{ MPa}$  عمل می کند [۹،۱۰]. در حال حاضر گسترش جهانی و کاربردهای مختلف تکنولوژی NF، نتیجه ی معرفی غشاهای ترکیبی لایه نازک (TFC) بوسیله ی پلیمریزاسیون بین سطحی در سال ۱۹۷۲ است. غشاهای ترکیبی TFC بوسیله ی لایه های انتخابی جداساز فوق العاده نازک بر روی یک بستر متخلخل پشتیبانی می شود. علاوه بر این لایه ی انتخابی بالا و بستر متخلخل پایینی برای به حداکثر رساندن کارایی غشا می تواند به طور مستقل انتخاب و مطالعه و یا اصلاح شود [۸]. غشا NF پلیمری معمولاً به دلیل اتصال گروه های عاملی خاص به شبکه غشا باردار می شوند. غشاها بسته به محیط در ارتباط با محلول بار مثبت یا منفی به خود می گیرند. کربوکسیلیک و گروه های سولفونیک اسید برای تولید بار منفی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۱] و غشا با بار مثبت با استفاده از گروه های آمینه که یون های هیدروژن را پذیرفته، تشکیل پیوند داتیو در محلول اسیدی می دهند [۱۲،۱۳].

#### ۱-۲-۱-۴- اسمز معکوس

اسمز معکوس فرآیندی است که برای نمک زدایی از آب با استفاده از غشاها به کار می رود. غشاهای اسمز معکوس باید نسبت به آب نفوذپذیر باشند و ضرورتاً نمک ها را از خود عبور ندهند. استفاده عملی از فرآیند اسمز معکوس زمانی آغاز شد که غشاهای سلولز استات نامتقارن توسط لوب و سوریراجان ساخته شدند [۷]. با استفاده از این غشاها، فرآیند نمک زدایی از آب توسط اسمز معکوس به صورت یک فرآیند عملی و کاربردی درآمده است. اولین مدول هایی که در اسمز معکوس مورد استفاده قرار گرفتند مدول های لوله ای و مدول های صفحه و قاب بودند اما مدتی بعد مدول های ماریجی نیز در فرآیند اسمز معکوس به بازار آمدند [۱۴،۱۵]. مدولهای الیاف میان تهی اسمز معکوس نیز توسط شرکت دوپونت از جنس پلی آمید تحت نام Permasep به بازار عرضه شدند [۱۶].

شکل (۱-۴) یک سیستم آزمایشگاهی متداول اسمز معکوس را نشان می دهد که معمولاً برای آزمایشات کنترل کیفیت غشا مورد استفاده قرار می گیرد. این سیستم دارای چندین سل غشایی پشت

سر هم می‌باشد که سیال به درون همه آن‌ها پمپ می‌شود. همچنین این سیستم با محلول آزمایشی ۰/۲ تا ۱/۰ درصد کلرید سدیم در محدوده فشار ۱۵۰ psi تا ۶۰۰ psi عملیات می‌کند. تانک خوراک و نرخ چرخش جریان به اندازه کافی بزرگ می‌باشد تا تغییری محسوسی در ترکیب درصد خوراک موجود در مخزن بخاطر خروج جریان از غشا ایجاد نشود.



شکل ۱-۴ سیستم آزمایش غشاهای اسمز معکوس در فشار بالا

کاربرد عمده غشاهای اسمز معکوس نمک زدایی آب‌های شور، زیر زمینی و یا آب دریا می‌باشد. با این وجود فرایندهای اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون به طور مشابه در نظر گرفته می‌شوند تفاوت در اندازه حفرات (و یا قطر ظاهری حفره) تفاوت عمده ای در کاربردهای غشا به وجود می‌آورد.

## ۱-۲-۱-۵- دیالیز

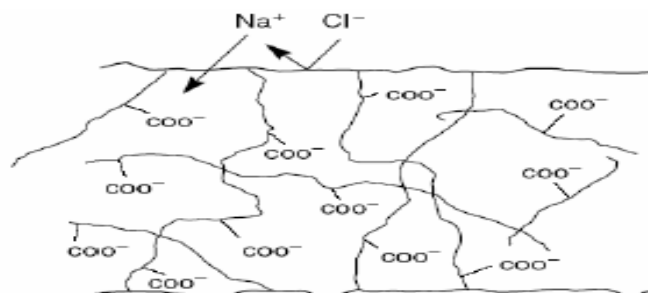
دیالیز در اصل یک فرایند نفوذ است که برای جدا سازی مواد موجود در محلول استفاده می‌شود. در این فرایند از عدم یکسان بودن غلظت در دو سمت غشاء متخلخل استفاده می‌شود. بنابر این دیالیز بواسطه ی گرادیان غلظت در مقطع غشاء انجام می‌شود. کاربرد خاص از این فرایند در کلیه ی مصنوعی است. واحد دیالیز شامل یک قسمت غشائی است که این بخش غشائی از الیاف توخالی تشکیل شده است. خون از میان فیبر توخالی حرکت می‌کند و این در حالی است که مایع دیالیز از



میان پوسته ی بخش غشائی عبور می کند. مایع دیالیز با سرعت کافی در میان پوسته جریان می یابد به نحوی که حالت اشباع پیدا نکند. مواد سمی موجود در خون از میان دیواره ی متخلخل نفوذ می کند و بوسیله ی مایع دیالیز خارج می شود. قابلیت نفوذ غشاء بوسیله ی خاصیت ذاتی غشاء و مواد حل شده در محلول تعیین می گردد. به هر حال، طول، قطر داخلی و ضخامت غشاء در طراحی این دستگاه مهم می باشد.

### ۱-۲-۱-۶- غشاهای تبادل یونی

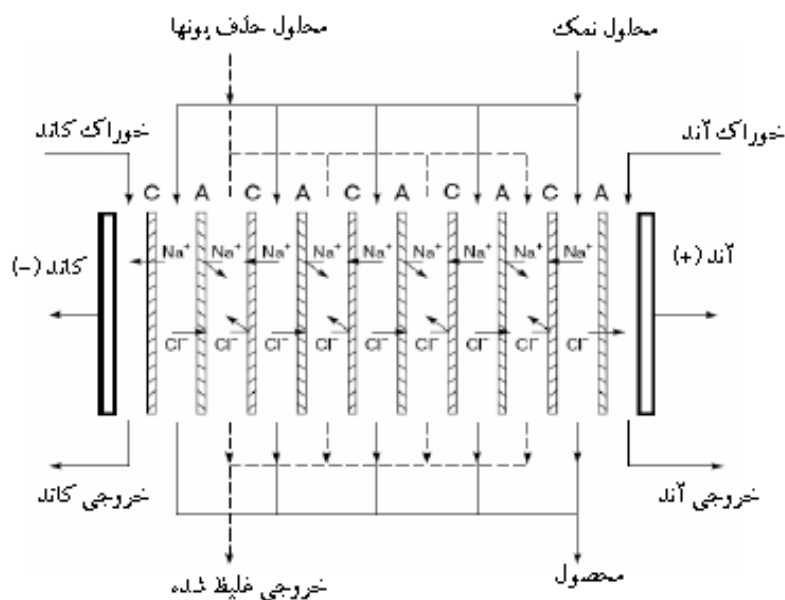
غشاهای تبادل یونی در فرآیندهای جداسازی مختلفی کاربرد دارند که از مهم ترین آنها می توان به الکترودیالیز اشاره کرد. در غشاهای تبادل یونی گروه های باردار به زنجیره پلیمری ماده غشا حمله ور می شوند. این گروه های باردار ثابت، به صورت جزئی یا به صورت کامل، مانعی برای بارهای مشابه، در روی غشا ایجاد می کند. بدین معنی که غشاهای آنیونی با گروه های مثبت ثابت، مانع از عبور یون های مثبت می شود در حالی که یون های با بار منفی به راحتی از آن عبور می کنند. به طور مشابه، یک غشا کاتیونی دارای بار منفی ثابتی است که فقط یون های با بار مثبت می توانند از آن ها عبور کنند (همانند آنچه که در شکل ۱-۵ نشان داده شده است).



شکل ۱-۵- غشا کاتیونی دارای گروه های منفی کربوکسیلیک ثابت، که نسبت به یون سدیم تراوا و نسبت به یون کلراید ناتراوا است.

الکترودیالیز فرایندی است که در آن یون های حل شده بواسطه ی اعمال یک میدان الکتریکی از

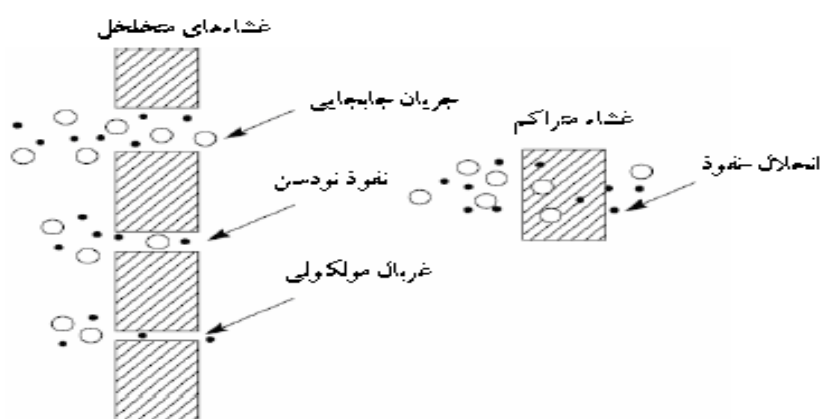
میان یک غشاء با خاصیت تبادل کنندگی یونی عبور می کنند. قوانین مربوط به الکترودیالیز بواسطه ی آزمایشات strathmann بر روی یک نمونه ی آب شور انجام شد. همانگونه که در شکل ۱-۶ مشاهده می شود، یک فرایند الکترودیالیز متشکل از یک سری غشاء کاتیونی و آنیونی است که به صورت متفاوت قرار گرفته اند و یک پتانسیل الکتریکی به انتهای آنها متصل گشته است. این سیستم برای نمک زدائی از آب شور استفاده شده است. هنگامی که آب شور شامل سدیم کلراید باشد و به داخل یک سلول معین وارد شود، کاتیون های با بار مثبت مانند یون های سدیم بوسیله ی کاتد حرکت داده می شوند. یون های سدیم می توانند از میان غشاء تبادل کاتیونی با بار منفی نفوذ کرده اما بوسیله ی غشاء تبادل آنیونی با بار مثبت دفع می گردند. به طور مشابه یون های با بار منفی مانند یون های کلر نیز به سمت آند حرکت کرده و از میان غشاء آندی عبور می کنند اما بوسیله ی غشاء کاتیونی دفع می گردند. به عنوان یک نتیجه می توان گفت که هر دو یون سدیم و کلر از محفظه ی آبکی رقیق خارج شده و به محفظه ی کناری که دارای آب شور است می روند. الکترودیالیز می تواند هم برای تغلیظ نمک و هم برای تولید آب آشامیدنی از آب شور استفاده شود.



شکل ۱-۶ نمایی از یک فرآیند الکترودیالیز

## ۷-۱-۲-۱- جداسازی گاز

در طول ۲۰ سال اخیر، جداسازی گاز به یکی از اصلی‌ترین کاربردهای صنعتی تکنولوژی غشا تبدیل شده است. هر دو غشا متراکم و متخلخل می‌توانند به عنوان سد انتخاب‌گر جداسازی گاز، مورد استفاده قرار گیرند؛ شکل (۷-۱) مکانیزم جداسازی گاز را برای این دو نوع از غشا نشان می‌دهد.



شکل ۷-۱ مکانیزم عبور گاز از غشاهای جداسازی گاز متراکم و متخلخل

سه نوع از غشاهای متخلخل که در اندازه حفره متفاوت هستند، در این شکل نشان داده شده‌اند. اگر اندازه حفره‌ها نسبتاً بزرگ باشد، بین ۰/۱ تا ۱۰ میکرون، گازها توسط جابه‌جایی از درون حفره‌های غشا عبور می‌کنند. اگر قطر حفره‌ها کمتر از ۰/۱ میکرون باشد، قطر هر حفره هم اندازه یا کوچک‌تر از مسیر آزاد مولکول‌های می‌باشد و نفوذ از درون حفره‌های این چنینی توسط نفوذ نودسن انجام می‌گیرد و همچنین سرعت انتقال هر گاز با جذر وزن مولکولی آن نسبت معکوس دارد. این رابطه قانون نفوذ گراهام نامیده می‌شود.

بالاخره، اگر حفره‌های غشا بسیار کوچک باشد (۲۰-۵ آنگستروم) گازها توسط فرآیند غربال مولکولی از درون غشا عبور می‌کنند. انتقال از میان این غشا پیچیده بوده و شامل نفوذ در فاز گاز و نفوذ نمونه-

های جذب شده روی سطح حفره‌ها ( نفوذ سطحی ) می‌باشد. این غشاهای با حفره‌های بسیار ریز در مقیاس‌های بزرگ مورد استفاده قرار نمی‌گیرند. غشاهای جداسازی گاز متخلخل بیشتر برای کارهای علمی و تحقیقات آزمایشگاهی مورد بررسی قرار می‌گیرند اما در حال حاضر جداسازی گاز بر پایه غشاهای پلیمری متراکم صورت می‌گیرد.

### ۱-۲-۱-۸- تراوش تبخیری

تراوش تبخیری یکی از فرآیندهای غشایی است که برای جداسازی مخلوط‌های مایع به کار برده می‌شود. هنگامیکه یک غشا در تماس با یک مخلوط مایع قرار می‌گیرد، جزئی که دارای تمایل بیشتری نسبت به غشا است یا داری نفوذ سریعتری است از مخلوط بازیافت می‌شود. در فرآیند تبخیر غشایی، فاز خروجی از غشا به صورت بخار می‌باشد. ویژگی مهم فرایند تراوش تبخیری آن است که میزان جداسازی با نرخ تراوش اجزای موجود در مخلوط متناسب می‌باشد. بنابراین این فرایند قادر به جداسازی مخلوط‌هایی با نقطه آزنوتروپ و یا مخلوط‌هایی که اجزای تشکیل دهنده آن نقطه جوش نزدیک به هم دارند، می‌باشد و جایگزین روش تقطیر و یا سایر روش‌هایی که توانایی جداسازی ندارند، می‌باشد. مهم‌ترین کاربرد تراوش تبخیری آب زدایی از حلال‌های آلی می‌باشد.

### ۱-۲-۲-۲- تقسیم بندی بر اساس جنس غشا

#### ۱-۲-۲-۱- غشای سرامیکی

در غشای سرامیکی جریان یا محیطی که باید تصفیه شود، از داخل کانال‌های حامل غشا عبور داده می‌شود. ذرات در صورتی که بزرگ‌تر از شعاع حفرات غشا باشند باقی‌مانده و نشست می‌کنند و ماده تغلیظ شده‌ای را ایجاد می‌کنند.

در این غشاها، هیچ افزودنی موردنیاز نبوده و محدودیتی در دمای فرآیند وجود ندارد. فیلتراسیون به

کمک سرامیک، یک فرایند با انتخاب پذیری بالاست که بدون تبدیلات فازی است. ولی در کنار این مزایا، معایبی مانند هزینه ساخت بالا و مشکل بودن انجام اصلاحات بعدی بر روی غشا نیز وجود دارد.



شکل ۸-۱ نمونه ای از یک غشای سرامیکی

اخیراً غشاهای فیبری توخالی که از جنس سرامیک ساخته می شوند بر ای ساخت کنتاکتورهای غشائی استفاده شده است. این جایگزینی باعث افزایش طول عمر کنتاکتور غشائی می شود که یکی از مزایای غشاهای سرامیکی است. پایه غشاهای سرامیکی متشکل از اکسید آلومینیوم یا کربید سیلیکون با حفرات باز است این ماده نه تنها می تواند نفوذ پذیری را بالا ببرد بلکه نیازهای مربوط به پایداری مکانیکی را مرتفع می سازد، غشاهای سرامیکی برای اهداف الترافیلتراسیونی و میکروالترافیلتراسیونی ساخته شده اند. توسعه ی این غشاهای سرامیکی عمدتاً به دلیل نیاز به داشتن غشاهایی با تحمل حرارتی و شیمیایی بالاتر، انجام شد زیرا غشاهای پلیمری محدودیت دمای استفاده شدن دارند. به طور کلی این غشاها که شامل اکسیدهای آلومینیوم، زیرکونیوم، تیتانیوم و سیلیسیوم می باشند، دارای مزایایی مانند مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالا، طول عمر زیاد، مقاومت خوردگی و باکتریایی بالا، امکان احیا، امکان تمیزکردن و کنترل مطلوب اندازه حفرات هستند.

## ۱-۲-۲-۲- غشای فلزی

این غشاها که در حال حاضر بیشتر در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، معمولاً از جنس فولاد ضد زنگ، سیلیس، آلومینیوم، نقره، نیکل و برخی از آلیاژها هستند. خصوصیت برجسته‌ای که در رابطه با این غشاها مطرح است، مقاومت آن‌ها در برابر خوردگی است. در اکثر موارد استفاده از فولاد ضد زنگ به عنوان پایه غشای فلزی پیشنهاد شده است. ساختار غشا با این فلز هزینه‌ی کم و استحکام مکانیکی بالایی داشته است و در فرایندهای صنعتی تولید و خالص سازی هیدروژن، از لحاظ شیمیایی بی‌اثر است.



شکل ۱-۹ نمونه‌ای از یک غشای فلزی

## ۱-۲-۲-۳- غشای پلیمری

از جمله غشاهای پلیمری می‌توان به غشاهای ساخته شده از جنس پلی‌روپیلن، تفلون، پلی‌آمید، پلی‌ایمید و پلی‌اتر سولفون اشاره کرد. هر کدام از این مواد بر اساس ساختار شیمیایی خود، حلالیت مواد و مقاومت در برابر دما و PH محیط مورد استفاده قرار می‌گیرند. تخلخل بالا یکی از ویژگی‌های غشاهای پلیمری است. غشاهای پلیمری در بازیافت هیدروکربن‌ها و

گازهایی به کار می‌روند که در فرایندهای مربوطه وارد اتمسفر شده و در نتیجه در کاهش آلاینده‌های محیطی بسیار با ارزش‌اند.

از غشاهای پلیمری می‌توان در کاربردهای دیگر مانند خالص‌سازی هیدروژن در پالایشگاه‌ها، باز یافت مونومر در واحدهای پلی اولفین، بازیافت بخارهای بنزین در انبارها و جایگاه‌های سوخت رسانی، جداسازی گازها استفاده کرد. غشاهایی که بطور گسترده در جداسازی گازها استفاده می‌شوند به ۲ گروه و به شرح زیر تقسیم می‌شوند.

پلیمرهای شیشه‌ای

پلیمرهای پلاستیکی



شکل ۱-۱۰ - نمونه‌ای از یک غشای پلیمری

### ۱-۲-۲-۳-۱ - پلیمرهای شیشه‌ای:

غشاهای شیشه‌ای عمدتاً از پلیمرهایی ساخته می‌شوند که در زیر دمای انتقال شیشه‌ای کار می‌کنند. در حالت شیشه‌ای پلیمرها سخت و شکننده هستند و در این حالت تحرکات و جابه‌جایی

مولکولی حداقل و سرعت نفوذ مولکول های بزرگ کم است. این پلیمرها غالبا گازها را بر مبنای اختلاف اندازه مولکولی شان از هم جدا می کنند. مولکول های کوچک تر و متراکم تر دارای تراوش پذیری بالایی هستند. در زمینه غشاهای لاستیکی پلی اورتان تراوش پذیری بالایی دارد و در جداسازی هیدروکربن های سنگین مورد استفاده قرار می گیرند. پلیمرهای شیشه ای، غشاهای مناسبی برای جداسازی مخلوط الفین ها از پارافین ها هستند.

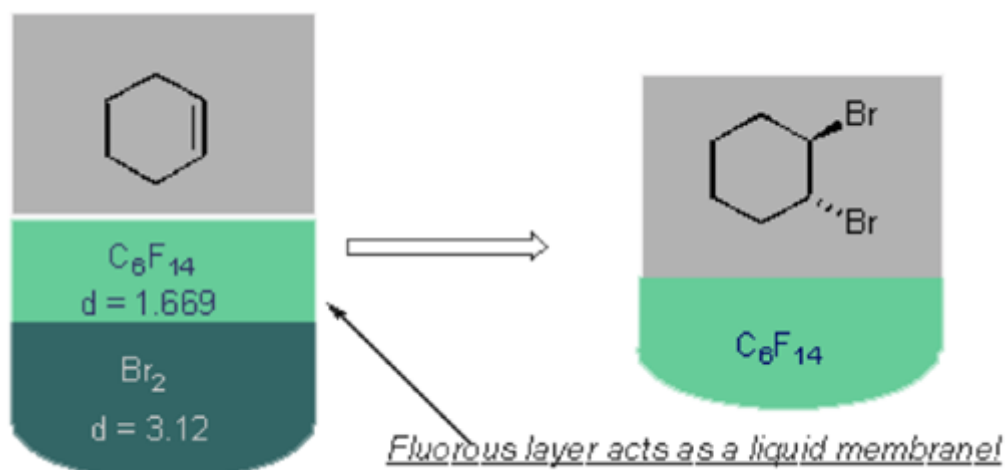
### ۱-۲-۲-۳-۲- پلیمرهای پلاستیکی:

غشاهای لاستیکی از پلیمرهایی ساخته می شوند که در بالای دمای انتقال شیشه ای شان کار می کنند. این غشاها نرم و بسیار انعطاف پذیر هستند. جداسازی گازها در این غشاها بر مبنای اختلاف انحلال پذیری اجزا صورت می گیرد. از مهم ترین پلیمرها در جداسازی گاز پلی امیدها، پلی سولفون ها، پلی فنیلن اکسید و غشاهای استات سلولز هستند. در طول دو دهه گذشته پلیمرهای جدیدی نیز برای جداسازی گازها توسعه یافته اند، بزرگ ترین گروه از این پلیمرها، پلی ایمیدها هستند. برخلاف تلاش های انجام شده، فقط چیزی کمتر از ۱۰ پلیمر هستند که در صنایع جداسازی گازها به صورت تجاری از آن ها استفاده می شود. تراوش پذیری گازها در پلیمرها اهمیت عملی برای جداسازی گاز دارند

### ۱-۲-۲-۴- غشای مایع

غشای مایع است بین دو فاز دیگر که انتقال جرم بین آن ها را کنترل می کند. اگر این فاز میانی یک مایع امتزاج ناپذیر با دو فاز دیگر باشد، نقش یک غشای مایع را خواهد داشت.





شکل ۱-۱۱ نمونه ای از یک غشای مایع

غشاهای مایع به سه صورت وجود دارند:

امولسیون

پایه ای

جریانی

### ۱-۲-۳- تقسیم بندی بر اساس شکل هندسی غشا

#### ۱-۲-۳-۱- صفحه ای<sup>۱</sup>

برای افزایش سطح غشا از قالبهای مختلف استفاده می شود ساده ترین طراحی شامل صفحات صاف در غشای فیلتر پرس است؛ که به آن طرح صفحه ای قالبی گفته می شود. در این سیستم چندین لایه غشا به فرم ساندویچ بین دیواره محافظ قرار دارند و جریان ورودی به درون مجاری باریک این سیستم رانده می شود.

<sup>۱</sup> Flatsheet

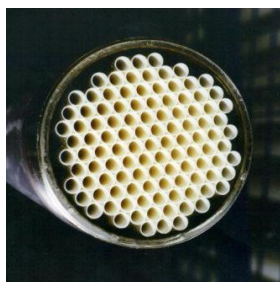


شکل ۱-۱۲- نمونه ای از یک قالب صفحه ای

معمولا صافی به قسمتهایی تقسیم می شود و جریان مواد از بین این غشاهای موازی عبور می کنند. این قسمتها به وسیله دیواره هایی از هم جدا می شوند و هرکدام به دیواره های غیر قابل نفوذی منتهی می شوند که جریان را معکوس می نمایند و نوعی جریان ردیفی در این سیستم برقرار می کنند.

### ۱-۲-۳-۲- لوله ای<sup>۱</sup>

در این سیستم غشاها به صورت دسته جات موازی در یک لوله استنلس استیل، سرامیک یا پلیاستیکی متخلخل قرار می گیرند. قطر لوله ای که این مجموعه را در بر می گیرد در حدود ۱۰ میلی متر است و تعداد این دسته جات بین چهار تا هشت عدد می باشد. جریان ورودی از مرکز این لوله ها وارد می شود Retentate به موازات لوله و Permeate در جهت عمود بر آن خارج می شود. غشاهای لوله ای در غلظت‌های بالایی از جامد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷].

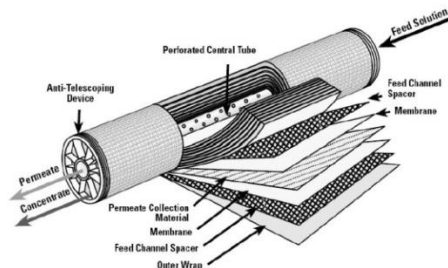


<sup>۱</sup>Tubular

شکل ۱-۱۳- نمونه ای از یک قالب لوله ای

### ۱-۲-۳- مار پیچی<sup>۱</sup>

در اسمز معکوس از این نوع قالب استفاده می شود. در این طرح بدنه اصلی از غشاهایی تشکیل شده که در اطراف لوله متخلخل جمع آوری پیچیده شده اند. هریک از این غشاها با دو لایه پوشش متخلخل و تراوا از هم جدا شده اند و در حد فاصل این لایه ها غشاهای جداساز وجود دارد که امکان جریان آسان پساب از میان غشا را فراهم می کنند. سطح غشا در این مورد معمولا ۰/۶ تا ۱ متر مربع می باشد. انواع تجاری معمولا طولی معادل ۱۰۰ تا ۱۵۰ سانتی متر و قطرشان ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۵ می باشد. غشاهای مارپیچی را می توان بر حسب نیاز، در دماها و فشارهای بالا مورد استفاده قرار داد.



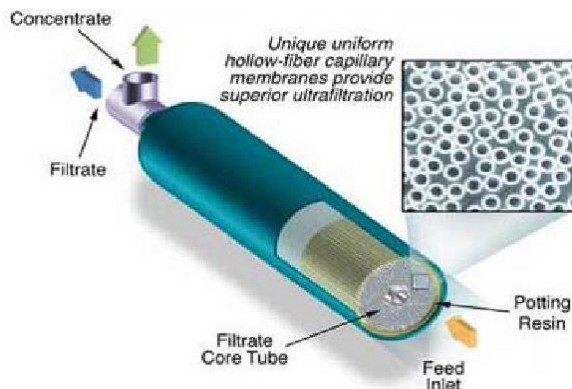
شکل ۱-۱۴- نمونه ای از یک قالب مارپیچی

### ۱-۲-۳-۴- فیبر تو خالی<sup>۲</sup>

این نوع از قالبهای غشایی شامل ۴۵ تا ۳۰۰۰ عدد فیبر میان تهی می باشند که به صورت موازی با هم قرار گرفته اند و از انتها در داخل رزین جاسازی شده اند و نهایتا فیبرهای صافی درون لوله جمع آوری کننده پساب قرار داده گرفته اند. سطح خارجی دیواره فیبرهای میان تهی به دیواره داخلی شباهت ندارد و دارای ساختمانی زبر و خشن می باشد که دارای نقش محافظت کننده است. ورودی فیلتراسیون به درون فیبرها هدایت شده و پساب در فضای خارج فیبرها جمع آوری و از سمت بالای

<sup>۱</sup> SpiralWound  
<sup>۲</sup> HollowFiber

لوله خارج می شود. در فرایند فیلتراسیون جریان متقاطع نیز، الیاف میان تهی را می توان تحت عملیات شستشوی معکوس قرار داد [۱۸].



شکل ۱-۱۵- نمونه ای از یک قالب فیبر تو خالی

#### ۱-۲-۴- تقسیم بندی بر اساس ساختار غشا

این تقسیم بندی بر اساس وجود یا عدم وجود حفره است که مطابق با آن، غشاها به سه دسته کلی

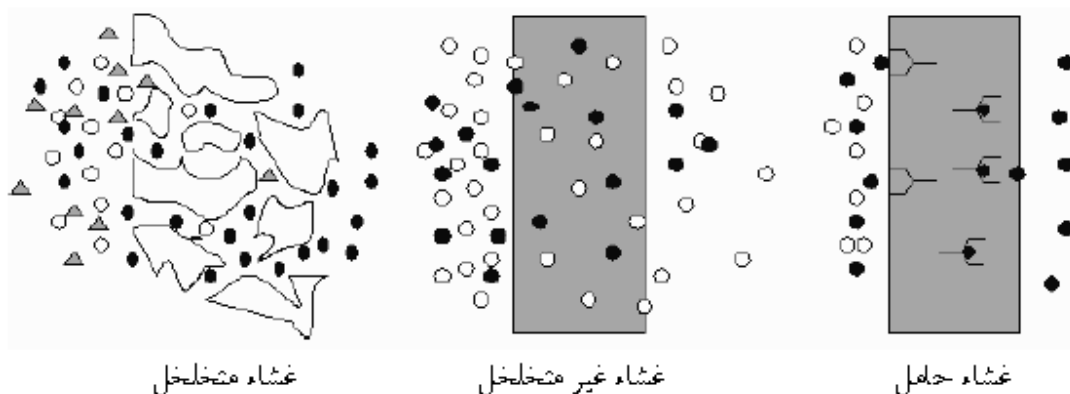
تقسیم بندی می شوند:

غشاهای متخلخل

غشاهای غیرمتخلخل

غشاهای حامل

لازم به ذکر است که تقسیم بندی فوق، تمام غشاها و ساختارهای غشائی موجود را شامل نمی شود و فقط به دلیل راحتی در درک اصول کلی جداسازی بیان شده است. عموماً همه غشاها ساختار مشخصی دارند و یکی از این حالتها را شامل می شوند اما بعضی غشاها هم مانند غشاهای اسمز معکوس حالتی میانی دارند؛ بدین معنی که نه دارای خلل و فرج چندان مشخصی هستند و نه کاملاً عاری از حفره هستند. در شکل (۱-۱۵) این سه نوع ساختار غشا نشان داده شده اند [۱۹].



شکل ۱-۱۶ شماتیک سه نوع اصلی غشاها

### ۱-۱-۴-۲-۱- غشاهای متخلخل

در غشاهای متخلخل اندازه حفره‌ها مهم‌ترین عامل در جداسازی بشمار می‌آید و نوع ماده سازنده غشا در میزان شار جریان عبوری یا میزان پس‌دهی تأثیر چندانی ندارد بلکه در پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی غشا اثرگذار است. غشاهای متخلخل بین ذرات با اندازه‌های مختلف تفاوت قائل می‌شوند و بر همین اساس یعنی تفاوت موجود در اندازه ذرات، جداسازی را انجام می‌دهند. غشاهایی که در فرایندهای الترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرند از این دسته هستند. بنابراین در این نوع غشاها، هنگامی که اندازه ذرات موجود در محلول تفاوت زیادی با قطر حفره‌ها داشته باشند انتخاب پذیری غشا بالا رفته و صرفاً ذرات کوچکتر اجازه عبور می‌یابند [۱۹].

قطر حفره‌های غشاها در محدوده ۰/۱ تا ۱۰ میکرون می‌باشد و تمامی ذراتی که اندازه آن‌ها از قطر بزرگ‌ترین حفره بیشتر باشد از عبور و گذر از درون غشا باز می‌مانند و وارد جریان پس‌ماند می‌گردند. ذراتی که قطر آن‌ها از قطر بزرگ‌ترین حفره کوچکتر، اما از قطر کوچکترین حفره بزرگتر باشد بسته به توزیع اندازه حفره به طور جزئی پس‌زده می‌شوند. ذراتی که اندازه آن‌ها از قطر کوچک‌ترین حفره‌ها هم کمتر باشد از غشا عبور می‌نمایند. لذا مشخص است که در این نوع غشاها، جداسازی ذرات تابعی از اندازه ذرات، اندازه حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها است. در کل فقط ذراتی که تفاوت آشکاری در اندازه دارند می‌توانند توسط این نوع غشاها از هم جدا شوند [۱].

## ۱-۲-۴-۱-۲- غشاهای غیر متخلخل

ویژگی غشاهای غیر متخلخل این است که نفوذپذیری و گزینش‌پذیری از خواص ذاتی آنهاست . غشاهای غیر متخلخل دارای این توانایی هستند که حتی ذرات با اندازه‌های تقریباً برابر را نیز از یکدیگر جدا نمایند و روند جداسازی در این نوع غشاها بدین صورت است که مواد در غشاء حل می‌شوند، سپس نفوذ می‌کنند در واقع تفاوت در میزان حلالیت یا نفوذ اجزاء در بستر پلیمری عامل اصلی جداسازی اجزای یک مخلوط توسط این غشاها می باشد برخلاف غشاهای متخلخل که مواد بدون حل شدن و براساس خواص فیزیکی و شیمیایی مولکولها از یکدیگر جدا می‌شوند قابل ذکر است که در پلیمرهای لاستیکی که در دماهای معمولی نرم و کائوچو مانند هستند این امر سبب می‌گردد تا جذب مولکولها در این مواد، از نفوذ آنها در این مواد تاثیر بیشتری بر تراوش پذیری داشته باشد. اما در پلیمرهایی شیشه ای که در دماهای معمولی سخت و شیشه مانند هستند، عامل نفوذ پارامتر تاثیر- گذارتری بر تراوش پذیری می‌باشد. با توجه به این توضیحات در غشاهای غیر متخلخل خصوصیات ذاتی پلیمر سازنده غشا در انتخاب پذیری و تراوش پذیری غشا اثرگذار می‌باشد. وقتی غشاهای جداسازی گاز یا تراوش تبخیری را جزء دسته غشاهای غیر متخلخل برمی‌شماریم این بدان معنی نیست که این غشاها لزوماً هیچ حفره ای ندارند؛ بلکه بدلائل مختلفی که به شرایط ساخت غشا مربوط می‌شود، اندازه حفره‌های این غشاها در مقایسه با غشاهای متخلخل خیلی کوچک تر می‌باشند. به طور کلی بحث تخلخل و یا عدم تخلخل غشاها مربوط به غشاهای پلیمری می‌گردد [۱۹].

## ۱-۲-۴-۱-۳- غشاهای حامل

در این دسته از غشاها، خود غشا یا ماده سازنده آن عامل جداسازی نیست، بلکه جداسازی از طریق مولکول‌های یک ماده حامل خاص دیگر انجام می‌گیرد. کار این ماده حامل این است که به طور انتخابی، مولکول‌های خاصی از خوراک غشا را در آن سمت تحویل گرفته و آنها را در سمت جریبان

عبوری تحویل می‌دهد. در اینجا، دو حالت متفاوت می‌تواند وجود داشته باشد، یکی اینکه ماده حامل چسبیده به بدنه غشا است و تحرکی ندارد و دیگری این که ماده حامل به صورت یک ماده حل شونده در یک مایع درون حفره‌های غشا قرار گرفته و توانایی حرکت دارد. نوع مولکول ماده حامل، تعیین کننده انتخابگری غشا نسبت به اجزاء موجود در محلول می‌باشد. با انتخاب یک ماده حامل مناسب می‌توان به انتخابگری بالایی دسترسی پیدا کرد. ماده ای که با این غشاها جدا می‌شود می‌تواند گاز، مایع، یون و یا غیر یون باشد. عملکرد این غشاها تا حدی شبیه غشاهای سلولی می‌باشد [۱۹].

### ۱-۲-۴-۲- ساختار متفاوت غشاها از دیدگاه تقارن ساختاری

می‌توان غشاها را براساس تقارن ساختاری یا عدم وجود این تقارن هم دسته بندی نمود. بر این اساس می‌توان غشاها را به دو دسته زیر تقسیم و طبقه بندی کرد:

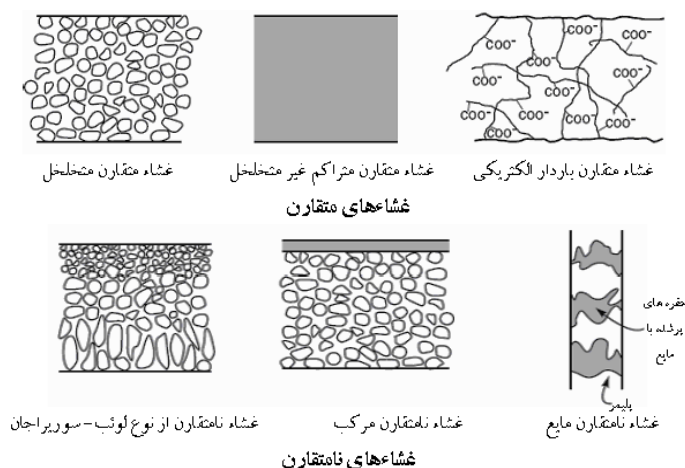
۱- غشاهای متقارن

۲- غشاهای نامتقارن

بحث تقارن یا عدم تقارن در ساختار غشاها اولین بار توسط لوب و سوریراجان مطرح گردید که موفق شدند غشائی نامتقارن از جنس سلولز استات تهیه کنند که دارای یک لایه نازک و جداساز در قسمت بالایی غشا بود که همین لایه، خواص جداسازی بسیار مناسبی را برای غشا سلولز استات ایجاد می‌نمود [۲۰].

ساختار غشاهای متقارن در تمام طول غشا از بالا تا پایین یکسان بوده و دارای سطح بالایی و زیرین مشابهی هستند، یعنی می‌توان آن‌ها را از هر دو طرف بکار برد. این غشاها در همه نقاط دارای ساختاری تقریباً مشابه می‌باشند و می‌توانند متراکم، چگال یا متخلخل باشند. درحالی که قسمت‌های مختلف غشاهای نامتقارن یکسان نمی‌باشد. به عنوان مثال شکل حفره‌ها در قسمت‌های مختلف این غشاها با هم متفاوت هستند. بسیاری از غشاهای نامتقارن از دو لایه تشکیل یافته‌اند که هر دو لایه

تحت یک فرآیند و از یک ماده تشکیل یافته اند، اما ساختار و تراوش پذیری این لایه‌ها با هم متفاوت می‌باشد. لایه بالایی که آن را بیشتر با نام لایه متراکم می‌شناسیم کار اصلی جداسازی را انجام می‌دهد و لایه زیری که تخلخل بیشتری دارد به عنوان لایه نگه‌دارنده برای افزایش مقاومت مکانیکی غشا انجام وظیفه می‌نماید. نوع دیگری از غشاهای نامتقارن غشاهای مرکب می‌باشند که غشا از دو لایه یا چند لایه تشکیل شده که در اثر فرآیندهای متفاوتی ایجاد گردیده اند. شماتیک غشاهای موجود در این تقسیم‌بندی در شکل (۱-۱۶) نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود سه دسته غشاهای متخلخل، غیر متخلخل و باردار الکتریکی در دسته غشاهای متقارن و سه دسته غشاهای لوئب-سوریراجان، مرکب و غشاهای مایع در دسته غشاهای نامتقارن قرار داده شده اند. لازم به ذکر است که این تقسیم‌بندی در مورد غشاهای پلیمری است ولی غشاهای سرامیکی و فلزی که روش ساخت کاملاً متفاوتی با غشاهای پلیمری دارند هم می‌توانند دارای ساختاری متقارن یا نامتقارن باشند.



شکل ۱-۱۷ ساختار غشاهای متقارن و نامتقارن

## ۱-۲-۴-۲-۱-۱ - غشاهای متقارن

### ۱-۱-۲-۴-۲-۱-۱ - غشاهای متخلخل متقارن

این نوع از غشاها، شار بسیار زیادتری را نسبت به غشاهای متقارن متراکم دارند که اصول کار آن‌ها بر



اساس تفاوت در اندازه ذرات می باشد. عمده روش تولید این غشاها روش تغییر فاز است تقریباً نیمی از غشاهای متخلخل متقارن از این روش ساخته می شوند و کاربردهای زیادی در ساخت باتری به عنوان صفحات فضا خنثی یا در پیل‌های سوختی دارند. روش‌های دیگری نیز برای تولید غشاهای متخلخل وجود دارد که عبارتند از روش کششی، روش حک اثر، استخراج که در بخش‌های بعدی این روش‌ها نیز ارائه می‌شوند.

### ۱-۲-۴-۲-۱-۲- غشاهای متقارن متراکم غیر متخلخل

کلیات مفاهیم مربوط به این غشاها مشابه غشاهای غیر متخلخل است. این غشاها به صورت یک فیلم متراکم بدون حفره هستند که انتقال اجزاء از درون آن‌ها به صورت نفوذ تحت نیروهای محرکه متفاوت از قبیل فشار، اختلاف غلظت و پتانسیل الکتریکی انجام می‌شود. جداسازی اجزاء مختلف یک مخلوط به طور مستقیم به سرعت انتقال نسبی آن‌ها از درون غشا وابسته است که با نفوذپذیری و حلالیتشان از مواد غشا تعیین می‌گردد. غشاهای متراکم متقارن، بدلیل شار جریان عبوری کمی که از خود نشان می‌دهند، گاهی اوقات فقط جهت مقاصد عملی مورد استفاده قرار می‌گیرند و معمولاً کاربردهای آزمایشگاهی دارند.

### ۱-۲-۴-۲-۱-۳- غشاهای متقارن باردار الکتریکی

این نوع غشاها می‌توانند متراکم یا متخلخل باشند؛ ولی اغلب اوقات این غشاها دارای حفره‌های ریزی هستند که در بدنه این حفره‌ها، یون‌هایی با بار مثبت یا منفی بطور ثابت قرار دارند. آن دسته که دارای یون‌های مثبت هستند عموماً با نام غشاهای تبادل آنیونی شناخته می‌شوند؛ چراکه بدلیل وجود بار مثبت در ساختار خود می‌توانند با آنیون‌های (ذرات با بار منفی) موجود در محلول مجاور خود پیوند دهند و آن دسته که دارای یون‌های با بار منفی در ساختار خود هستند، به غشاهای تبادل کاتیونی معروف هستند و توانایی تبادل کاتیون‌ها را دارند. کار اصلی جداسازی در غشاهای باردار تبادل

کاتیونی یا آنیونی از طریق دفع یون‌های دارای بار مشابه یون‌های غشا به انجام می‌رسد و اندازه حفره-ها تاثیر چندانی در جداسازی ندارد. لذا جداسازی متاثر از بار و غلظت یون‌های موجود در محلول است. برای مثال، در برابر عبور یون‌های تک ظرفیتی ممانعت کمتری وجود دارد تا یون‌ها دو ظرفیتی و در محلول‌هایی که قدرت یونی بالایی دارند، انتخاب پذیری کاهش پیدا می‌کند. از این غشاها در فرایند الکترودیالیز محلول‌های الکترولیتی استفاده می‌شود.

### ۱-۲-۴-۲- غشاهای نامتقارن

شدت انتقال اجزاء از درون غشا، با ضخامت غشا نسبت معکوس دارد. بنابر دلایل اقتصادی، مقادیر زیاد انتقال جرم از بستر غشاها، مطلوب و مورد نظر می‌باشد. به همین دلیل غشاها باید تا حد امکان نازک باشند. با استفاده از تکنولوژی مرسوم ساخت فیلم‌ها، می‌توان فیلم‌هایی بدون شیار و ترک و با مقاومت مکانیکی خوب ساخت که حدوداً ۲۰ میکرون ضخامت داشته باشند. ساخت و توسعه تکنولوژی ساخت غشاهای نامتقارن یکی از بزرگترین اکتشافات این زمینه در ۳۰ سال اخیر بوده است. غشاهای نامتقارن از یک لایه بسیار نازک به نام لایه سطحی یا لایه جداساز بر روی یک نگه‌دارنده بسیار ضخیم تر و متخلخل تشکیل یافته اند. لایه سطحی و لایه زیری آن می‌توانند در یک فرایند یا در فرایندهای مجزا تشکیل شده باشند. در غشاهای مرکب معمولاً لایه‌های ایجاد شده از مواد متفاوتی ساخته شده اند، اما همیشه هم اینطور نیست. می‌توان غشا مرکبی ساخت که دو لایه آن از یک جنس باشند. اما روش ساخت این لایه‌ها لزوماً با هم متفاوت می‌باشند. لایه زیری نقش نگه‌دارنده و تامین کننده مقاومت مکانیکی را دارد و لایه نازک بالایی کار اصلی جداسازی را انجام می‌دهد. از آنجائیکه این لایه خیلی نازک است می‌تواند شار بالایی داشته باشد. به همین خاطر است که غشاهای مرکب بدلیل شار بالا با توجه به ساختار نامتقارنی که دارند بهترین گزینه برای بسیاری از فرآیندهای جداسازی صنعتی می‌باشند. عموماً روش ساخت غشاهای نامتقارن یا روش تغییر فاز و یا یکی از تکنیک‌های ساخت غشاهای مرکب می‌باشد.

غشاهای نامتقارن به سه ساختار اساسی زیر تقسیم بندی می‌شوند :

غشا نامتقارن با لایه رویی متخلخل

غشا نامتقارن با لایه رویی متراکم

غشا مرکب با فیلم نازک رویی

غشاهای نامتقارن با روش تغییر فاز ( جدایی فاز ) ساخته می‌شوند. همان‌طور که گفته شد غشاهای نامتقارن متخلخل در فرآیندهای دیالیز، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون بکار برده می‌شوند ولی از غشاهای نامتقارن با لایه رویی متراکم در فرآیندهای اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و جداسازی گاز استفاده می‌شود.

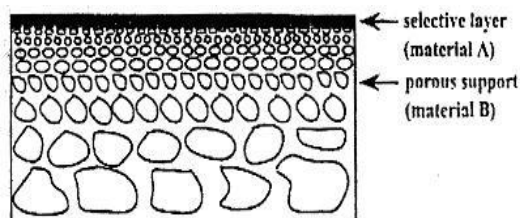
غشا مرکب، شامل یک لایه نازک رویی پلیمری می‌باشد که به صورت مجزا ساخته می‌شود و در روی یک نگهدارنده متخلخل قرار داده می‌شود. این نوع غشاها اغلب برای فرآیندهای اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون و گاهی اوقات برای تبخیر غشائی بکاربرده می‌شوند. اولین غشا نامتقارن توسط لوتب و سوریراجان در سال ۱۹۶۲ با استفاده از سلولزاستات برای نمک زدایی از آب شور در UCLA ساخته شد و در آنجا مورد استفاده قرار گرفت.

### ۱-۳- غشاهای ترکیبی<sup>۱</sup>

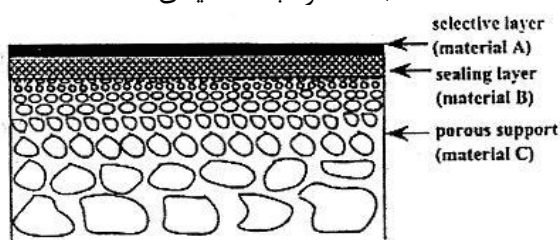
غشاهای مرکب حداقل دارای دو جزء در ساختار خود هستند که نوع جنس آنها نیز متفاوت است. دو نوع از غشاهای مرکب با فیلم نازک متداول در شکل (۱-۱۷) نشان داده شده‌اند. شکل (۱-۱۷-الف) یک غشا مرکب تک لایه‌ای است که شامل یک نگهدارنده متخلخل و یک لایه نازک بالایی انتخابگر می‌باشد. نگهدارنده متخلخل باعث افزایش مقاومت مکانیکی غشا می‌شود در حالیکه لایه بالایی عمل اصلی جداسازی را انجام می‌دهد. مقاومت در برابر انتقال جرم در این قسمت وجود دارد. غشا مرکب چند لایه‌ای که در شکل (۱-۱۷-ب) نشان داده شده است شامل یک نگهدارنده متخلخل و دو لایه با

<sup>۱</sup> Composite membranes

جنس‌های مختلف با کارایی خاص می‌باشد .



(a) غشا مرکب تک لایه‌ای



(b) غشا مرکب چند لایه‌ای

شکل ۱-۱۸ ساختار غشاهای مرکب با فیلم نازک (الف) تک لایه‌ای، (ب) چند لایه‌ای

غشاهای مرکب معمولاً در مواقعی مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبور اجزاء بوسیله مکانیزم انحلال و نفوذ کنترل می‌شود (اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، جداسازی گاز و تبخیر غشائی). لایه انتخابگر در این غشاها با یکی از روش‌های لایه‌سازی، پوشش انحلالی، پلیمراسیون در سطح مشترک و یا پلیمراسیون پلاسمایی به نگهدارنده متخلخل متصل می‌شود. غشاهای مرکب در مقایسه با غشا نامتقارن یکپارچه مزیت‌هایی دارند که برخی از آن‌ها عبارتند از:

- ۱- انتخاب دو جنس متفاوت برای لایه جداساز و نگهدارنده متخلخل
- ۲- می‌توان از روش‌های جداگانه‌ای برای ساخت لایه‌های جداساز و ساخت نگهدارنده متخلخل استفاده کرد که در این صورت بهینه‌سازی ساختار لایه‌ها و نگهدارنده متخلخل آسان‌تر خواهد بود.
- ۳- کنترل ضخامت لایه جداساز به آسانی قابل انجام است .
- ۴- بخاطر اینکه مقدار خیلی کمی پلیمر برای تشکیل لایه جداساز نیاز می‌باشد (حدود ۱ گرم پلیمر به ازای ۱ متر مربع برای ساخت لایه‌ای به ضخامت حدود ۱ میکرومتر) می‌توان از مواد خیلی گران

قیمت (بیشتر از ۱۰۰۰ دلار به ازای هر پوند) برای ساخت لایه جداساز استفاده کرد.

در اغلب موارد غشاهای اولترافیلتراسیون متخلخل که با روش رسوب گذاری غوطه‌وری ساخته می‌شوند به عنوان نگهدارنده مکانیکی در غشاهای مرکب مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نگهدارنده متخلخل باید خواص زیر را داشته باشد:

۱- نگهدارنده باید در برابر حلال یا مخلوط حلال از لحاظ شیمیایی مقاومت داشته باشد تا لایه جداساز نازک بتواند شکل بگیرد.

۲- نگهدارنده متخلخل باید دارای تخلخل سطح بالا و اندازه حفره پایین باشد. تخلخل سطح بالا خیلی مهم است بخاطر اینکه نگهدارنده نباید هیچ گونه مقاومتی در برابر انتقال جرم ایجاد کند. برای قراردادن لایه جداساز بر روی نگهدارنده با روش‌های ذکر شده حتماً باید اندازه حفره‌های نگهدارنده کوچک باشد.

دو روش مهم که اغلب اوقات برای ساخت غشاهای مرکب در مقیاس تجاری از آن‌ها استفاده می‌شود عبارتند از:

پلیمراسیون در سطح مشترک

پوشش انحلالی

در میان روش‌های موفق مختلف، پلیمریزاسیون بین‌سطحی با علاقه خاصی پذیرفته شده است. این روش در تاریخ تکنولوژی غشا دست‌یابی به موفقیت قلمداد می‌شود و برای غشا اسمز معکوس توسعه داده شد. از مزیت پلیمریزاسیون بین‌سطحی که واکنش خود مهار شده تعریف می‌شود، منبع محدود واکنش دهنده و نیاز به زمان کوتاه برای واکنش است. لایه پوست تولید شده توسط این روش به طور کلی نگهدارنده املاح، شار نفوذ و کنترل بهروری فرآیند غشا است.

این تکنیک بر پایه یک واکنش بسپارش تراکمی بین دو مونومر است که یک آمین polyfunctional (به طور مثال PIP) و آسیل کلرید polyfunctional (به عنوان مثال TMC) صورت می‌پذیرد. مونومرها در حلال‌های غیرقابل‌امتزاج (آبی و آلی) حل می‌شوند و در ابتدا محلول‌آبی حاوی آمین روی

ساپورت mesoporous ریخته می‌شود. در مرحله بعد ساپورت در تماس با محلول آلی شامل مونومر- های آسیل کلرید قرار می‌گیرد و یک فیلم پلی‌آمید به سرعت در واسط تشکیل می‌شود. با توجه به حلالیت کم آسیل کلرید در آب و حلالیت بهتر آمین در حلال‌های آلی، فیلم ساخته شده از پلی‌آمید در بالای ساپورت مزوپور رشد می‌کند. عملاً، فیلم ساخته شده از پلی‌آمید سطحی مانع از هر گونه انتشار بیشتر آمین به سمت فاز آلی می‌شود و پلیمریزاسیون متوقف می‌شود [۲۱].

با روش پلیمریزاسیون بین سطحی یک غشای TFC با ساپورت متخلخل و لایه جداساز به طور جداگانه می‌تواند بهینه شود. در طول این سالها کارهای زیادی روی بهبود و عملکرد جداسازی غشا با تغییر شیمی سطح و مورفولوژی انجام شده است، انتخاب مونومر مناسب به عنوان افزودنی یک فاکتور کلیدی در تعیین نتیجه‌ی خواص شیمیایی و عملکرد آن است [۲۲]. روش پوشش انحلالی مستلزم رسوب دادن محلول پلیمری رقیق روی سطح غشا متخلخل و به دنبال آن خشک کردن فیلم مایع نازک می‌باشد.

ساده بودن این فرآیند برای تولید و ساخت غشا در مقیاس تجاری بسیار جالب توجه می‌باشد، اما با استفاده از روش پوشش انحلالی ساخت غشاهای مرکب با لایه نازک کمتر از یک میکرومتر عاری از ترک و حفره بسیار دشوار است. این ترک‌ها با پوشش ناقص حفره‌های سطح غشا نگهدارنده بعد از تبخیر کامل حلال ایجاد می‌شوند. پوشش ناقص حفره‌های سطح غشا از نفوذ محلول پوششی به درون ساختار غشا نگهدارنده متخلخل ناشی می‌شود. روشهای مختلفی برای غلبه بر مشکلاتی که در حین تشکیل لایه جداساز با استفاده از روش پوشش انحلالی ایجاد می‌شوند، پیشنهاد شده است. یکی از این روش‌ها، بکار بردن پلیمرهایی با وزن مولکولی خیلی بالا است. کوروس<sup>۱</sup> پیشنهاد کرد [۲۳] که اگر اندازه‌های زنجیره پلیمری مواد پوششی از بزرگترین اندازه حفره سطح نگهدارنده غشا بیشتر باشد می‌توان غشا مرکب با لایه نازک عاری از ترک و حفره ساخت. در این مورد تشکیل لایه نازک انتخاب- گر از طریق مکانیزم غربالی صورت می‌گیرد و دیگر مواد پوششی به درون حفره‌های نگهدارنده نفوذ

<sup>۱</sup> Koros

نمی‌کنند. معمولاً پلیمرها دارای قطر حلقه‌های ۲۰۰ تا ۵۰۰ آنگستروم می‌باشند، بنابراین اندازه‌های حفره‌های نگه‌دارنده غشا باید کوچکتر از ۲۰۰ آنگستروم باشد. خیلی از نگه‌دارنده‌های پلیمری که برای ساخت غشا مرکب بکار برده می‌شوند، دارای توزیع اندازه حفره نسبتاً پهن می‌باشند و حتی ممکن است دارای حفره‌هایی بزرگ به اندازه ۰/۱ میکرومتر یا بزرگتر باشند که در این موارد حتی پلیمرهای با وزن مولکولی خیلی بالا نیز نمی‌توانند فقط حفره‌های سطح را با مکانیزم غربالی پر کنند. راه حل مناسب برای برطرف کردن حفره‌ها و ترک‌ها، در لایه پوشاننده ساختن چند لایه نازک روی سطح نگه‌دارنده غشا می‌باشد که در این صورت غشا مرکب چند لایه‌ای تشکیل می‌گردد. ساختار این غشاها که در شکل (۱-۱۹-b) نشان داده شده است شامل قسمت‌های ذکر شده زیر است:

۱-نگه‌دارنده متخلخل

۲- لایه پوشاننده

۳- لایه انتخاب‌گر خیلی نازک

لایه پوشاننده، حفره‌های موجود در نگه‌دارنده غشا را می‌بندد و یک سطح صاف را روی آن ایجاد می‌کند. در این صورت می‌توان لایه نازک انتخاب‌گر را به راحتی روی آن قرار داد. این لایه همچنین اجزاء عبوری را به خوبی روی سطح غشا قرار می‌دهد و باعث می‌شود همه سطح غشا در معرض انتقال جرم قرار گیرد. در غشاهای مرکب چند لایه‌ای، لایه پوشاننده نباید هیچ مقاومتی در برابر انتقال جرم ایجاد کند، بنابراین جنس این لایه باید بسیار نفوذپذیرتر از لایه بالایی انتخاب‌گر باشد.

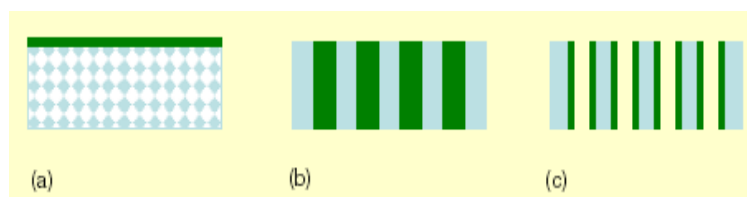
تهیه غشاهای ترکیبی لایه نازک (thin-film) که به نام TFC شناخته می‌شوند از پلیمرهای معمول و جدیدی که برای ساخت غشاهای بدون تخلخل به کار می‌روند، امروزه به صورت تکنیکی گسترده شده است. برای مواد پلیمری که دارای خصوصیت نانو حفره‌ای هستند، روش مناسب این است که بر روی یک نگه‌دارنده مناسب غشایی قرار گیرند.

دیگر اشکال غشاهای ترکیبی به صورت متخلخل و غیر متخلخل در دو دهه گذشته ظاهر شده است.

برای غشاهای دو یا چند ترکیبی که فاقد مورفولوژی لایه ای است اغلب از اصطلاح «ماتریکس مخلوط» (mixed matrix) استفاده می‌شود. به عنوان مثال در فرآیند جداسازی گازی (GS) برای افزایش کارایی پلیمر، ژئولیت‌ها را به آن افزوده اند [۲۴].

### ۱-۳-۱- غشاهای ترکیبی لایه نازک (Thin-film composite membranes)

غشاهای مرکب شکل (۱-۱۸) لایه نازک یا به طریق پوشش دادن پلیمر روی یک نگهدارنده غشایی و یا با پلیمریزاسیون بین فازی به کمک یک نگهدارنده غشایی تهیه می‌شوند [۲۵].



شکل ۱-۱۹ سه نوع غشای ترکیبی مهم (a) لایه نازک، (b) حفره پر شده، (c) سطح حفره عامل دار شده

در این غشاها سعی بر این است که یک غشا با حداکثر شار و حداکثر گزینش پذیری تهیه شود و ضخامت آن به حداقل ممکن برسد. تهیه یک لایه غشایی بدون حفره با ضخامت کمتر از ۵۰ nm مشکل به نظر می‌رسد [۲۶].

تلاش‌هایی زیادی انجام گرفته تا بتوانند یک لایه مولکولی دارای گروه‌های عاملی را به عنوان لایه گزینش پذیر تهیه کنند اما این تلاش‌ها به نتیجه نرسیده است زیرا که تولید این گونه لایه‌ها از لحاظ پایداری و خصوصیات ماکروسکوپی رضایت بخش نیست. در حقیقت غشاهای TFC با پوشش دادن غشاهای UF بوسیله ی مخلوط از پیش تهیه شده پلی آنیونی و پلی کاتیونی (نظیر سلولز سولفات و



پلی دی الیل دی متیل آمونیوم کلراید) در محلول آبی تهیه می‌شود [۲۷]. اولین کارها در جهت ساخت غشاهای ترکیبی از طریق ترسیب لایه به لایه (LBL= layer by layer) با پلی الکترولیت‌ها بوسیله Tieke و همکارانش انجام گرفت [۲۸].

شرایطی که بتواند نگه‌دارنده متخلخل را به خوبی به وسیله لایه بیوشاند و رسوخ مواد به داخل ساختمان نگه‌دارنده اتفاق نیافتد مد نظر است. پلی الکترولیت‌هایی که برای این منظور به کار می‌روند شامل پلی‌آنیون‌هایی نظیر پلی استایرن سولفونات، پلی‌وینیل سولفات یا پلی اکریلیک اسید و هم چنین پلی کاتیون‌هایی نظیر پلی‌الیل آمین هیدرو کلراید، پلی‌وینیل آمین یا پلی اتیلن ایمین می‌باشد.

نوع بار ثابت شده ودانسیته بار می‌تواند تغییر کند و این پارامترها بر روی شار و پس‌دهی نمک تاثیر گذار است. بهر حال گروه‌های عاملی موجود در لایه‌های پلی‌الکترولیت در واکنش‌های اتصال عرضی شرکت کرده و سبب پایداری لایه‌ها می‌شوند. بعنوان مثال با تشکیل پیوندهای آمینی یا ایمیدی بین- لایه‌ها می‌توانند پدیده فوق را ایجاد کنند [۲۹]. هر چند بیشتر مطالعات در این مورد به غشاهای NF برای جدا کردن یون‌های کوچک از آب برمی‌گردد اما توسعه آن برای غشاهای UF نیز بسیار جالب خواهد بود.

تکنولوژی LBL توانایی و پتانسیل بزرگی برای تولید غشاهای TFC دارد. کارهای سیستماتیک Bruening و همکارانش [۳۰]. نشان داد که شاید تشکیل لایه‌های گزینش‌پذیر کمتر از ۵ لایه (کوچکتر از ۱۰ nm) روی یک نگه‌دارنده متخلخل مناسب دست نیافتنی باشد اما امروزه لایه‌های LBL نه تنها روی مواد معدنی بلکه روی نگه‌دارنده‌ها و غشاهای پلیمری نیز انجام می‌گیرد. این غشاها گزینش‌پذیری و شار بالایی دارند.

### ۱-۳-۲- غشاهای ترکیبی حفره پر شده

عمل پر کردن حفرات غشاهای پایدار که به عنوان نگه‌دارنده استفاده می‌شوند به وسیله هر کدام از

روش‌های کوپلیمریزاسیون اتصالی (Graft)، پلیمریزاسیون در محل، یا اتصال پلیمرهای از پیش تهیه شده، امکان پذیر می‌باشد. به این وسیله می‌توان پایداری غشاها را در حلال‌های آبی و آلی افزایش داد. Childs و همکارانش [۳۱] نشان دادند که خصوصیت ذاتی هیدروژل‌های پلیمری وقتی بعنوان ماده پرکننده حفره به کار می‌روند در جداسازی یون‌ها بوسیله فرآیند NF بسیار موثر بوده است. اولین کار وقتی شروع شد که حفرات یک غشا نگه‌دارنده MF بوسیله هیدروژن‌های پلیمری مبادله‌گر یون طی فرآیند پلیمریزاسیون در محل، پر شد.

#### ۴-۱- روش‌های ساخت غشا

بطور کلی روش‌های ساخت غشا و نوع غشاها را ایجاد شده به صورت زیر تقسیم بندی می‌شوند.

#### ۱-۴-۱- روش حک اثر (Track Etching)

با استفاده از این روش غشا متقارن با تخلخل پایین تولید می‌شود.

#### ۲-۴-۱- روش کششی

این روش منجر به ساخت غشا متقارن با تخلخل بالا می‌گردد.

#### ۳-۴-۱- روش پختن

با استفاده از این روش غشا متقارن با تخلخل بالا ایجاد می‌گردد.

#### ۴-۴-۱- روش تغییر فاز (جدایی فاز)

غشاهای ساخته شده با این روش نامتقارن بوده و تخلخل آن‌ها ممکن است کم یا زیاد باشد. بیشتر غشاهای مورد استفاده از جمله نگه‌دارنده‌های به کار رفته در ساخت غشاهای ترکیبی NF، RO،

GS, PV از پلیمرهای آلی و از طریق روش جداسازی فازی ساخته شده‌اند. در این روش، محلول پلیمری با جدایی فاز کنترل شده‌ای به دو فاز غنی از پلیمر و فاز تهی از پلیمر تبدیل می‌شود. فاز غنی از پلیمر بلافاصله بعد از جدایی فاز به صورت جامد در می‌آید و بدنه اصلی غشا را به وجود می‌آورد، در حالی که فاز تهی از پلیمر حفره‌های غشا را به وجود می‌آورد و میزان تخلخل غشا را تعیین می‌سازد. عملکرد این غشاها به مورفولوژی آن که در حین جدایی فاز شکل گرفته است، بستگی دارد. در فرایند تبدیل یک فیلم پلیمری به یک غشا متخلخل ایزوتروپیک یا آتیزوتروپیک با استفاده از روش جداسازی فاز چهار روش می‌توان به کار گرفت.

#### ۱-۴-۴-۱- ترسیب فیلم به وسیله جذب غیر حلال از طریق بخار<sup>۱</sup> (VIP)

در این روش، جدایی فاز محلول پلیمری به وسیله نفوذ بخار غیر حلال به درون محلول پلیمری که به صورت فیلم درآمده است انجام می‌شود. این روش برای ساخت غشاهای سلولزی به کار گرفته شده است.

#### ۱-۴-۴-۲- متصاعد کردن حلال<sup>۲</sup> (EIPS)

در این روش، پلیمر در مخلوطی از یک حلال فرار و یک حلال با فراریت کم حل می‌شود. در طول تبخیر حلال، حلالیت پلیمر نیز کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه جدایی فاز اتفاق می‌افتد.

#### ۱-۴-۴-۳- ترسیب فیلم در یک غیر حلال (مانند آب)<sup>۳</sup> (NIPS)

برای ساخت غشا با استفاده از این روش، محلول پلیمری به صورت فیلم نازکی درآمده و در حمام غیر حلال قرار داده می‌شود. در اثر نفوذ غیر حلال به دورن فیلم و تبادل حلال و غیر حلال، سیستم از حالت تک فاز به حالت دو فاز تبدیل شده و رسوب‌گذاری صورت می‌گیرد. اکثر غشاهای پلیمری

<sup>۱</sup> Vapour Induced Phase Separation

<sup>۲</sup> Evaporation Induced Phase Separation

<sup>۳</sup> nonsolvent induced phase separation

با استفاده از روش تغییر فاز ساخته می‌شوند.

### ۱-۴-۴-۴- ترسیب به وسیله سرما<sup>۱</sup> (TIPS)

در این روش، از اصل کاهش حلالیت حلال با کاهش درجه حرارت استفاده می‌شود. مثلاً برای یک سیستم محلول پلیمری، با دمای بالا در صورت کاهش دما، حلال به غیر حلال تبدیل می‌شود و سیستم تک فازی به سیستم دو فازی تبدیل می‌گردد که در این صورت جدایی فاز اتفاق می‌افتد. حلال نیز در مرحله آخر به وسیله استخراج یا تبخیر و یا خشک کردن از غشا خارج می‌شود. به طور کلی پارامترهایی که در ساخت غشا با استفاده از روش رسوب‌گذاری تأثیرگذار هستند عبارتند از:

۱- نوع پلیمر (وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی)

۲- نوع حلال

۳- نوع افزودنی

۴- ترکیب درصد محلول پلیمری

۵- دمای محلول پلیمری

۶- نوع غیر حلال

۷- دمای حمام غوطه‌وری

۸- رطوبت اتمسفر ریخته‌گری

۹- دمای اتمسفر ریخته‌گری

<sup>۱</sup>Thermally Induced Phase Separation

۱۰- زمان تشکیل فیلم تا غوطه‌وری

۱۱- سرعت تشکیل محلول یکنواخت

۱۲- سرعت شکل‌دهی فیلم پلیمری

۱۳- ضخامت فیلم

۱۴- نوع نگه‌دارنده‌ای که فیلم بر روی آن تشکیل می‌شود

۱۵- شرایط خشک کردن

## ۱-۵- ساختارهای ایجاد شده به روش رسوب‌گذاری غوطه‌وری

به دلیل کاربرد وسیع روش رسوب‌گذاری غوطه‌وری برای ساخت غشا در صنایع سازنده غشا در این قسمت بحث‌های بیشتری راجع به این روش انجام گرفته است. در فرایند رسوب‌گذاری غوطه‌وری دو فازی شدن مایع-مایع مهم‌ترین عامل در تعیین مورفولوژی غشا است. نسبت دادن ساختارهای معین در غشا به فرایندهای جدایی فاز برای سیستم‌های سه جزئی دشوارتر و پیچیده‌تر از سیستم‌های دو جزئی است. به خاطر اینکه فرایندهای نفوذ بلافاصله بعد از غوطه‌وری، ترکیب درصد اولیه فیلم را تغییر می‌دهند.

چهار نوع ساختار برای مورفولوژی غشاهای ساخته شده با روش رسوب‌گذاری غوطه‌وری پیشنهاد شده است:

ساختار اسفنجی (سوراخ دار)

ساختار گویچه‌ای

ساختار دو فاز به هم پیوسته

ساختار بزرگ حفره

در بعضی از غشاها بیش از یک نوع ساختار یافت می‌شود. این ساختارها، همان عناصر ساختاری مشاهده‌شده در سیستم دو فازی مایع - مایع در سیستم‌های دو جزئی می‌باشند.

## ۱-۶- بهبود جداسازی

برای افزایش فرایند جداسازی استراتژی‌های زیر را می‌توان به کار برد:

۱- اضافه کردن گروه‌های عاملی برای انجام اینتراکشن‌های گزینشی و هدف‌دار.

۲- برای غشاهای متخلخل توزیع اندازه حفرات باریک، تخلخل بالا و پیچ و خم کم مناسب است.

۳- سطوح غشایی (چه داخلی و چه خارجی) که می‌تواند در کنترل جذب و چسبندگی مؤثر باشد.

۴- برای غشاهای غیر متخلخل ترکیبی از انتقال گزینشی و ماتریکس پایدار با حداقل پیچ و خم مسیر انتقال سبب نفوذپذیری و گزینش پذیری بالا همراه با پایداری بیشتر می‌شود.

۵- حداقل کردن ضخامت لایه غشایی (Thin layer).

## ۱-۷- پلیمرهای مناسب برای تهیه غشا

ابداعات و تحقیقات مهم بیشتر بر روی خصوصیات ذاتی پلیمر و تشکیل مورفولوژی خاص برای غشا انجام می‌گیرد. در هر دو حالت خصوصیات ویژه سطح بدست می‌آید.

امکان کنترل دانسیته، اندازه حفرات، توزیع اندازه حفرات، شکل و آرایش و تنظیم عمودی حفرات مورد توجه شدید است. اما در نظر گرفتن و ایجاد تمامی این شرایط در هنگام ساخت غشا یک کار مشکل است. ابداعات و تحقیقات مهم بیشتر بر روی خصوصیات ذاتی پلیمر و تشکیل مورفولوژی خاص برای غشا انجام می‌گیرد. در هر دو حالت خصوصیات ویژه سطح به دست می‌آید. اصلاح پلیمرهای پایدار نظیر پلی‌سولفون هنوز یک راه مناسب و مهم است که توسط Guiver و همکارانش دنبال می‌شود [۳۲]. در بین بیشتر مواد پلیمری جدید می‌توان به پلی (پیرولون ایمیدها) که دارای

یک ساختمان فوق محکم و سفت است اشاره کرد. این پلیمرها به غربال‌های مولکولی پلیمری معروف هستند. زیرا آن‌ها قابلیت گزینش‌پذیری بالایی را نشان می‌دهند [۳۳]. پلیمرهای جدید با تخلخل ذاتی بسیار کم (PIMS) اخیراً به وسیله Mckewn و همکارانش سنتز شده است [۳۴]. این پلیمر که در بسیاری از حلال‌های آلی معمولی حل می‌شود سطح وسیعی از غشا را می‌تواند تولید کند. نخستین استفاده از آن‌ها به عنوان غشا در فرایندهای PV گزارش شده است [۳۵]. به هر حال توسعه غشاهایی با ماتریکس مختلط که در آن‌ها پلیمرها به وسیله سایت‌های ویژه می‌توانند به هم متصل شوند و با همکاری دو پلیمر عمل غربال کردن مولکول‌ها انجام شود، مورد توجه قرار گرفته است [۳۶]. یکی از پارامترهای مهم که در حین ساخت غشا باید به آن دقت شود عملیات غشایی هنگام عمل فیلتراسیون است که در آن غشا در معرض فاز مایع قرار می‌گیرد. در این حالت نقش مواد موجود در بدنه غشا خیلی برجسته می‌شود. این مواد می‌توانند بر روی جذب مواد روی غشا و همچنین پدیده تورم غشا در حین تماس با فاز مایع تأثیرگذارند و فرایند فیلتراسیون را جهت‌دهی کنند [۳۷]. پلیمرهای مهمی به عنوان پلیمرهای پایدار در حلال شناخته شده‌اند از جمله: پلی‌ایمیدها- (Polyimides) پلی‌سیلوکسان (Polysiloxanes) ، پلی‌فسفازین (Polyphosphazenes)، پلیمرهای پایه اکریلاتی و پلیمرهای شبکه‌ای (Crosslinked) و در نهایت درختسان (Dendrimer).

### ۱-۷-۱- ظهور و قلمرو درختسان‌ها

تلاش برای سنتز میسل‌های (Micelle) پلیمری متفاوت و پایدار، در اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ منجر به پیدایش پلیمرهایی با قابلیت سطح آب‌دوست (Hydrophilic Surface) و یک هسته آبگریز (Hydrophobic Core) گردید. این ترکیبات ابتدا مولکول آبشاری (Cascade Molecule)، آربورول‌ها (Arborols) و در نهایت درختسان‌ها (Dendrimers) نامیده شدند. در این مسیر تلاش برای سنتز درختسان‌های گوناگون و بررسی معماری ملکولی آن‌ها شکل گرفت. در سال‌های اخیر با

<sup>۱</sup> dendrimer

پیشرفت علوم، به ویژه علم نانو از قابلیت کاربردی درخت‌سان‌ها در زمینه‌هایی مانند: انتقال دارو، انتقال ژن، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (Magnetic Resonance Imaging) و به عنوان کاتالیست، بهره گرفته شده است. مسلماً، نگاه و بررسی این ترکیبات از دریچه علم نانو بر جذابیت آن خواهد افزود. ساختارهای پلیمری در دهه‌ی ۱۹۳۰ با معرفی پلیمرهای خطی (Linear Polymers) توجه دانشمندان را به خود جلب نمود تا اینکه در ادامه، ساختارهای پلیمری با پیوند عرضی (Cross link) در دهه‌ی ۱۹۴۰ و پلیمرهای شاخه‌دار (Branched Polymers) در دهه ۱۹۶۰ معرفی گردید. در ادامه‌ی این روند، در ابتدای دهه‌ی ۱۹۸۰ با ظهور ساختارهای درخت‌سان (Dendrimer) مسیری جدید در این زمینه به وجود آمد. ترکیبات درخت‌سان از دو واژه یونانی، "Dendron" به معنی "شبه درخت" و "meros" به معنی "واحد" مشتق شده است [۳۸].

درخت‌سان‌ها شامل پنج آرایش مولکولی به صورت زیر می‌باشند:

Random Hyperbranch

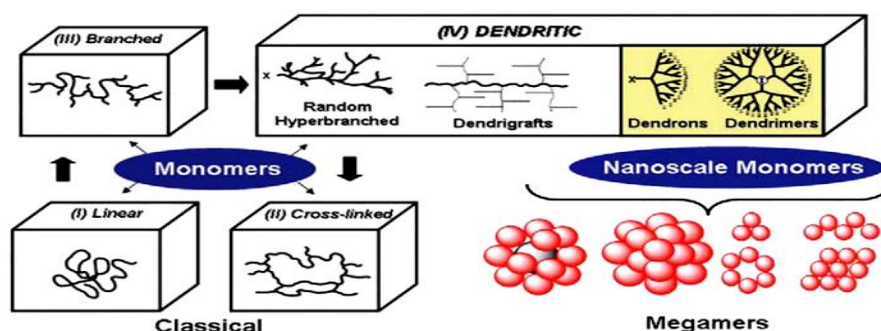
Dendrigraft

Dendron

Dendrimer

Megamer

شکل (۱-۲۰) به خوبی دسته بندی و آرایش مولکولی این ترکیبات را به نمایش گذاشته است.



شکل (۱-۲۰) نمایش روند تکاملی و ساختارهای پلیمری



دندریمر پلی‌آمیدوآمین یک شکل سراسری با مساحت سطح بالا، میکروکره‌های توخالی، مرتب و بسیار شاخه‌دار است. در سال‌های اخیر، در بسیاری از زمینه‌ها مانند کاتالیزور در مقیاس نانو، رساننده دارو عوامل *sustained-release* و *controlled-release*، سنسورهای شیمیایی، پلیمرهای با کارایی بالا به کار می‌رود. درخت‌سان‌ها به دلیل چگالی بالای گروه آمین انتهایی دارای سایت‌های فعال واکنش برای ساخت غشا NF کامپوزیت لایه نازک (TFC) با عملکرد بالاتر و خواص ویژه هستند [۳۹]. دندریمر پلی‌آمیدوآمین بیشترین مطالعه را برای اصلاح غشا به خود اختصاص داده است. اولین استفاده از PAMAM به عنوان مونومر در پلیمریزاسیون بین سطحی توسط لی و همکارانش صورت گرفته است که منجر افزایش آبدوستی غشا و در نتیجه افزایش شار شد [۴۰]. Sarkar و همکاران نشان دادند که استفاده از PAMAM برای اصلاح غشاهای اسمز معکوس منجر به کاهش زاویه تماس و آب-دوستی بیشتر غشا شد [۴۱]. Xu و همکاران غشای ساپورتی تهیه کردند PAN به وسیله PAMAM اصلاح شد و نشان دادند که لایه نازک و متراکم بر روی سطح ساپورت PAN بوسیله آمین‌ها تشکیل شد.

هدف از این مطالعه تمرکز بر توسعه غشا NF با استفاده از PIP و TMC در فرآیند پلیمریزاسیون درجا سطحی، که (COOH)-PAMAM به عنوان یک افزودنی در فاز آبی مورد استفاده قرار گرفت. رابطه بین ویژگی‌ها و غلظت‌های مختلف PAMAM مورد بررسی قرار گرفت. توانایی پس‌دهی و ویژگی جداسازی غشاهای تهیه شده با استفاده از محلول‌های NaCl و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  به عنوان محلول خوراک بررسی می‌شود. مقاومت غشاها در برابر پدیده انسداد غشایی با محلول Bovine Serum Albumin بررسی می‌شود. توانایی حذف فلز سنگین بررسی می‌شود. ساختار غشا و ترکیب شیمیایی غشاهای NF بدست آمده با آزمایشات مختلف بررسی می‌شود.

## ۱-۸- خواص غشاء

بررسی خواص غشاء از لحاظ پیش بینی چگونگی انجام فرایند جداسازی توسط آنها مفید است. این خواص با توجه به موادی که در ساخت غشاء به کار گرفته شده است، روش ساخت و اصلاحات بعدی حاصل می گردد.

خواص غشاء را می توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود :

### ۱-۸-۱- خواص فیزیکی :

#### اندازه حفره های غشاء :

ذراتی که بزرگتر از اندازه حفرات غشاء باشند نمی توانند از غشاء عبور نمایند. به طور کلی اندازه منافذ غشاء به دو صورت قطر منافذ و یا (Molecular weight cut-off) بیان می شود. (این فاکتور معمولاً از طریق اندازه گیری میزان عبور یک پلیمر خاص از درون حفره های غشاء بدست می آید. اندیس (MWCO) برابر وزن مولکولی حل شونده ای است که بیش از ۹۰ درصد آن توسط غشاء دفع شود).

#### توزیع اندازه حفرات :

اندازه حفرات یک غشاء یکسان نیست. هر غشایی یک اندازه اسمی دارد که نشان گر متوسط اندازه حفره هاست. حفره های کوچکتر و بزرگتر از اندازه اسمی نیز در غشاء وجود دارند. توزیع اندازه حفره های غشاء نشان دهنده محدوده تغییر اندازه حفره ها و تعداد نسبی آنهاست. هر چه توزیع اندازه حفرات یکنواخت تر باشد جداسازی در عمل با انتظارات ما نزدیکتر خواهد بود.

#### تعداد حفرات :

تعداد حفرات در واحد سطح، دانسیته حفره نامیده می شود که حدود ۱۰۸ تا ۱۰۹ حفره در سانتی متر مربع است تعداد حفرات بیانگر سهولت اجزایی است که می توانند از غشاء عبور کنند.

**شکل حفره ها :**

حفره های غشاء به ندرت به صورت استوانه ای هستند و در اغلب موارد به شکل معابر پر پیچ و خم می باشند . مسلماً هر چه حفره پیچ و خم کمتری داشته باشد ، عبور اجزا از آن ساده تر خواهد بود .

**ضخامت غشاء :**

ضخامت کمتر غشاء بیانگر مقاومت کمتر در مقابل انتقال جرم است . غشاءهای بسیار نازک دارای یک نگهدارنده هستند که مقاومت مکانیکی لازم را فراهم می آورد .

**تخلخل :**

که نشان دهنده فضای آزاد موجود در غشاء است . در بسیاری از غشاءها حدود ۶۰ تا ۸۰ درصد غشاء باز است که باعث عبور سیال می شود .

**چروک خوردگی :**

سطح غشاء می تواند صاف یا دارای چین و چروک باشد . این مسئله تاثیر مهمی در جذب یا دفع مواد بر روی سطح غشاء دارد.

**۱-۸-۲- خواص شیمیایی:****بار سطحی :**

اجزای شیمیایی موجود در سطح غشاء ممکن است دارای گروههای عامل خنثی یا باردار (مثبت و منفی) باشند . بار سطحی غشاء از این جهت اهمیت دارد که عامل جاذبه یا دافعه الکترواستاتیکی بین غشا و ذرات موجود در محلول است . بار سطحی غشاء به قدرت یونی محلول مجاور آن بستگی دارد .

**هدایت الکتریکی :**

اکثر غشاءهای پلیمری هادی الکتریسیته نیستند ولی غشاءهای هادی نیز ساخته شده اند .

**جذب کنندگی :**

با توجه به عوامل موجود در سطح غشاء و بار، آنها امکان جذب یا دفع ذرات توسط سطح غشاء وجود دارد. به علاوه بسیاری از ذراتی که داخل حفره های غشاء می گردند جذب سطح داخلی حفره ها شده و امکان عبور از آنها را نمی یابند.

### آب دوست یا آب گریز بودن غشا:

غشاء ممکن است آبدوست یا آبگریز باشد. این موضوع با توجه به ساختار مولکولی سطح غشاء حاصل می شود. با تغییر و اصلاح سطح غشاء می توان این خاصیت را تغییر داد. آبدوستی یا آبگریزی می تواند در جداسازی تاثیر بگذارد.

در کل خواص یک غشاء به جنس و ساختمان غشاء بستگی دارد و توسط همین دو عامل کنترل می شود. غشاءهایی که در فرآیندهای جداسازی صنایع مختلف استفاده می شوند باید خصوصیات زیر را داشته باشند:

۱- شار بالا

۲- انتخاب گری و پس دهی بالا

۳- پایداری مکانیکی

۴- مقاومت در برابر گرفتگی

۵- مقاومت در گستره دمایی بالا

۶- هزینه تمام شده پائین

۷- مدوله کردن آسان

غشاء های MF, UF, NF, RO, GS دارای یک مقطع عرضی آنیزوتروپیک یکپارچه یا ترکیبی هستند که ضخامتی بین ۵۰ nm تا ضخامتی حدود میکرون دارند و یک لایه نازک گزینش پذیر Micro-porous, meso-porous porous یا Nano-porous روی یک نگه دارنده Macro-porous به ضخامت m

۱۰۰-۳۰۰μ قرار دارد. این نگهدارنده مقاومت مکانیکی غشاء را بالا می برد و در کنار این مزیت با کاهش مقاومت در برابر عبور مواد، نفوذپذیری آن افزایش پیدا می کند.

## ۹-۱- گرفتگی غشایی<sup>۱</sup>

یکی از بزرگترین مشکلات فناوری پیشرفته فیلتراسیون غشایی مورد استفاده در صنایع، گرفتگی زود هنگام غشاءهای پلیمری (Polymeric Membrane) توسط رسوب مواد و ترکیبات آلی و معدنی موجود در خوراک، بر سطوح و منافذ آن ها می باشد. بروز این پدیده در هنگام بهره برداری از سیستمهای غشایی عموماً توسط عواملی همچون پروتئینها، مواد معدنی، میکروارگانیسمها، چربیها، و ذرات معلق جامد طی سه مرحله صورت می گیرد:

مرحله اول که پلاریزاسیون غلظتی نامیده می شود به علت افزایش گرادیان غلظت اجزاء باقی مانده در نزدیکی غشاء صورت می گیرد ولی با شستشو با آب به راحتی بر طرف می گردد. با افزایش غلظت بر سطح غشاء و تراکم مواد ته نشین شده بر روی آن مرحله دوم گرفتگی عارض می شود به صورتیکه شستشوی غشاء با آب جبران کاهش فلاکس را می نماید. در مرحله سوم گرفتگی، با رسوب بیشتر ذرات و استحکام لایه رسوب نرخ تراوش به حالت تقریباً یکنواخت رسیده و کاهش آن با نرخ بسیار کمی ادامه می یابد. پدیده گرفتگی سبب کندی جریان، توقف خط تولید برای شستشو و تمیز کردن، تخریب غشاءها و دستگاهها توسط شوینده های شیمیایی، تهدید سلامت مصرف کنندگان ناشی از باقیمانده مواد شوینده در محصول، آسیب های زیست محیطی و بالاخره کاهش بهره وری و افزایش هزینه های تولید می گردد.

<sup>۱</sup>Fouling

## ۱-۱۰-۱- روش‌های شناسایی غشا

محدوده وسیعی از مشکلات جداسازی را می‌توان با تغییر و اصلاح ساختار غشا حل نمود. غشاها از نظر ساختار و عملکرد دارای تفاوت‌های اساسی می‌باشند. تلاش‌های زیادی برای یافتن ارتباط ساختار غشا با پدیده انتقال از میان غشا صورت گرفته است. به منظور تعیین نوع کاربرد غشا در جداسازی، خصوصیات غشا باید مشخص و شناسایی گردد. تغییر کوچکی در یکی از پارامترهای ساخت غشا می‌تواند تغییراتی در ساختار و متعاقباً عملکرد غشا داشته باشد. از مهم‌ترین پارامترهایی که برای ارتباط دادن خصوصیات غشا با خصوصیات جداسازی مورد نیاز است می‌توان به موارد زیر اشاره نمود.

- اندازه حفره (قطر)
- توزیع اندازه حفره
- حجم خالی غشا
- بلورینگی

برای شناسایی این خصوصیات روش‌های متعددی ارائه و گسترش یافته است. در زیر به مهم‌ترین این روش‌ها به تفکیک غشاهای متخلخل و نامتخلخل اشاره شده است. روش‌های جهت شناخت خصوصیات غشاهای متخلخل به کار می‌رود که در زیر به طور مختصر ارائه می‌شود.

### ۱-۱۰-۱-۱- میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱</sup>

این روش یکی از جدیدترین روش‌ها در شناسایی سطح غشاها است. در این روش از یک میله بسیار نوک تیز با قطر تقریبی ۱۰۰ آنگستروم جهت عکس برداری از سطح مورد نظر استفاده می‌شود. در حالی که با یک نیروی ثابت این میله در تماس با سطح قرار می‌گیرد، بر هم کنش‌های لاندن - و اندروالس<sup>۲</sup> ایجاد شده بین اتم‌های میله و سطح توسط آشکارگرهای ویژه ای اندازه گیری می‌شود.

<sup>۱</sup>AFM: Atomic Force Microscopy  
<sup>۲</sup>London- vanderwaals

با عکس برداری از سطح، یک خط مستقیم یا یک منحنی از ساختار سطح مورد آزمایش ایجاد می شود. نیروی ثابت و یکنواخت وارد بر میله که مقدار آن بسیار کم است (۱ نانو نیوتن) را به وسیله میکرو اهرم‌هایی تأمین می‌نمایند. در نتیجه می توان از این روش در شناسایی سطوح نرم نظیر سطوح غشاهای پلیمری بهره برد.

## ۱-۱۰-۲- میکروسکوپ الکترونی

یکی از روش‌های معمول و متداول جهت شناخت غشاهای استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی است. روش‌های میکروسکوپ الکترونی به دو روش کار می‌کنند:

- میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)
- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

اساس کار روش SEM، تابش الکترون به سطح غشا و آشکارسازی الکترون‌های حاصله از سطح می‌باشد. باریکه‌ای از الکترون‌ها با انرژی جنبشی در حدود ۱-۲۵KV به نمونه غشایی برخورد کرده و آن را داغ میکند. الکترون‌های برخوردکننده به نمونه را الکترون‌های اولیه (پرانرژی)، والکترون‌هایی که از سطح به سمت آشکارگر می‌روند را الکترون‌های ثانویه می‌نامند.

الکترون‌های ثانویه ناشی از انعکاس نیستند بلکه از سطح خود جسم جدا می‌شوند. این الکترون‌ها همان تصویری که در صفحه نمایشگر و یا میکروگراف مشاهده می‌شود را تشکیل می‌دهند. به دلیل حرارت بالایی که در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه ایجاد می‌شود از یک لایه ویژه محافظ جهت آماده سازی نمونه استفاده می‌شود. زمانی که یک غشا (یا پلیمر) در معرض اشعه الکترونی قرار می‌گیرد بسته به نوع پلیمر و ولتاژ شتاب‌دهنده مورد استفاده، ممکن است نمونه مذکور بسوزد و یا خراب شود. برای جلوگیری از این امر نمونه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

اساس روش TEM نیز مشابه SEM است با این تفاوت که در روش TEM از ولتاژ بالاتری شتاب دادن

به الکترون‌ها استفاده می‌شود که این امر سبب ایجاد تصاویر با کیفیت بالاتر می‌شود. بنابراین با استفاده از روش TEM مطالعه ساختار غشاهای بسیار ریز و غشاهایی که در اولترافیلتراسیون و یا جداسازی گازی مورد استفاده قرار می‌گیرند میسر می‌شود.

در این روش نیز باید به دقت بالایی جهت آماده سازی نمونه مورد آزمایش به‌کاربرد. از این روش در شناسایی خصوصیات غشاهای غیر متخلخل نامتقارن نیز استفاده می‌شود.

### ۱-۱۰-۳- تست نقطه حباب

از آسان‌ترین روش‌های اندازه‌گیری اندازه حفره‌ها، تست نقطه حباب می‌باشد. با این روش می‌توان مشخصات مربوط به حفره‌های بزرگ در یک غشا را بدست آورد.

در این روش ابتدا غشا کاملاً با مایع تر شده و سپس فشار از یک طرف بر غشا اعمال می‌شود. با افزایش فشار گاز، در نهایت در یک فشار مشخص حباب‌های گاز در طرف دیگر غشا مشاهده می‌شود. این فشار را نقطه حباب می‌نامند.

اساس این روش اندازه‌گیری فشاری است که در اولین حباب هوا در سطح دیگری از یک غشا، که از مایع اشباع شده است مشاهده شود. قسمت فوقانی غشا در تماس با مایعی است که کل حفره‌های غشا را اشغال نموده است و قسمت پایینی آن نیز در تماس با جریان‌های هوای تحت فشار است. فشار گاز ورودی مرتباً افزایش می‌یابد تا در یک فشار معلوم اولین حباب هوا در سمت دیگر غشا دیده شود.

با داشتن فشار گاز عبوری از حفره‌ها می‌توان شعاع حفره‌ها را توسط رابطه لاپلاس به صورت زیر اندازه‌گیری نمود:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta p} \cos\theta$$



که در این رابطه:

$$P: \text{ فشار حباب } (N/m^2) \quad r_p: \text{ شعاع حفره } (m)$$

$$\gamma: \text{ کشش سطحی بین مایع و هوا } (N/m) \quad \theta: \text{ زاویه تماس مایع - جامد}$$

(برای سیالاتی که سطح را کامل ترمی کند:  $\theta = 0^\circ$  و برای سیالاتی که سطح را تر نمی‌کنند  $\theta = 90^\circ$  می‌باشد).

قابل ذکر است که حفره‌های اندازه‌گیری شده با این روش، بزرگ‌ترین حفره‌های موجود در ساختمان متخلخل غشا می‌باشد.

#### ۱-۱۰-۴- تست غربالگری

اندازه‌گیری اندازه حفره‌های غشاهای متخلخل موبین به وسیله میکروسکوپ‌های الکترونی بسیار راحت است ولی تمام غشاهای متخلخل را نمی‌توان به راحتی توسط این روش‌ها اندازه گرفت. به این دلیل از روش دیگری برای اندازه‌گیری اندازه حفره‌ها استفاده می‌شود که تست غربالگری یکی از این روش‌هاست. اساس این روش همان طور که از نام آن پیداست، عبور یا عدم عبور یک جز مرجع که اندازه دقیق آن معلوم است، از میان غشا می‌باشد.

از آنجایی که اولین کاربرد در غشاهای میکروفیلتراسیون در فیلتراسیون و جداسازی میکروارگانیسم‌ها می‌باشد، غشاها براساس توانایی آن‌ها در حفظ ۱۰۰٪ یک نوع میکروارگانیسم خاص با اندازه معلوم، دسته‌بندی شدند.

میکروب سیدومانس<sup>۱</sup> تقریباً قطری برابر ۰/۲۲ میکرون دارد و در نتیجه با استفاده از آن می‌توان دریافت که آیا تخلخل موجود در غشا از ۰/۲۲ میکرون بزرگ تر است و یا کوچک تر و یا اینکه قطر میکروب

<sup>۱</sup> Pseudomonas

سراتیا<sup>۱</sup> تقریباً ۰/۴۵ میکرون است و با حفظ کامل آن می‌توان فهمید که اندازه حفره‌ها کوچک تر از ۰/۴۵ میکرون است .

در این روش پارامتری تعریف می‌شود که معیاری برای میزان عبور میکروارگانیسم‌ها از غشا می‌باشد. این پارامتر که با حرف  $\beta$  نشان داده می‌شود به صورت نسبت میکروارگانیسم‌های عبوری تعریف می‌شود. بنابراین هرچه پارامتر  $\beta$  بزرگ تر باشد، میکروارگانیسم‌های کمتری از سطح غشا عبور می‌کنند و بالعکس هرچه این پارامتر کوچک‌تر باشد، بیشتر میکروارگانیسم‌ها از غشا عبور می‌کنند. با این روش می‌توان اطلاعات خوبی در مورد اندازه حفره‌ها بدست آورد. بسیاری از سازنده‌های غشا هنوز از این روش استفاده می‌کنند .

از دیگر ذرات نیز می‌توان جهت انجام این تست بهره برد. به عنوان مثال از محلولی شامل ذرات بسیار ریز کروی لاستیک (مونومرها) جهت اندازه‌گیری استفاده می‌شود. این محلول به طور تقریبی شامل ۱۰۶-۱۰۹ ذره در هر میلی‌لیتر است. در این تست از یک غشای ثانویه با اندازه معلوم جهت جمع-آوری ذرات تراوش یافته از غشای مورد ارزیابی استفاده می‌شود. تعداد ذرات کروی تراوش یافته از غشای مورد آزمایش را به وسیله یک میکروسکوپ الکترونی می‌توان بدست آورد.

استفاده از این نوع محلول‌ها بهتر از میکروب‌ها است. زیرا ممکن است میکروب‌های تراوش یافته از غشا در همان زمان جمع‌آوری تکثیر یافته و باعث ایجاد خطا در اندازه‌گیری شوند.

### ۱-۱۰-۵- روش نفوذ تراوایی

اگر ساختمان غشا دارای حفرات مویین باشد، اندازه حفره‌ها را می‌توان با اندازه‌گیری شار عبوری یک مایع نظیر آب، تحت فشار ثابت از میان غشا به وسیله رابطه هاگن- پویزوله<sup>۲</sup> بدست آورد .

<sup>۲</sup> Serrtia  
<sup>۱</sup> Hagen- Poiseuille

$$j = \frac{\varepsilon r^2 \Delta p}{\lambda \eta \tau \Delta x}$$

که در این رابطه :

J : شار عبوری (m/s) r : شعاع حفره (m)  $\Delta p$  : اختلاف فشار در دو سوی غشا (pa)

$\Delta x$  : ضخامت غشا (m)  $\eta$  : ویسکوزیته مایع (pa.s) n : تعداد حفره ها

$\tau$  : فاکتور انحنا ی حفره (بی بعد)  $\varepsilon$  : نسبت سطح حفره ها به سطح غشا ( $n\pi r^2$ )

برخی از پلیمرها آب‌گیرند (همچون پلی‌تترافلورواتیلن، پلی‌پروپیلن) و آب سطح آن‌ها را تر نمی‌کنند و قابلیت نفوذ به طور عادی از بین آن‌ها را ندارد. در این روش میزان شار تراوش یافته آب از غشا به صورت تابعی از فشار اندازه‌گیری می‌شود. در فشار کم، آب قادر است که از میان حفره‌های بزرگ نفوذ کند ولی از میان حفره‌های ریز نمی‌تواند عبور کند. این فشار کمیت به ساختمان غشا، مواد و اندازه حفره‌ها بستگی دارد.

غشای آب‌گریزی که به‌طور کامل مرطوب نشده و دارای اندازه حفرات متفاوتی است، فرض نمایید. در این غشاها میزان مرطوب شدن حفره‌ها و نفوذ سیال از میان آن‌ها تابعی از فشار است. با افزایش فشار، حفره‌های ریزتر نیز مرطوب شده و شار عبوری افزایش پیدا می‌کند. با استفاده از رابطه هاگن – پویزوله (رابطه ۱-۳) و با توجه به این که تعداد حفره‌های با شعاع  $r_i$  برابر  $n_i$  است می‌توان تعداد حفره‌های با شعاع مختلف را اندازه‌گیری نمود.

$$j = \frac{r_i^4 \pi n_i}{\lambda \eta \tau l} \Delta p$$

در این رابطه I ضخامت حفره (بر حسب متر) می‌باشد.

به‌طور معمول محدوده اندازه حفره‌ها در غشاهای اولترافیلتراسیون در محدوده ۱۰۰۰-۱۰ آنگستروم است. به‌دلیل کوچک بودن اندازه حفره‌های غشاهای اولترافیلتراسیون، روش‌هایی که برای غشاهای

میکروفیلتراسیون به کار می‌روند را نمی‌توان برای شناسایی این غشاها به‌کاربرد. کیفیت تصاویری که از میکروسکوپ‌های الکترونی نیز بدست می‌آیند نمی‌تواند به‌طور واضح اندازه حفره‌ها و توزیع آن‌ها را مشخص کند.

### ۱-۱۰-۶- تست نفوذ جیوه

تست نفوذ جیوه یکی از متداول‌ترین روش‌هایی است که با آن می‌توان اندازه حفره‌ها و نحوه توزیع آن را در یک ماده متخلخل تا اندازه ۳ نانومتر بدست آورد. این تست تغییر افته تست نقطه حباب است. در این روش، جیوه تحت فشار از میان یک غشای خشک عبور داده می‌شود به طوری که حجم جیوه تراوش یافته در هر فشار مشخصی معلوم باشد.



# فصل دوم

## بخش تجربی

## ۲-۱- بخش تجربی

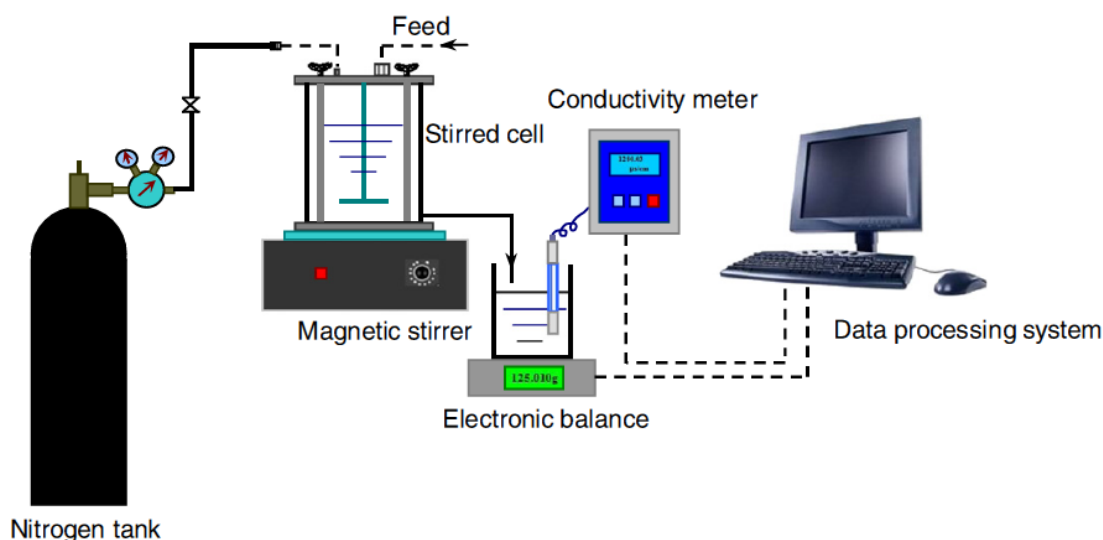
## ۲-۱-۱ مواد

پلی اتر سولفون (با وزن مولکولی ۵۸/۰۰۰ گرم بر مول) تهیه شده از شرکت BASF آلمان بکار برده شد. دی‌متیل فرمامید (DMF)، تری‌میسول کلراید (TMC)، پپیرازین (PIP)، تری‌اتیل‌آمین (TEA)، PEG<sub>۶۰۰</sub> و n- هگزان و اسیدآکلریلیک تهیه شده از شرکت Merck، مورد استفاده قرار گرفت. نمک‌های NaCl و Na<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> با خلوص بالا، از شرکت مرک خریداری شدند. BSA با عیار  $< 96\%$ ،  $M_w = 66$  KDa و حلالیت ۴۰ mg/ml در آب از شرکت سیگما خریداری شد. در تمام مراحل کار جهت تهیه‌ی آب دیونیزه<sup>۱</sup>، از آب مقطر استفاده شد.

## ۲-۱-۲ دستگاه‌ها

برای عمل فیلتراسیون از دستگاه dead-end استفاده شد که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. از یک هدایت سنج HANNA مدل HI۸۷۳۳ و ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم (Axizo, Shimadzo) و هیتر استیرر (Heidolph, Germany) استفاده شد. دستگاه FE-SEM ساخت شرکت چک و دستگاه AFM (DME model C-۲۱, Denmark) و یک دستگاه زتا پتانسیل<sup>۲</sup> (مدل EKA ۱,۰۰, Anton-Paar, Swiss) و FT-IR ساخت شرکت Bruker ۵۵ Equinox به ضمیمه‌ی ATR برای بررسی خصوصیات غشا استفاده شد.

<sup>۱</sup> Deionize  
<sup>۲</sup> Zeta potential



شکل (۱-۲) دیاگرام شماتیک از سیستم فیلتراسیون Dedend

### ۳-۱-۲- مراحل تهیه نانوفیلتر ترکیبی

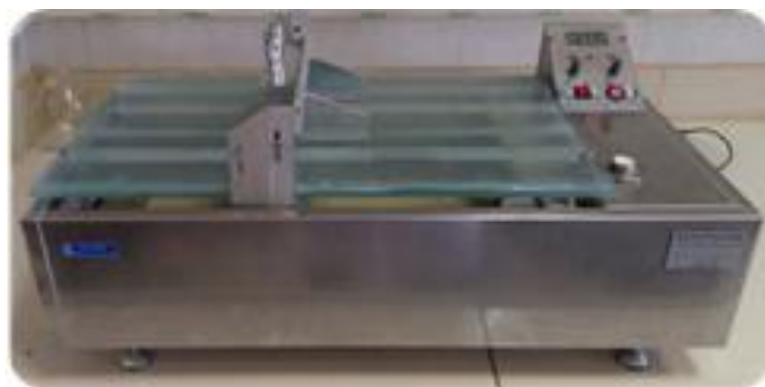
تکنیک غشا کامپوزیت یکی از موثرترین روش‌ها برای آماده‌سازی غشاهای نانوکامپوزیت است. غشا کامپوزیت با تشکیل یک لایه فوق‌العاده نازک روی بستر متخلخل به دست می‌آید. لایه فوق‌العاده نازک جز کلیدی است، که به طور کلی خواص جدایی غشا را کنترل می‌کند، در حالی که بستر متخلخل قدرت مکانیکی لازم را می‌دهد. غشاهای مرکب مزایای بیشتری نسبت به غشاهای نامتقارن singlematerial دارند. لایه فعال<sup>۱</sup> فوق‌العاده نازک بالا درجا شکل گرفته است و از این رو شیمی و عملکرد کلی غشا مورد مطالعه قرار گرفته و بهینه‌سازی می‌شود.

<sup>۱</sup> Thin layer



### ۱-۳-۱-۲- تهیه لایه‌ی ساپورت

محلول ریخته‌گری برای ساخت ساپورت اولترا فیلتر با حل کردن ۱۸٪ وزنی PES در DMF، ۳٪ وزنی آکرلیک اسید و ۵٪ وزنی PEG ۶۰۰ ساخته شد. این محلول به مدت چهار ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به وسیله همزن تحت سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه همزده شد. برای حباب‌زدایی آن را در دمای محیط برای ۲۴ ساعت قرار دادیم. بعد محلول ریخته‌گری روی پارچه‌ی نانووون<sup>۱</sup> (پارچه‌ی غیر بافتی) به وسیله‌ی فیلم‌کش (شکل ۲-۲) به طور کاملاً یکنواخت با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر کشیده شد. سپس به سرعت آن را در آب انداخته تا تغییر فاز رخ داده و محلول پلیمری با خروج DMF به عنوان حلال، رسوب کند، که با خروج محلول به تدریج تغییر فاز صورت گرفته و غشا به صورت جامد سفید رنگ دیده می‌شود که اصطلاحاً رسوب کردن محلول پلیمری می‌گویند. برای خارج شدن مواد ناخالص شامل عوامل حفره‌ساز و غیره مدت ۲۴ ساعت اجازه می‌دهیم تا در آب بماند. پس از خشک کردن آن، ساپورت برای گذاشتن لایه نازک آماده می‌باشد.



شکل ۲-۲ فیلم‌کش

<sup>۱</sup> Non-woven

## ۲-۳-۱-۲- ساخت لایه‌ی نازک پلی‌آمیدی

غشای نانوفیلتراسیون لایه نازک ترکیبی به وسیله تکنیک پلیمریزاسیون بین سطحی آماده می‌شود. روند معمول مورد استفاده در این پژوهش به شرح زیر است:

برای شروع غشاهای ساپورت PES در درون یک قاب تفلونی که دارای یک حوضچه به ابعاد  $20\text{cm} \times 7,5\text{cm}$  محکم ثابت شده به نحوی که سمت بالایی غشا در معرض محیط قرار می‌گیرد. در این حالت محلول آمین فاز آبی شامل  $0,15\%$  پلی‌پیرازین‌آمین PIP که حاوی محتوای خاصی از واحد آمین در مخلوط محلول آبی از  $0,4\%$  تری‌اتیل آمین و غلظت‌های  $0,3\%$  و  $0,6\%$  و  $1\%$  فرم اسیدی دندریمر پلی-آمیدوآمین بر روی سطح بالایی ساپورت ریخته شد و اجازه داده شد که به مدت  $10$  دقیقه در دمای اتاق بر روی ساپورت بماند. از یک غلتک برای حباب‌گیری از سطح ساپورت استفاده شد تا فاز آبی به طور کامل سطح را بپوشاند. پس از آن مواد اضافی را تخلیه کرده و بعد از آن به سرعت محلول آلی به وسیله حل شدن مقدار خاصی از تری مزوئیل کلراید (TMC) در  $n$ -هگزان تهیه شد، به مدت  $10$  دقیقه تحت دمای  $70^\circ\text{C}$  آن را خشک کردیم. فرآیند به نحوی است که فقط سطح خارجی غشا در معرض محلول‌های آلی و آبی قرار می‌گیرد. این غلظتها بر اساس غلظت‌های پیشنهادی در تحقیقات گذشته انتخاب شده اند. در آزمایش اخیر ما از دو فاز استفاده کردیم، یکی شامل فاز آبی و دیگری شامل فاز آلی که حلال آن  $n$ -هگزان بود. در فاز آبی از پیپیرازین و تری اتیل آمین به همراه درصدهای متفاوتی از  $(\text{COOH})$ -PAMAM که توسط نویسندگان سنتز شده و در سه نسل صفر، اول، دوم استفاده شد و در فاز آلی از تری مزوئیل کلراید حل شده در حلال  $n$ -هگزان که درصدهای استفاده شده از آن‌ها در جدول آمده است استفاده شد.

جدول (۱-۲) ترکیب درصد مواد بکار رفته برای ساخت لایه‌ی نازک

### Composition of membrane thin layers

Membrane	Organic phase TMC (wt.%)	Aqua phase PIP (wt.%)	TMA (wt.%)	G <sub>0</sub>	G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>
UF						
NF <sub>0</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴			
NF <sub>۱</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴	۰,۳		
NF <sub>۲</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴	۰,۶		
NF <sub>۳</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴	۱		
NF <sub>۴</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴		۰,۳	
NF <sub>۵</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴		۰,۶	
NF <sub>۶</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴		۱	
NF <sub>۷</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴			۰,۳
NF <sub>۸</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴			۰,۶
NF <sub>۹</sub>	۰,۱	۰,۱۵	۰,۴			۱

### ۲-۱-۴- سننز دندریمر اصلاح شده‌ی پلی آمیدوآمین

### ۲-۳-۴-۱- تهیه نسل (۰) فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدوآمین

(G. PAMAM –(COOH) dendrimer)

مقدار ۱/۷ گرم سوکسنیک انیدرید برداشته و به آن به صورت قطره قطره دی متیل سولفوکسید اضافه میکنیم تا وقتی که تمام سوکسنیک انیدرید حل شود سپس مقدار ۲ گرم از نسل صفر فرم آمینی

دندریمر پلی آمیدو آمین برداشته و در محلول حاصل از سوکسنیک انیدرید و دی متیل سولفوکسید، حل می کنیم. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از هیتر استیرر و زیر هود، در دمای محیط و دور ۳۰۰ قرار داده شد تا فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین حاصل شود. پس از اتمام واکنش، حلال با استفاده از هیتر استیرر و زیر هود، در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و دور ۳۰۰ خارج شد تا وقتی که محصول تقریباً نارنجی رنگ به صورت مایع گرانبه (ویسکوز)، حاصل شد.

### ۲-۴-۱-۲ - تهیه نسل (۱) فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین

(G<sub>1</sub> PAMAM-(COOH) dendrimer)

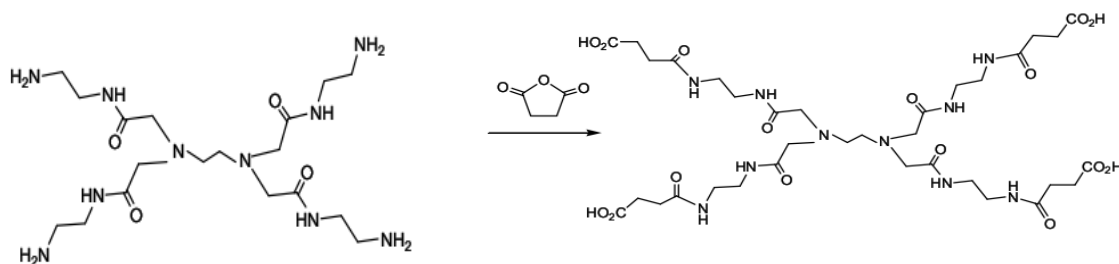
مقدار ۱/۱۲ گرم سوکسنیک انیدرید برداشته و به آن به صورت قطره قطره دی متیل سولفوکسید اضافه می کنیم تا وقتی که تمام سوکسنیک انیدرید حل شود سپس مقدار ۲ گرم از نسل G<sub>1</sub> فرم آمینی دندریمر پلی آمیدو آمین برداشته و در محلول حاصل از سوکسنیک انیدرید و دی متیل سولفوکسید، حل می کنیم. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از هیتر استیرر و زیر هود، در دمای محیط و دور ۳۰۰ قرار داده شد تا فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین حاصل شود [۴۲]. پس از اتمام واکنش، حلال با استفاده از هیتر استیرر و زیر هود، در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و دور ۳۰۰ خارج شد تا وقتی که محصول تقریباً نارنجی رنگ به صورت مایع گرانبه (ویسکوز)، حاصل شد. (شکل ۲-۳)

### ۲-۴-۱-۳ - تهیه نسل (۲) فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین

(G<sub>2</sub> PAMAM-(COOH) dendrimer)

مقدار ۳/۵۵ گرم سوکسنیک انیدرید برداشته و به آن به صورت قطره قطره دی متیل سولفوکسید اضافه می کنیم تا وقتی که تمام سوکسنیک انیدرید حل شود سپس مقدار ۷/۲ گرم از نسل G<sub>2</sub> فرم آمینی

دندریمر پلی آمیدو آمین برداشته و در محلول حاصل از سوکسنیک انیدرید و دی متیل سولفوکسید، حل می کنیم. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت با استفاده از هیتر استیرر و زیر هود، در دمای محیط و دور ۳۰۰ قرار داده شد تا فرم اسیدی دندریمر پلی آمیدو آمین حاصل شود. پس از اتمام واکنش، حلال با استفاده از هیتر استیرر و زیر هود، در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد و دور ۳۰۰ خارج شد تا وقتی که محصول تقریباً نارنجی رنگ به صورت مایع گرانبه (ویسکوز)، حاصل شد.



## ۲-۲- بررسی خواص غشا

### ۲-۲-۱- بررسی خواص شیمیایی

تغییرات شیمیایی غشاهای لایه نازک PA با استفاده از یک طیف‌سنج FT-IR آلمانی مجهز به یک دستگاه انعکاس دهنده (ATR) بررسی شد. انعکاس دهنده (ATR) دستگاه را قادر به بررسی سطوح غیر شفاف می کند. برای هر نمونه ۳۲ اسکن اندازه‌گیری می‌شود. دقت تفکیک و رزولوشن دستگاه  $4 \text{ cm}^{-1}$  است. همچنین از دستگاه زاویه تماس به منظور بررسی میزان آب‌دوستی سطح استفاده شد. از آب دیونیزه به عنوان مایع

پروپ در تمام اندازه‌گیری استفاده شد. برای به حداقل رساندن خطای تجربی، زاویه تماس در پنج مکان تصادفی برای هر نمونه اندازه‌گیری شده و هر داده به طور متوسط گزارش شد.

## ۲-۲-۲- اندازه‌گیری عملکرد غشا<sup>۱</sup>

عملکرد غشا آماده شده با استفاده از سیستم dead-end مورد مطالعه قرار گرفت. یک ورقه غشایی به اندازه  $12.56 \text{ cm}^2$  تهیه شد و در درون سل غشایی قرار داده شد. برای ارزیابی میزان عبور و پس‌دهی غشاها، ابتدا غشا به مدت ۱h برای رسیدن به یک سطح متراکم در غشا و روند ثابت در شار تحت فشار قرار گرفت سپس شار همه ی نمونه های غشا به مدت ۱۰ دقیقه با فشار ۶ bar اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد محلول‌های  $1000 \text{ mg/L}$  از  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  تهیه شده و به عنوان خوراک استفاده شدند تا سرعت تراوش و پس‌دهی آنها مشخص شود. در این تست غشا با آب شسته شده و میزان شار آب اندازه‌گیری شد و در ادامه با تعویض خوراک، محلول‌های  $1000 \text{ mg/L}$  از  $\text{NaCl}$  و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  درون دستگاه ریخته شد. میزان پس‌دهی از رابطه‌ی (۱-۲) بدست آمد:

$$R\% = \left[ 1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right] \times 100$$

$\lambda_p$  و  $\lambda_f$  هدایت یونها در permeate و خوراک (feed) را نشان می‌دهند. میزان پس‌دهی یونها با اندازه‌گیری میزان هدایت محلول permeate با استفاده از هدایت سنج مدل Hana ۸۷۳۳ (ساخت کشور ایتالیا) تعیین شد.

عملکرد<sup>۱</sup> (MWCO) از غشاهای TFC در دستگاه dead-end بررسی شد. بوون و همکاران، پارامترهای ساختار غشا را با میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند و ادعا کردند که تصاویر

<sup>۱</sup> Performance measurement

AFM تایید حضور منافذ در ابعاد نانومتری در غشا را ارائه می‌دهد. با این حال، گزارش دادند که AFM تنها می‌تواند اطلاعاتی از ابعاد منافذ سطح با عنوان قله در اختیار قرار دهد، در صورتی که نمی‌تواند اطلاعاتی درباره عمق منافذ در اختیار قرار دهد. سینگ و همکاران همچنین اشاره کردند که نیاز مهم برای تعیین اندازه منافذ در سطوحی که زبری بسیار پایین دارند احساس می‌شود [۴۳]. از این رو تشخیص بین منافذ و فرورفتگی‌ها به سختی تشخیص داده می‌شود. روش MWCO به اندازه کافی رفتار جدایی غشا و فیلتراسیون را توصیف می‌کند که در طراحی فرآیندهای NF مورد نیاز است. پس‌دهی رنگ‌ها با وزن مولکولی متفاوت مورد مطالعه قرار گرفت رنگ‌ها از شرکت سیگما خریداری شد. سافرانین با وزن مولکولی ( $M_w=350,84 \text{ gr/mol}$ ) و قرمز کنگو با وزن مولکولی ( $M_w=696,7 \text{ gr/mol}$ ) استفاده شد.

عملکرد غشا NF در دمای محیط، توسط تعیین شار و پس‌دهی نمک‌های معدنی، رنگ‌ها و رسم منحنی‌های مربوطه به همراه رسم منحنی‌های MWCO مورد بررسی قرار گرفت. شار آب توسط اندازه‌گیری حجم خروجی در واحد سطح در واحد زمان با استفاده از معادله زیر به دست آمد:

$$J = \frac{m}{A\Delta t}$$

که در آن  $m$  مقدار جرمی آب تراوش شده از غشا،  $A$  مساحت سطح غشا و  $\Delta t$  زمان فرایند فیلتراسیون می‌باشد. محلول خوراک شامل  $500 \text{ mg/l}$  قرمز کنگو و سافرانین برای به دست آوردن MWCO مورد بررسی قرار گرفت. روش طیف سنجی UV-Vis برای به دست آوردن پس‌دهی غشا نسبت به رنگ‌ها استفاده شد. در روش‌های اسپکتروفتومتری (طیف سنجی)، تأثیر محلول‌ها بر امواج الکترومغناطیس مورد مطالعه قرار می‌گیرد، محدوده طیف الکترومغناطیس می‌تواند از اشعه ماورابنفش تا امواج رادیویی باشد.

---

<sup>1</sup> Molecular weight cutoff

مقدار نور جذب شده توسط محلول، تابع قانون بیر-لامبرت است و از رابطه  $A = \varepsilon bc$  محاسبه می‌شود. طبق قانون لامبرت هرگاه یک اشعه نور تک رنگ از درون محلولی با رنگ مکمل عبور کند، مقدار نور جذب شده توسط محلول، با غلظت آن نسبت مستقیم دارد، طبق قانون لامبرت، مقدار نور جذب شده توسط لایه‌های مختلف محلول همواره ثابت بوده و به شدت نور تابیده شده بستگی ندارد، براساس قانون بیر-لامبرت رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و معمولاً در محدوده‌ای که جذب با غلظت رابطه خطی دارد، تعیین غلظت مواد انجام می‌شود. جذب برای قرمز کنگو در طول موج ۵۲۰ nm و برای سافرانین در طول موج ۴۹۸/۵ nm خوانده شد.

محلول‌های ۲، ۴، ۶، ۱۲، ۱۶، ۲۰ از رنگ هاساخته و با توجه به ماکزیمم جذب محلول استاندارد، نمودار جذب برحسب غلظت رسم شد و با استفاده از معادله خط، غلظت محلول خوراک و خروجی محاسبه گردید و در نتیجه آن پس‌دهی با معادله زیر محاسبه شد.

$$R\% = \left[ 1 - \frac{C_p}{C_f} \right] \times 100 \quad (۳-۲)$$

که در آن  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت یون در پرمییت<sup>۱</sup> (تراوش شده) و غلظت یون در خوراک است و R درصد پس‌دهی می‌باشد. که مقادیر به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS (shimadzu) مورد تایید قرار گرفت. برای انجام آزمایش پس از رسیدن غشا به وضعیت پایدار و اندازه‌گیری شار آب، محلول رنگ را به عنوان خوراک به دستگاه تزریق کردیم. پس از ۳۰ دقیقه و رسیدن به وضعیت پایدار، شار و پس‌دهی رنگ مورد نظر را به مدت ۱۰ دقیقه اندازه‌گیری کردیم. وزن مولکولی ترکیبات مهم‌ترین پارامتر برای توصیف احتباس است. وزن مولکولی پایین‌تر، احتباس پایین‌تر را افزایش می‌دهد. MWCO به‌وسیله منحنی احتباس محاسبه می‌شود که احتباس به‌عنوان یک تابع از وزن مولکولی است [۴۴].

<sup>۱</sup>Permeate



### ۳-۲-۲- ارزیابی پدیده انسداد<sup>۱</sup> غشایی

برای بررسی تمایل غشا به گرفتگی<sup>۲</sup> از تست BSA استفاده شد. در این تست ابتدا غشا به مدت یک ساعت تحت فشار قرار گرفت و سپس میزان شار آب اندازه‌گیری شد و بعد از اندازه‌گیری فلاکس آب مقطر ( $J_{wi}$ )، مخزن خوراک به وسیله محلول BSA با غلظت ۲۰۰ ppm پر شده و فلاکس عبوری از غشاء در هر ۱۵ دقیقه اندازه‌گیری می‌شود ( $J_p$ ).

بعد از ۲ h فیلتراسیون، سطح غشاء به وسیله آب مقطر شسته شده (به مدت ۲۰ دقیقه) و میزان آب تراوشی از غشاء مجدداً اندازه‌گیری می‌شود ( $J_{wc}$ ).

فلاکس عبوری از این لایه و همچنین از غشاء را می‌توان به وسیله معادله (۲-۲) نشان داد.

استفاده می‌شود: (FRR) به منظور ارزیابی مقاومت غشا در برابر انسداد، از نسبت بازیافت فلاکس

$$FRR = \left( \frac{J_{wc}}{J_{wi}} \right) \times 100$$

در حقیقت تشکیل لایه ژلی یکی از اشکال انسداد است. منتهی این نوع انسداد برگشت پذیر است (Reversible Fouling)، به این معنا که در اثر شستشو با آب تمیز برطرف می‌شود. در صورتی انسداد برگشت ناپذیر خواهد بود (Irreversible Fouling) که ترکیبات لایه ژلی با یکدیگر واکنش داده و یک لایه متراکم را بر سطح غشاء تشکیل دهند. برای نشان دادن مقاومت برگشت پذیر ( $R_r$ ) و مقاومت برگشت ناپذیر ( $R_{ir}$ ) به ترتیب از معادلات (۲-۴) و (۲-۵) استفاده می‌شود [۴۶، ۴۵].

$$R_r(\%) = \left( \frac{J_{wc} - J_p}{J_{wi}} \right) \times 100$$

<sup>۱</sup> Fouling quantification  
<sup>۲</sup> Fouling

$$R_{ir}(\%) = \left( \frac{J_{wi} - J_{wc}}{J_{wi}} \right) \times 100$$

$R_t$  درجه‌ای از مقاومت کل ناشی از انسداد غشارا بیان می‌کند.  $R_r$  و  $R_{ir}$  توسط رابطه (۲-۴) و (۲-۵) شرح داده شده است [۴۸,۴۷] که انسداد برگشت‌پذیر و انسداد برگشت‌ناپذیر را نشان می‌دهد:

$$R_T = R_r + R_{ir} \quad (۲-۷)$$

## ۲-۲-۴- حذف فلز سنگین

فلزات سنگین آلاینده‌های سمی هستند که به دلیل اثرات مضر خود روی فیزیولوژی و سیستم‌های زیست محیطی انسان حتی در غلظت کم باید از جریان‌های فاضلاب حذف شوند [۴۹]. روش‌های معمول مانند جذب و رسوب شیمیایی برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های آبی استفاده شده است [۵۰-۵۲]. با این حال استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی یک تکنولوژی مناسب از نظر صرفه‌جویی در انرژی است که برای جداسازی گزینشی یون‌های فلزی سنگین مشاهده شده است [۵۳]. به علت آن که در آن‌ها جداسازی و یا غلظت یون و ارزش شیمیایی فلزات بدن تغییر حالت و بدون استفاده از انرژی حرارتی یا شیمیایی صورت می‌گیرد [۵۴,۵۵].

برای بررسی اثر حذف فلز سنگین ابتدا غشا به مدت ۱h برای رسیدن به یک سطح متراکم در غشا و روند ثابت در شار تحت فشار قرار گرفت سپس شار همه‌ی نمونه‌های غشا به مدت ۱۰ دقیقه با فشار ۶ bar اندازه‌گیری شد، سپس محلول ۲۰۰ppm از نمک  $\text{CuSO}_4$  تهیه شده و به عنوان خوراک استفاده شد تا سرعت تراوش و پس‌دهی آن مشخص شود. میزان پس‌دهی و شار به ترتیب از روابط (۲-۱) و (۲-۳) بدست آمد.

## ۲-۲-۵- بررسی مورفولوژی غشا

ساختار غشاهای آماده شده، با استفاده از دستگاه SEM بررسی شد. برای بررسی مقطع عرضی، نمونه های غشایی در نیتروژن مایع منجمد شده و شکسته شدند و پس از پوشش دادن با طلا، آنها با یک میکروسکوپ در ۲۵ کیلو ولت مشاهده شدند.

برای آنالیز مورفولوژی و زبری سطح غشاها، از دستگاه AFM (میکروسکوپ نیروی اتمی) استفاده شد. دستگاه AFM یک دستگاه دو بعدی<sup>۱</sup> با کاوشگر اسکن کننده نوری (چک) بود.

قطعات کوچک مربعی، با مساحت تقریبی  $1 \text{ cm}^2$  از غشاها برش داده شد و بر روی یک بستر شیشه ای چسبانده شد. سپس سطوح غشا در اندازه های  $1 \times 1 \mu\text{m}$  اسکن شده و مشاهده شدند. پارامترهای زبری سطح غشا با مشاهده اطلاعات ارتفاع از تصاویر AFM با استفاده از نرم افزار SPM محاسبه شد.

---

<sup>۱</sup> DualScope

## ۲-۲-۶- بررسی مقاومت غشا در برابر کلر

برای ارزیابی مقاومت غشاها در برابر کلر، غشاهای لایه نازک اصلاح نشده و اصلاح شده با غلظت های مختلف PAMAM-COOH G1 ابتدا برای اندازه گیری شار و میزان پس دهی نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  تست زده شدند سپس در محلول های آبی ppm 100 از NaOCl قرار داده شدند. محلول های سدیم هیپوکلریت برای جلوگیری از تجزیه ی سدیم هیپوکلریت در تاریکی قرار داده شدند و هر سه روز محلول ها با محلول های تازه تعویض شدند. برای اندازه گیری عملکرد غشاها از محلول خارج شدند و با آب خالص قبل از اندازه گیری شستشو داده شدند. تمامی غشاها در زمان های مختلف 24h، 48h، 72h، از محلول کلر خارج شدند و شار آب و پس دهی نمک برای آنها مجدداً اندازه گیری شد. [۵۶]

## ۲-۲-۷- تعیین بار سطح غشا

مطابق با مکانیسم تعادل دافعه ی الکتروستاتیک بار منفی بر روی سطح غشا یک کاتیون با ظرفیت بالا را جذب خواهد کرد و یک آنیون با ظرفیت بالا را دفع خواهد کرد که منجر به پس دهی بالای نمک با یک آنیون ظرفیت بالا و پس دهی کم نمک با یک کاتیون ظرفیت بالا می شود [۵۷]. بنابراین سطح غشاهای TFC از لحاظ پتانسیل زتا<sup>۱</sup> برای تعیین بار آن بررسی شد. برای بررسی پتانسیل زتا نمونه های غشایی به صورت قطعات کوچک مربعی، با مساحت تقریبی  $6\text{ cm}^2$  برش داده شدند.

<sup>۱</sup> Zeta potential



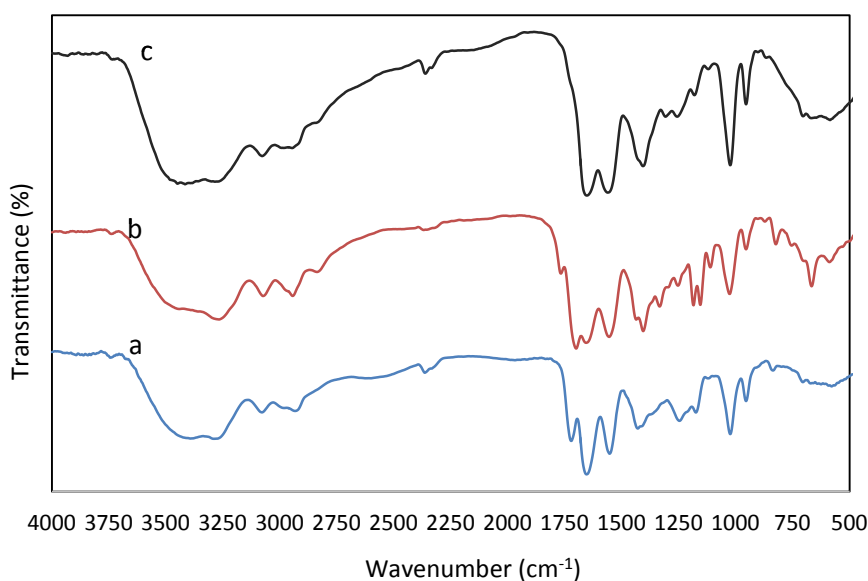
# فصل سوم

## بحث و نتیجه‌گیری

## ۳-۱- نتایج و بحث

## ۳-۱-۱- طیف FT-IR، PAMAM-COOH

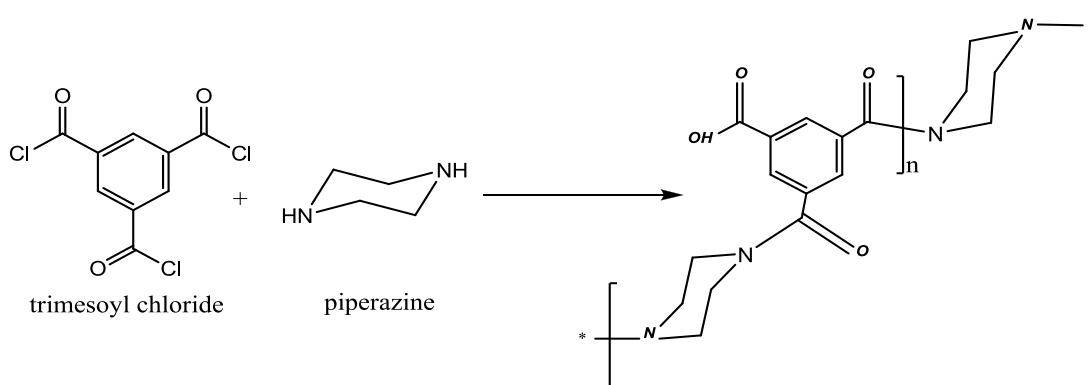
شکل (۲-۴) از a تا c به ترتیب طیف IR نسل صفر تا دو کوپلیمر دندریمری PAMAM-COOH را نشان می دهد. در طیف IR پیک بسیار پهن در ناحیه  $2600 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هیدروکسیل گروه اسیدی است که با پیک های جذبی C-H آلیفاتیک و ارتعاشات کششی آمین نوع دوم تداخل کرده است، پیک پهن در ناحیه  $1730 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی مربوط به گروه کربونیل اسیدی، پیک جذبی در ناحیه حدوداً  $1250 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-O کششی می باشد.



شکل (۳-۱) طیف FTIR (a) G<sub>0</sub> (b) G<sub>1</sub> (c) G<sub>2</sub>

### ۳-۱-۲- آنالیز ATR-IR

در ساخت لایه نازک اصلاح نشده ما انتظار واکنش زیر (شکل ۳-۱) که تشکیل یک پلیمر آمیدی می- باشد را داریم. در واقع در مرز مشترک بین فاز آبی و فاز آلی یعنی PIP در فاز آبی با TMC که در فاز آلی بود واکنش داده و یک لایه نازک پلی آمیدی روی سطح ساپورت تشکیل می‌شود.

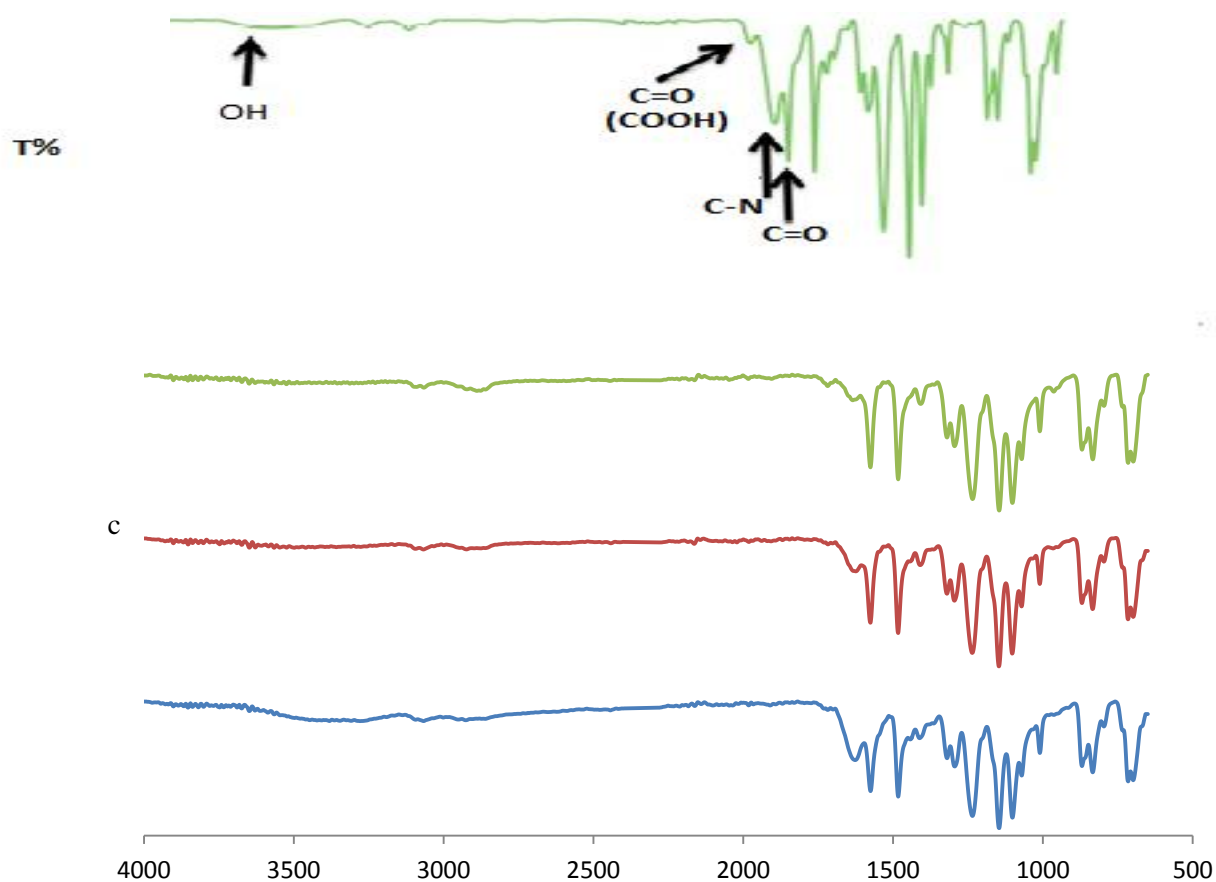


شکل (۳-۲) مکانیزم فرآیند پلیمریزاسیون سطحی در غشای اصلاح نشده

این لایه توسط ATR-IR آنالیز شد و همان‌طور که در شکل (۳-۳) مشخص است تشکیل آن تایید شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل a یک پیک تیز در  $1643\text{cm}^{-1}$  که نشان‌دهنده وجود گروه C=O در یک گروه عاملی آمیدی است. همچنین یک پیک در  $1540\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود که به C-N کششی در پلی پیرازین آمید متعلق است [۵۹ و ۵۸] و یک پیک ضعیف در  $1713\text{cm}^{-1}$  به گروه کربونیل (C=O) که در اثر هیدرولیز، گروه OH جایگزین کلر در این ترکیب شده است و یک پیک



ضعیف و پهن در  $3415\text{cm}^{-1}$  که مربوط است به گروه عاملی COOH می‌باشد و تأییدکننده بخش‌های واکنش نداده با PIP است که با آب موجود در محیط واکنش داده و تشکیل یک گروه کربوکسیلیک اسید می‌دهد. همچنین پیک‌های ضعیف  $2922\text{cm}^{-1}$  و  $3069\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به کششی C-H آلیفاتیک و آروماتیک هستند.



شکل (۳-۳) طیف ATR-IR (a) غشای اصلاح نشده (b)  $G_1$  (c)  $G_1$  (d)  $G_2$

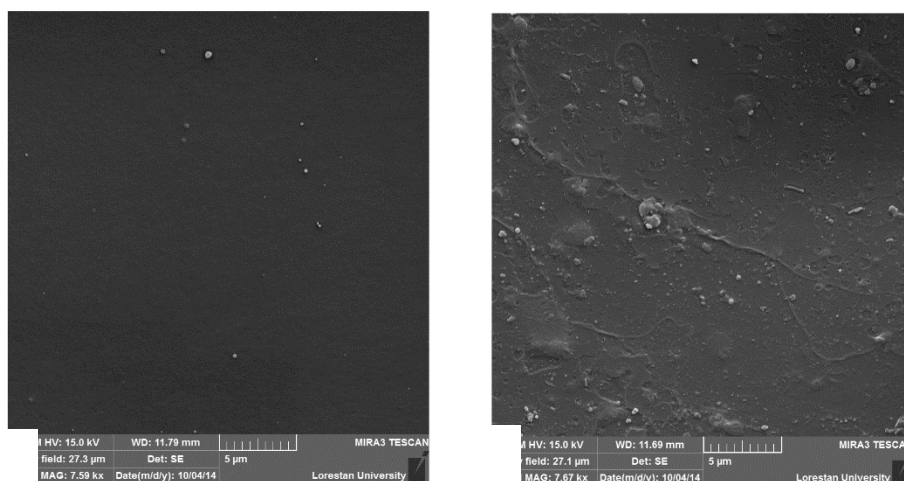
با بررسی طیف ATR-IR مربوط به لایه نازک اصلاح شده شکل (۳-۳) و مقایسه آن با طیف لایه نازک اصلاح نشده شباهت بسیار نزدیک این دو طیف اثباتی بر رخ دادن واکنش پلیمریزاسیون بین PIP و TMC بوده بنابراین با توجه به اینکه PAMAM-COOH ناحیه ی چندان فعالی برای حمله ی

نوکلئوفیلی به TMC ندارد واکنش نوکلئوفیلی پلیمریزاسیون در حضور PAMAM-COOH نیز بین PIP و TMC رخ می دهد و PAMAM-COOH از طریق پیوندهای ثانویه از جمله پیوند هیدروژنی به اکسیژن گروه کربونیل TMC پلیمریزاسیون شرکت می کند.

### ۳-۱-۳- اثر اصلاح شیمیایی بر روی مورفولوژی غشا

#### ۳-۱-۳-۱- آنالیز FE-SEM

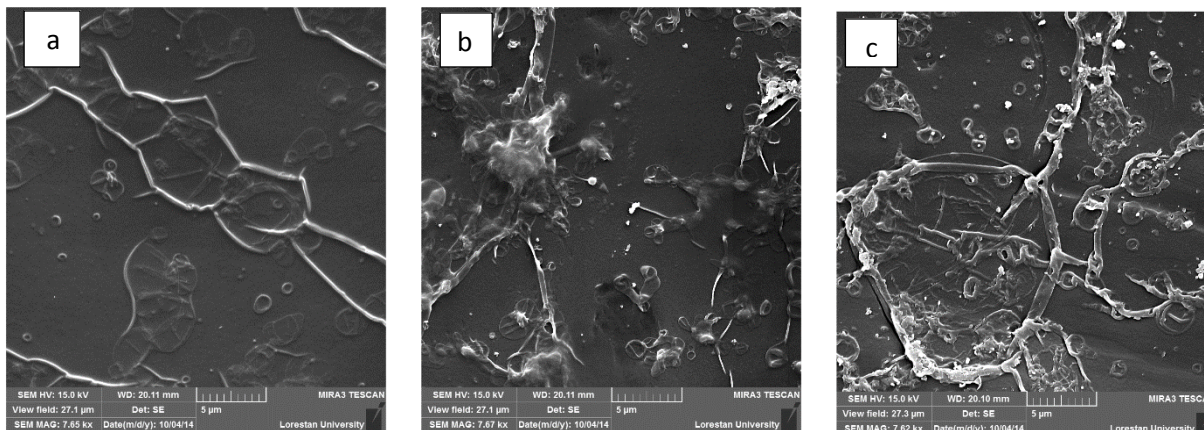
عکس‌های SEM گرفته شده، علاوه بر آنالیز ATR-IR تایید کننده‌ی تشکیل این لایه است. عکس گرفته شده از سطح ساپورت PES در شکل (۳-۴) نشان داده شده است، تغییر مورفولوژی سطح غشا بین ساپورت PES و غشا TFC می‌تواند به طور واضح در شکل a (۳-۴) مشاهده شود. غشای بستر PES یک مورفولوژی نسبتاً صاف و سطح یکنواخت را نشان می دهد. شکل b (۳-۴) مربوط به غشا PA اصلاح نشده است که تحت واکنش پلیمریزاسیون قرار گرفته و یک لایه‌ی چروک خورده و گره دار بر روی آن تشکیل شده است.



شکل (۳-۴) عکس SEM گرفته شده از (a) سطح ساپورت PES ، (b) سطح غشای PA اصلاح نشده

علاوه بر عکس های گرفته شده از سطح غشای PES و غشای اصلاح نشده برای بررسی مورفولوژی سطح و نیز تاثیر آن روی عملکرد غشا، غشاهای پلی آمید اصلاح شده با سه غلظت متفاوت از دندریمر

نیز تهیه شد. همانگونه که در شکل (۳-۵) مشاهده می شود با افزایش غلظت دندریمر سطح صاف تری ایجاد شده است که این امر با کاهش پس دهی و افزایش شار نسبت مستقیمی دارد.



شکل (۳-۵) عکس SEM گرفته شده از سطح غشای PA اصلاح شده با (a)  $G_1$  (b)  $G_1$  (c)  $G_1$  /۳

### ۳-۱-۳-۲- تصاویر AFM

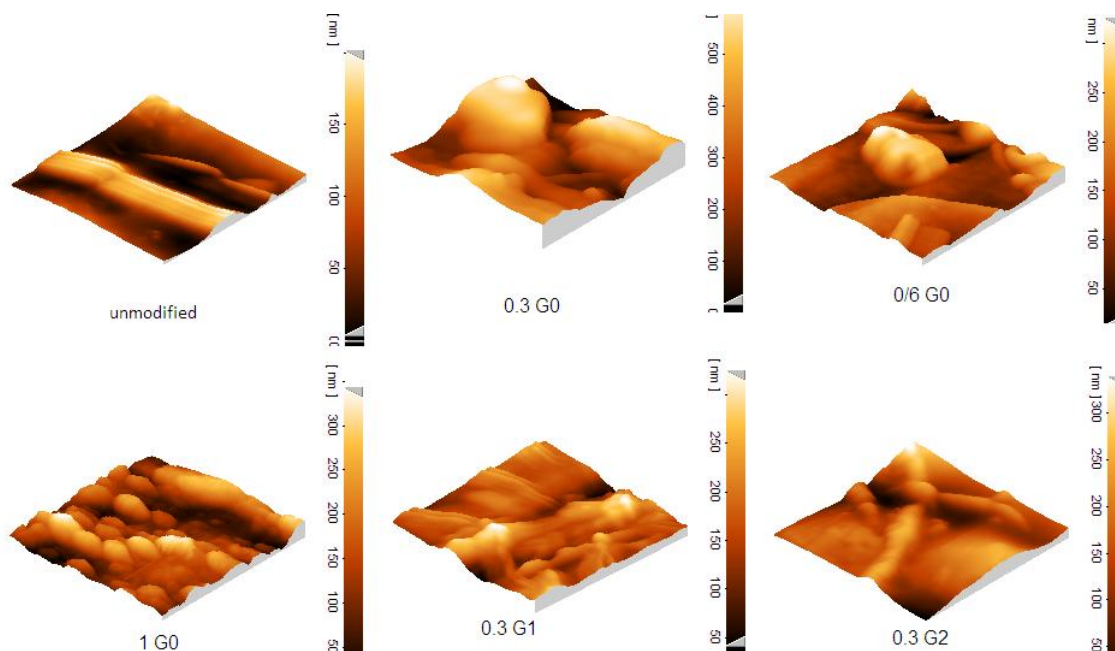
تصاویر AFM در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. مناطق تاریک حفره‌های سطح غشا را نشان می‌دهند. میانگین سایز حفرها و پارامترهای زبری سطح غشا با مشاهده تصاویر AFM و با استفاده از نرم‌افزار SPM محاسبه شد. مقالات جامعی به منظور چگونگی بررسی مورفولوژی سطح غشا توسط تصاویر AFM موجودند [۶۰].

پارامترهای زبری سطح غشا توسط عبارت‌های زیر توضیح داده شده‌اند:

$S_a$ : میانگین زبری سطح

$S_q$ : ریشه میانگین مربع ارتفاع‌های Z

$S_z$ : میانگین تفاوت بین بلندترین پیک و عمیق‌ترین حفره



شکل (۷-۳) تصاویر AFM گرفته شده از غشای اصلاح نشده و غشای اصلاح شده

در جدول (۱-۳) میانگین سایز حفرها و پارامترهای زبری سطح غشاها با هم مقایسه شده‌اند.

جدول (۱-۳) میانگین سایز حفرها و پارامترهای زبری سطح

Membrane	Mean pore size of surface (nm)	Sa	Sz	Sq
Unmodified	۲۵۰	۴۹/۱	۱۹۰	۵۶/۳
Modified with ۰/۳ G۰	۸۷(±۱۰)	۱۱۱	۴۴۱	۱۲۹
Modified with ۰/۶ G۰	۱۱۲(±۱۰)	۵۸	۲۹۶	۶۸/۳
Modified with ۱ G۰	۱۳۵(±۱۰)	۵۳/۳	۲۹۵	۶۵/۷
Modified with ۰/۳ G۱	۱۸۵ (±۱۰)	۳۵	۲۱۶	۴۶/۱
Modified with ۰/۳ G۲	۲۳۲ (±۱۰)	۳۱	۲۰۸	۴۲

همانطور که تصاویر AFM نشان می‌دهند تغییرات قابل توجهی در سطح غشاها مشاهده می‌شود همانطور که در تصویر غشای لایه نازک اصلاح نشده مشاهده میشود سایز حفرات بزرگتری نسبت به غشاهای اصلاح شده دارد (نقاط تاریک حفرات غشا را نشان می‌دهد) و پارامترهای زبری سطح در این غشا کمتر است. در حضور PAMAM-COOH به عنوان افزودنی خصوصیات سطح لایه نازک تغییر یافت. در شکل به خوبی مشاهده می‌شود که یک لایه نازک متراکم‌تر و خشن‌تر تشکیل شده

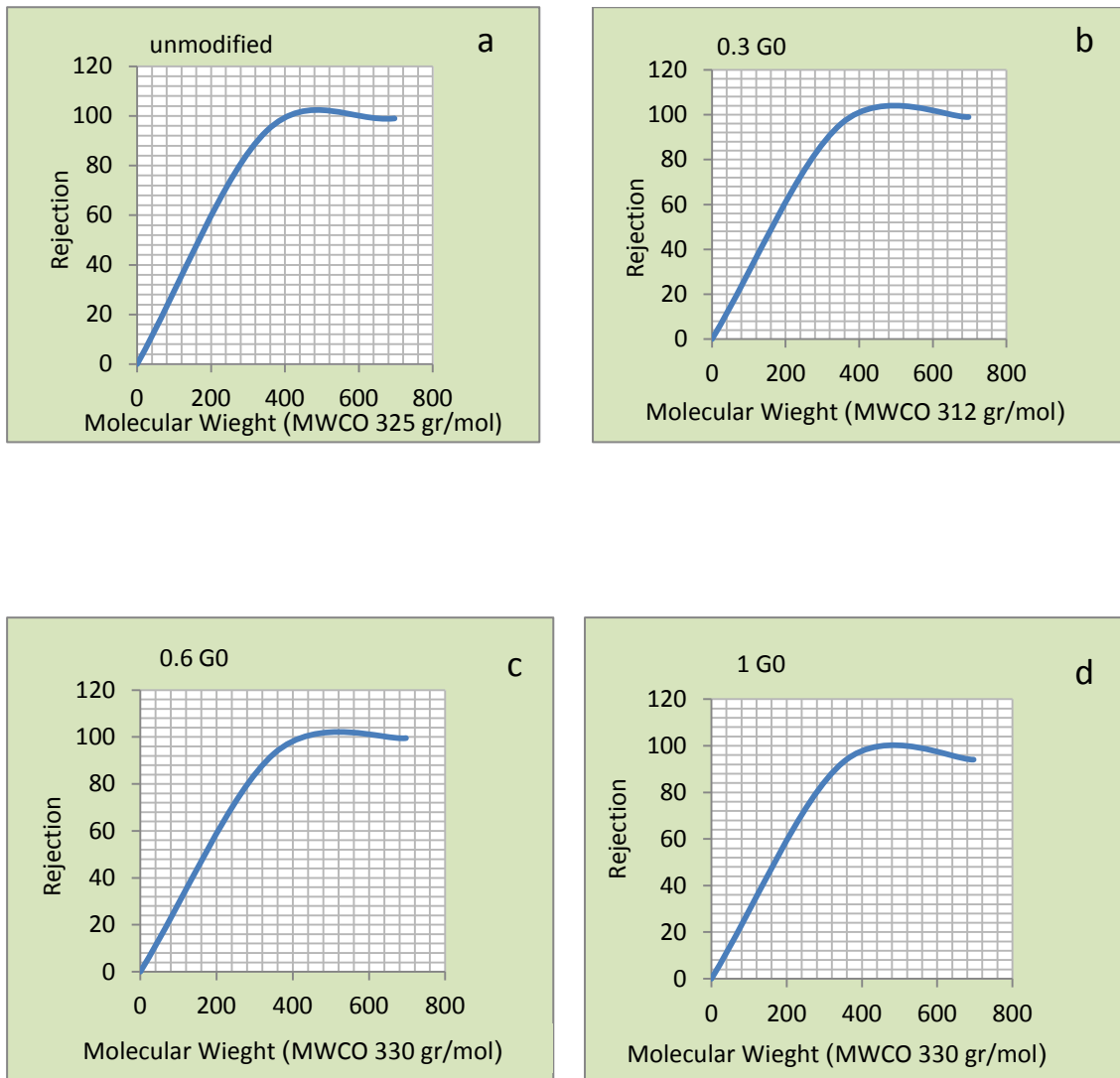
است. با توجه به جدول (۳-۱) با افزایش غلظت PAMAM زبری سطح و کاهش یافته و اندازه حفرات افزایش پیدا کرده است.

### ۳-۱-۴- بررسی عملکرد غشا به وسیله دستگاه dead-end

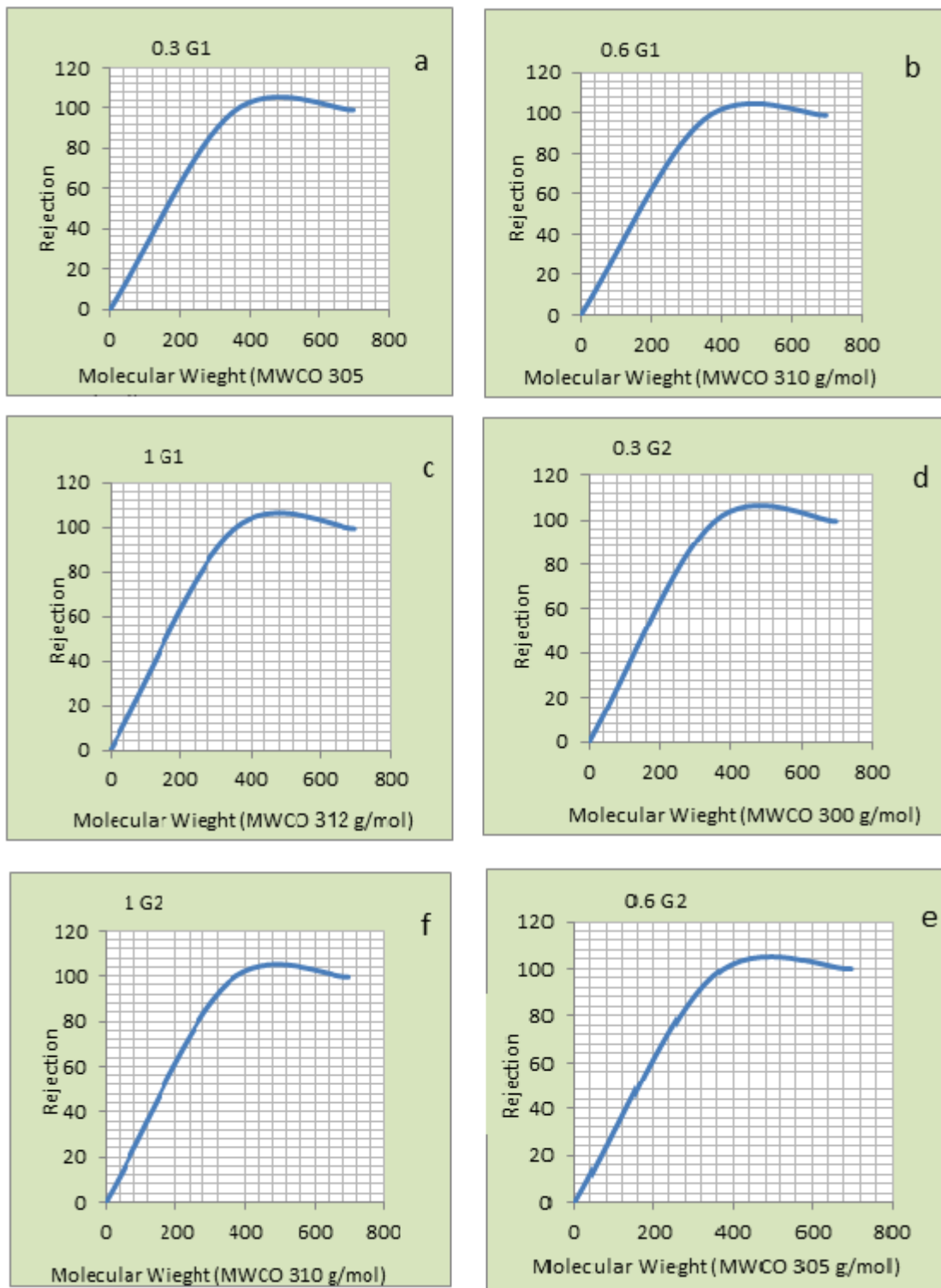
#### ۳-۱-۴-۱- تعیین MWCO

تعدادی از مسائل و محدودیت‌ها در کاربرد و استفاده از MWCO وجود دارد، با این حال علی‌رغم این اندازه‌گیری و مقایسه MWCO و منحنی MWCO هنوز هم به‌عنوان راحت‌ترین و عام‌ترین شیوه تمایز اندازه حفرات بین غشاهای مختلف به کار می‌رود. MWCO به پایین‌ترین وزن مولکولی ماده حل شده در محلول خوراک اشاره دارد که ۹۰٪ املاح توسط غشا پس داده می‌شود و از غشا عبور نمی‌کند [۶۱]. انتقال املاح بدون بار از طریق غشا نانوفیلتراسیون معمولاً به وسیله MWCO مشخص می‌شود. MWCO معمولاً در محدوده ۲۰۰۰-۲۰۰ دالتون است. با این حال در حال حاضر هیچ معیار برای توصیف و گزارش MWCO مشخص نشده است و می‌تواند برای غشاهای مختلف متفاوت باشد [۶۳-۶۱]. وزن مولکولی ترکیبات مهم‌ترین پارامتر برای توصیف احتباس است. وزن مولکولی پایین‌تر، احتباس پایین‌تر را افزایش می‌دهد. MWCO به وسیله منحنی احتباس محاسبه می‌شود که احتباس به‌عنوان یک تابع از وزن مولکولی است. منحنی MWCO با رسم نمودار پس‌دهی نسبت به وزن مولکولی برای محدوده ترکیبات مورد آزمایش مشخص شد [۴۴].

همانطور که مشاهده می‌شود MWCO برای غشا اصلاح شده نسل صفر با افزایش غلظت دندریمر افزایش یافته است با افزودن ۰/۳ ، ۰/۶ و ۱ درصد از دندریمر پلی آمیدوآمین نسل صفر MWCO به ترتیب به ۳۱۲ g/mol و ۳۳۰ g/mol و ۳۳۰ g/mol رسید که کاهش غلظت دندریمر نشان دهنده ی کوچک شدن اندازه حفرات و در نتیجه افزایش پس‌دهی رنگ‌ها شده است.



شکل (۳-۷) منحنی MWCO برای غشا پلی آمید لایه نازک (a) بدون و (b و c و d) با ماده افزودنی-PAMAM. G. COOH، نانوفیلتراسیون از محلول خوراک شامل رنگ قرمز کنگو و سافرانین



شکل (۸-۳) منحنی MWCO برای غشای اصلاح شده با ماده افزودنی PAMAM  $G_1$  (a و b) و  $G_2$  (e و f) PAMAM

برای نسل یک نیز کاهش غلظت دندریمر موجب کاهش تخلخل و افزایش پس رهی رنگ خواهد شد که با کاهش غلظت دندریمر از ۱ درصد به ۰/۶ و ۰/۳ درصد به ترتیب برابر با ۳۱۵ g/mol ، ۳۱۰ g/mol شد.

در نسل دو نیز مقدار MWCO با کاهش غلظت دندریمر کاهش می یابد که مقدار آن با کاهش غلظت دندریمر از ۱ درصد به ۰/۶ و ۰/۳ درصد به ترتیب برابر با ۳۰۰ g/mol ، ۳۰۵ g/mol ، ۳۱۰ g/mol بود.

این مسئله را می توان به پس دهی نمک ها و شار نیز نسبت داد که در هر نسل افزایش اندازه حفرات غشا باعث کاهش پس دهی و افزایش شار شده است.

### ۳-۱-۴-۲- زتا پتانسیل

زتا پتانسیل نشان داد که غشاهای اصلاح شده دارای بار منفی هستند که این بار به گروه های COOH از PAMAM-COOH و همچنین گروه های COOH حاصل از هیدرولیز گروه آسید کلراید تری میسویل کلراید نسبت داده می شود این امر با توجه به نتایج پس دهی بالای نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  نسبت به NaCl نیز نتیجه شده

است. همانگونه که در جدول (۳-۳) مشاهده می شود بار منفی سطح غشای اصلاح شده مقداری کاهش نسبت به سطح غشای اصلاح نشده داشته است بنابراین پس دهی بالای نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  نسبت به NaCl را به میزان

کمتری می توان به دافعه ی دونان و بیشتر می توان به کوچکتر شدن اندازه منافذ غشا که از نتایج حاصل MWCO و AFM به دست آمد نسبت داد.

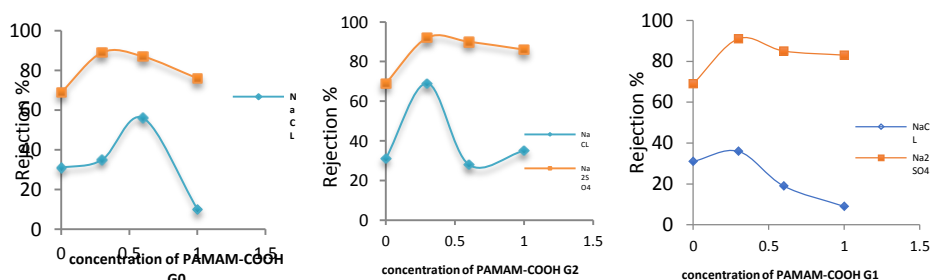


جدول (۳-۲) زتا پتانسیل

Membrane	Zeta potential
Unmodified	-۱۷/۱۸
Modified with ۰,۳ G۰	-۶/۳۲۹
Modified with ۰,۳ G۱	-۶/۸۳۶
Modified with ۰,۳ G۲	-۷/۸۶۴

### ۳-۴-۱-۳ اثر غلظت PAMAM بر غشا نانوفیلتراسیون

عملکرد غشای NF پلی آمید تحت غلظت های مختلف و تعداد نسل PAMAM در جدول (۳-۲) نشان داده شده است. پس دهی غشا NF باافزایش غلظت PAMAM کاهش یافته است. افزایش غلظت دندریمر باعث کاهش میزان پلیمریزاسیون بین TMC و PIP می گردد اما از طرف دیگر با حضور خود باعث کاهش سایز اندازه حفرات غشا گردیده که همین عامل باعث پس دهی بالاتر غشاهای اصلاح شده نسبت به غشاهای اصلاح نشده می باشد. پس دهی نمک های NaCl و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در شکل (۳-۸) نشان داده شده است.



شکل (۳-۹) پس دهی برای غشاهای اصلاح شده با غلظت ها و نسل های مختلف دندریمر

پس دهی نمک های  $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$  است که مشابه به توالی توسعه یافته توسط Yu است

( $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2$ ) که برای غشاهای NF با بار منفی استفاده می شود درحالی که این توالی مخالف توالی توسعه یافته توسط Du Runherg ( $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) که برای غشاهای NF با بار مثبت استفاده می شود [۶۴]. این توالی نشان می دهد که غشاهای NF اصلاح شده با PAMAM در این کار همه بار منفی دارند. این نظم را می توان با استفاده از دافعه دونان توضیح داد. بار منفی غشاهای NF برای پس دهی بالاتر آنیون ها با ظرفیت بالا و کاتیون ها با ظرفیت پایین بیش تر از آنیون های کم ظرفیت و کاتیون ها با ظرفیت بالاست. این نتایج نشان می دهد که پس دهی نمک برای غشا NF تنها وابسته به اندازه منافذ غشا نیست بلکه تا حد زیادی وابسته به کنش الکتروستاتیکی بین غشا و یون های محلول است. اما همانطور که در زتا پتانسیل مشاهده شد بار سطح اگرچه منفی است اما نسبت به غشای اصلاح نشده افزایش نداشته است بنابراین در غشاهای اصلاح شده پس دهی بیشتر به اندازه حفرات غشا وابسته است.

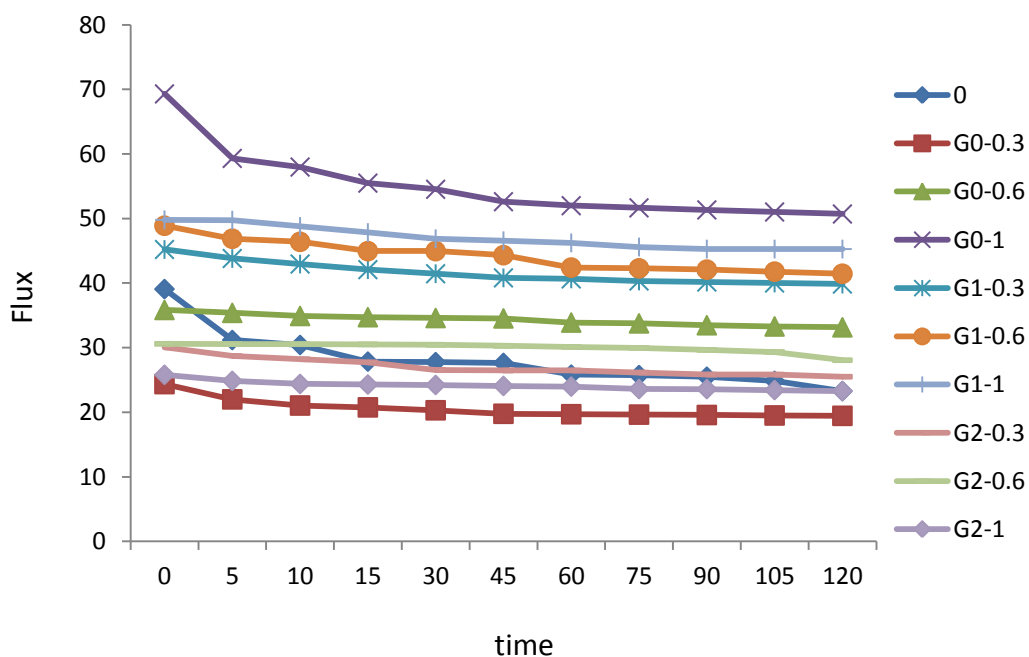
از طرف دیگر با افزایش غلظت درختسان در نسل صفر و یک شار به طور چشم گیری افزایش یافته است که به حجم آزاد از درختسان در لایه ی پلی آمیدی نسبت داده می شود، در واقع حفرات شبکه PAMAM ممکن است به عنوان کانال آب که می تواند نفوذ آب ناشی از غشا را افزایش دهد به کار گرفته شود [۶۵] میانگین شار برای آب از اندازه گیری های مختلف در جدول (۳-۲) آمده است. پس دهی برای  $\text{CuSO}_4$  برای غشای اصلاح نشده نسبت به اصلاح شده از ۷۰٪ تا حدود ۸۷٪ افزایش پیدا کرد که این امر به این واقعیت نسبت داده می شود که گروه های عاملی روی سطح غشا از جمله  $\text{COOH}$  - و  $\text{NH}_2$  - از مکانیسم تبادل یونی و کیلیت شدن می تواند پیوند دهد و به این طریق باعث حذف یون فلزی از محلول آبی شود [۶۶] که در غشای اصلاح شده با PAMAM-COOH به علت حضور گروه های  $\text{COOH}$  و گروه های آمینی و افزایش آن ها نسبت به فرم اصلاح نشده باعث حذف فلز سنگین شده است.

جدول (۳-۳) تاثیر غلظت دندریمر روی پارامترهای مختلف غشا

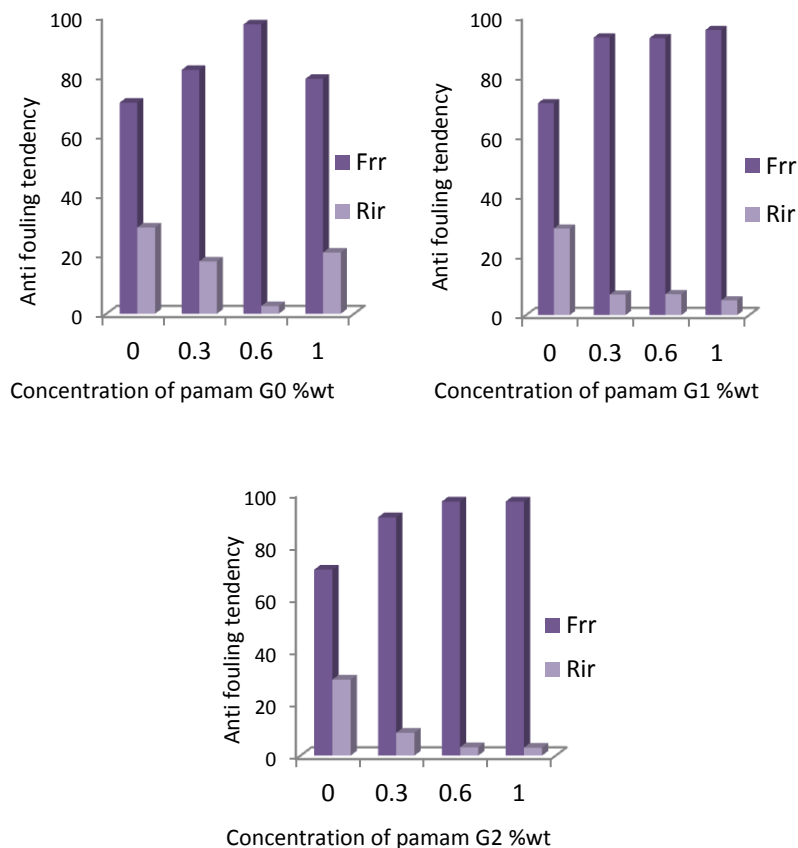
Membrane	$J_{wi}$ (L/m <sup>2</sup> h)	$J_p$ (L/m <sup>2</sup> h)	$J_{wc}$ (L/m <sup>2</sup> h)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Rejection (%)	NaCl Rejection (%)	CuSO <sub>4</sub> Rejection (%)	FRR(%)	R <sub>ir</sub> (%)	R <sub>r</sub> (%)
UF	۱۵۱/۰۷	-	-	۱۴/۸	۱۳	۶/۸	-	-	-
Unmodified	۳۹/۳۶	۲۳/۲۸	۲۷/۷۲	۶۹	۳۱	۷۰	۷۰/۹۴	۲۹	۳۹/۱۱
Modified+ ۰.۳% G <sub>۱</sub>	۴۲/۱	۱۹/۴۵	۲۰/۰۷۶	۹۱	۳۶	۸۷	۸۲	۱۷/۶	۲/۵
Modified+ ۰.۶% G <sub>۱</sub>	۴۴/۸۹	۳۳/۱۶	۳۴/۸۹	۸۵	۱۹	۸۳	۹۷/۳	۲/۶	۴/۸
Modified+ ۱% G <sub>۱</sub>	۵۲/۸۹	۵۰/۷۱	۵۴/۹۷	۸۳	۹	۷۷	۸۰	۲۰	۶
Modified+ ۰.۳% G <sub>۲</sub>	۴۷/۰۹	۳۹/۸۶	۴۲/۰۶۴	۸۹	۳۵	۸۴	۹۳	۶/۸۵	۴/۶
Modified+ ۰.۶% G <sub>۲</sub>	۴۸/۱	۴۱/۴۶	۴۵/۴۱	۸۷	۲۴	۸۳	۹۲/۸	۷	۸
Modified+ ۱% G <sub>۲</sub>	۵۳/۹۱	۴۵/۲۸	۴۷/۳۲	۷۶	۱۰	۸۲	۹۵/۵	۱/۹۷ ۴	۴/۰۹
Modified+ ۰.۳% G <sub>۳</sub>	۲۷/۹۹	۲۵/۵۱	۲۷/۲۴	۹۲	۳۵	۸۵	۹۰/۶	۸/۷	۶/۷
Modified+ ۰.۶% G <sub>۳</sub>	۲۸/۴۷	۲۸/۷	۲۹/۶۳	۹۰	۲۸	۸۴	۹۷	۳/۱۶	۱۱/۷
Modified+ ۱% G <sub>۳</sub>	۳۱/۹۲	۲۳/۲۸	۲۴/۹۹	۸۶	۱۸	۸۱	۹۶/۸	۳	۶/۶

## ۳-۱-۴-۴- تمایل به گرفتگی غشا لایه نازک:

به منظور بررسی تأثیر PAMAM روی میزان گرفتگی، تمایل گرفتگی غشاها در طول فیلتراسیون با محلول BSA اندازه‌گیری شد. جداول (۳-۳) نسبت بازیابی شار، انسداد برگشت‌پذیر و انسداد برگشت‌ناپذیر را برای غشاهای ساخته شده با هم مقایسه می‌کنند. نتایج نشان داد که غشاهای اصلاح شده خواص ضدگرفتگی قابل توجهی را داراست همانطور که مشاهده می‌شود میزان نسبت بازیابی شار در این غشاها نسبت به غشای اصلاح نشده بالاست. علت این امر را می‌توان به حضور گروه‌های آبدوست COOH نسبت داد که منجر به افزایش خواص آبدوستی می‌شوند.



شکل (۳-۱۰) رفتار غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده در طی اندازه‌گیری فولینگ غشا توسط محلول BSA



شکل (۳-۱۱) میزان تمایل به گرفتگی

### ۳-۱-۴-۵- مقایسه‌ی خصوصیت آبدوستی لایه نازک:

اندازه گیری‌های زاویه تماس در جدول (۳-۴) آمده است. لایه نازک اصلاح شده با G2 PAMAM-COOH کمترین مقدار زاویه تماس یعنی  $15/5^\circ$  را نشان داد. در حالی که غشاهای لایه نازک اصلاح نشده دارای زاویه تماس  $50^\circ$  می باشند. کاهش زاویه تماس نشان دهنده افزایش میزان آبدوستی غشا می‌باشد. به طور خلاصه با افزایش نسل دندریمر از اول به سوم و افزایش غلظت آن در نسل اول و افزایش گروه های آبدوست COOH ، زاویه تماس کاهش می‌یابد که گویای این واقعیت است که خواص آبدوستی غشا افزایش یافته است.

جدول (۳-۴) زاویه تماس لایه نازک

<i>Membrane</i>	<i>Contact Angle(°)</i>
<i>Unmodified</i>	۵۰° (±۰,۹)
<i>Modified with ۰/۳% G<sub>۱</sub></i>	۳۱/۸°
<i>Modified with ۰/۶% G<sub>۱</sub></i>	۲۹/۳°
<i>Modified with ۱% G<sub>۱</sub></i>	۲۴/۵°
<i>Modified with ۱% G<sub>۱</sub></i>	۲۰/۱°
<i>Modified with ۱% G<sub>۲</sub></i>	۱۵/۵°

### ۳-۱-۴-۶- مقاومت غشا در برابر کلر

پس دهی و شار غشاهای لایه نازک قبل و بعد از قرارگیری در محلول سدیم هیپوکلریت در جدول (۳-۵) آمده است. همانگونه که مشاهده می شود با قرار گیری در محلول کلر شار افزایش و پس دهی نمک کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده ی افزایش تخاقل غشای پلی آمید است. این افزایش در حضور ماده افزوده PAMAM-COOH G<sub>۱</sub> میزان کمتری داشته که نشان دهنده ی افزایش مقاومت غشای پلی آمید نسبت به غشای بدون افزودنی است.

جدول (۳-۵) پس دهی و شار غشاها قبل و بعد از قرارگیری در NaOCl

Membrane	قبل از قرار گرفتن در NaOCl		بعد از قرار گرفتن در NaOCl					
			۲۴h		۴۸h		۷۲h	
	Flux	Rejection	Flux	Rejection	Flux	Rejection	Flux	Rejection
Unmodified	۳۹/۳۶	٪۶۹	۱۶۲/۳۶	۳۶٪	۱۶۹/۵۱	۲۰٪	۱۸۵/۴۵	۱۸٪
Modified with ۰.۳٪ G <sub>۱</sub>	۱۰۹ ۴۷	۸۹٪	۷۰/۱۹	۷۲٪	۷۱/۲۵	۷۱٪	۸۱/۴۵	۶۴٪
Modified with ۰.۶٪ G <sub>۱</sub>	۴۸/۱	۸۷٪	۹۶/۱۵	۶۶٪	۱۱۱/۱۸	۶۰٪	۱۵۸/۳۰	۴۲٪
Modified with ۱٪ G <sub>۱</sub>	۱۹۱ ۵۳	۷۶٪	۱۴۰/۷۳	۵۶٪	۱۶۳/۵	۴۶٪	۱۸۳/۶	۴۱٪

$$\text{Flux} = L/m^2.h$$

### ۳-۲- نتیجه گیری

خصوصیات غشا لایه نازک تشکیل شده با ماده افزوده PAMAM-COOH کاملاً متفاوت از غشا اصلاح نشده است. در حضور غلظت‌های مختلف دندریمر در فاز آبی، عملکرد و مورفولوژی لایه نازک تغییر کرده است. در حضور PAMAM-COOH، به عنوان یک ماده افزودنی در فاز آبی، تغییرات قابل توجهی در عملکرد و مورفولوژی لایه نازک مشاهده شد. در این مورد، کاهش قابل توجه تراوش و افزایش قابل توجه در پس‌دهی نمک  $Na_2SO_4$  به واسطه بارمنفی سطح غشا تا حدود ۹۲٪ مشاهده شد. گرفتگی غشای لایه نازک پلی آمیدی در حضور دندریمر به واسطه ی گروه های آبدوست COOH تا حدود ۹۸٪ بهبود پیدا کرد.

- [١] R.W. Baker,(٢٠٠٤), Membrane technology and applications, Wiley.
- [٢] K. Scott, R. Hughes , (١٩٩٦), Industrial membrane separation technology, Chapman & Hall publication, Glasgow, UK.
- [٣]G.Srikanth,(٢٠٠٤),Membrane Separation Processes–Technology and Business Opportunities, News and Views. Technology Information, Forecasting & Assessment Council (TIFAC), New Delhi, India,
- [٤] S.C. George, S.Thomas, (٢٠٠١), Transport phenomena through polymeric systems, progress in polymer Science., ٢٦, pp ٩٨٥-١٠١٧
- [٥] J. Barzin, C. Feng, K.C. Khulbe, T. Matsuura, S.S. Madaeni and H. Mirzadeh, ,(٢٠٠٤) **J. Membr. Sci.** ٢٣٧,pp ٧٧-٨٥.
- [٦] Bechhold, H., Z. Physik Chem., (١٩٠٧) , ٦٠,pp ٢٥٧.
- [٧] Loeb, S. and Sourirajan, S.,١٩٦٣, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in Saline Water Conversion-II, Advances in Chemistry Series Number ٣٨, Washington, DC.
- [٨] Beibei Tang, Zhibin Huo, PeiyiWu, (٢٠٠٨) Study on a novel polyester composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of triethanolamine (TEOA) and trimesoyl chloride (TMC) I. Preparation, characterization and nanofiltration properties test of membrane, **J. Membr. Sci** ٣٢٠, pp ١٩٨–٢٠٥
- [٩] S. Hong, M. Elimelech, ١٩٩٧, Chemical and physical aspects of natural organic mater (NOM): fouling of nanofiltration membranes, **J. Membr. Sci.** ١٣٢ (١٩٩٧)١٥٩-١٨١.
- [١٠] X.L. Wang, C. Zhang, P. Ouyang, (٢٠٠٢), The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltrationmode, **J.Membr. Sci.** ٢٠٤ , pp ٢٧١–٢٨١.
- [١١] X. Wei, X. Kong, J. Yang, G. Zhang, J. Chen, J. Wang, (٢٠١٣) , Structure influence of hyperbranched polyester on structure and properties of synthesized nanofiltration membranes, **J. Membr. Sci.** ٤٤٠, pp ٦٧–٧٦.
- [١٢] L. Setiawan, R. Wang, K. Li, A.G. Fane, (٢٠١١) Fabrication of novel poly(amide-imide)



forward osmosis hollow fiber membranes with a positively charged nanofiltration-like selective layer, **J. Membr. Sci.** ٣٦٩, pp ١٩٦-٢٠٥.

[١٣] T.K. Dey, R.C. Bindal, S. Prabhakar, P.K. Tewari, Development, (٢٠١١) characterization and performance evaluation of positively-charged thin film-composite nanofiltration membrane containing fixed quaternary ammonium moieties, **Sep. Sci. Technol.** ٤٦, pp ٩٣٣-٩٤٣.

[١٤] Westmoreland, J. C., US Patent ٣,٣٦٧,٥٠٤, (١٩٦٨).

[١٥] Bray, D. T., US Patent ٣,٤١٧,٨٧٠, (١٩٦٨).

[١٦] Cadotte, J. E. Evaluation of Composite Reverse Osmosis Membrane, in **Materials Science of science and processing approaches, Macromolecular Symposia**, ١٨٨(٢٠٠٢) **Synthetic Membranes**, D.R. Lloyd (ed.), ACS Symposium Series Number ٢٦٩, American Chemical Society, Washington DC, ١٩٨٥.

[١٧] V.Luciana SABOYA, M. Jean-Louis . (٢٠٠٠). Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. **Lait** ٨٠: ٥٤١-٥٥٣

[١٨] He, Tao. (٢٠٠١) Composite hollow fiber membranes for ion separation and removal.

[١٩] O. Kuttowy, S.Sourirajan , (١٩٧٥) , **J. Appl. Polym. Sci.**, ١٩, pp ١٤٤٩.

[٢٠] Esmaeili, M., Preparation and characterization of asymmetric and composite polyethersulphone based membranes for oxygen separation at low pressures, MSc in Chemical Engineering, Razi University, ٢٠٠٦.

[٢١] H. Zhu, A. Szymczyk, B. Balanec, (٢٠١١) , On the salt rejection properties of nanofiltration polyamide membranes formed by interfacial polymerization, **J. Membr. Sci.** ٣٧٩ ,pp ٢١٥- ٢٢٣.

[٢٢] J. Jegal, S.G. Min, K.H. Lee, (٢٠٠٢) , Factors affecting the interfacial polymerization of polyamide active layers for the formation of polyamide composite membranes, **J. Appl. Polym. Sci.**, ٨٦ ,pp ٢٧٨١-٢٧٨٧.

[٢٣] W.J. Koros, Gas separation membranes: needs for combined materials ١٣-٢٢

- [٢٤] M. Ulbricht, (٢٠٠٦) Advanced functional polymer membranes, polymer, ٤٧, pp ٢٢١٧-٢٢٦٢.
- [٢٥] M.L. Sforca, S.P. Nunes, K.V. Peinemann, (١٩٩٧) , Composite nanofiltration membranes prepared by in situ polycondensation of amines in a poly (ethylene oxide-b-amide) layer, **J. Membr. sci.**, ١٣٥, pp١٧٩-١٨٦.
- [٢٦] M.L. Bruening, D.M. Syllivan, (٢٠٠٢) Enhancing the Ion-Transport Selectivity of Multilayer polyelectrolyte Membranes, **Chemistry-A European journal**, ٨ ,pp ٣٨٣٢-٣٨٣٧.
- [٢٧] J.Lukas, K.Richau, H.H. Schwarz, D. Paul, (١٩٩٧), surface characterization of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and various cationic components, **J. Membr sci.**, ١٣١,pp ٣٩-٤٧.
- [٢٨] B.Tike, M. Pyrasch, A. Toutianoush, (٢٠٠٣), Functional layer-by-layer Assemblies with photo-and Electrochemical Response and Selective Transport of small Molecules and Ions, in: Multilayer Thin Films, Wiley-VCH Verlag GmbH & CO. KGaA, PP.٤٢٧-٤٦٠.
- [٢٩] D.M. Sullivan, M.L. Bruening, (٢٠٠١), Ultrathin, ion-selective polyimide membranes prepared from layered polyelectrolytes, **J. American Chemical society.**, ١٢٣, pp ١١٨٠٥-١١٨٠٦
- [٣٠] J.J. Harris, I. Jacqueline, M.L. Bruening, (٢٠٠٠) layered polyelectrolyte films as selective, ultrathin barriers for anion transport, *Chemistry of materials*, ١٢, pp١٩٤١-١٩٤٦
- [٣١] A.M. Mika, R.F. Childs, (٢٠٠٣), salt separation by charged gel-filled microporous membranes, *Industrial & engineering chemistry research*, ٤٢, pp ٣١١١-٣١١٧.

- [٣٢] M.D. Guiver, G.P. Robertson, M. Yoshikawa, C.M. Tam, (١٩٧٤), Functionalized polysulfones: Methods for chemical Modification and Membrane Applications, in, Washington, DC:J. Am. Chem. ٢٠٠٠, pp.١٣٧-١٦١.
- [٣٣] C. M. Zimmerman , W.J. Koros, (١٩٩٩) , polypyrrolones for membrane gas separations. I. Structural comparison of gas transport and sorption properties, **J. Membr. Sci.** part B: Polymer physics, ٣٧, pp١٢٣٥-١٢٤٩.
- [٣٤] N.B. Mckeown, s. Makhseed, P.M. Budd. (٢٠٠٢), Phtalocyanine - based nanoporous network polymers, Chemical Communicatons, pp ٢٧٨٠-٢٧٨١.
- [٣٥] P.M. Budd, E.S. Elabas, B.S. Ghanem, S. Makhseed, N.B. Mckeown, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, D. Wang, (٢٠٠٤) ,solution-processed, Organophilic Membrane Derived from a polymer of Intrinsic Microporosity, *Advanced Materials*, ١٦,pp٤٥٦-٤٥٩.
- [٣٦] P.R. Buch, A.V.R. (٢٠٠٥) , Reddy, Synthesis, characterization and thermal properties of soluble aromatic poly (amide imide)s, *Polymer*, ٤٦,pp ٥٥٢٤-٥٥٣٢.
- [٣٧] I.F.J. Vankelecom, (٢٠٠٢), polymeric membranes in catalytic reactors, *Chem. Soc. Rev.* ١٠٢, pp ٣٧٧٩-٣٨١٠.  
١٥٢-١٦١.
- [٣٨] A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry", *Prog. Polym. Sci.* Vol. ٣٠, ٢٩٤-٣٢٤, (٢٠٠٥).
- [٣٩] E. de Jesus, J.C. Flores, Dendrimers: solutions for catalyst separation and recycling – a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* ٤٧ (٢٠٠٨) ٧٩٦٨-٧٩٨١.
- [٤٠] L. Lianchao, W. Baoguo, T. Huimin, C. Tianlu, X. Jiping, (٢٠٠٦) , A novel nanofiltration membrane prepared with PAMAM and TMC by in situ interfacial polymerization on PEK-C ultrafiltration membrane, **J. Membr Sci**, ٢٦٩,pp ٨٤-٩٣.
- [٤١] V.K. Yellepeddi, A. Kumar, S. Palakurthi, (٢٠٠٩) Surface modified poly(amido)amine dendrimers as diverse nanomolecules for biomedical applications, *Expert Opin. Drug Del.* ٦ ,pp ٨٣٥-٨٥٠.

- [٤٢] Omid Louie , Abdolhoossien Massoudi, Samaneh Maqsoodi , Synthesis and characterization of supramolecule self-assembly polyami doamine (PAMAM) G<sup>١</sup>-G<sup>١</sup> NH<sup>٢</sup>, CO<sup>٢</sup>H end group Megamer ,**J. ICC**
- [٤٣] Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P. *Polymer J.* ١٩٨٥, ١٧, ١١٧
- [٤٤] T. V. Gestel , H. Kruidhof, D. H.A. Blank, H. J.M. Bouwmeester, (٢٠٠٦) ,ZrO<sup>٢</sup> and TiO<sup>٢</sup> membranes for nanofiltration and pervaporation Part ١. Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO<sup>٢</sup> nanofiltration membrane with a MWCO < ٣٠٠, **J. Membr. Sci.** ٢٨٤ ,pp ١٢٨-١٣٦.
- [٤٥] Y.Q. Wang, Y.L. Su, X.L. Ma, Q. Sun, Z.Y. Jiang, (٢٠٠٦) Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance, **J. Membr. Sci.** ٢٨٣ ,pp ٤٤٠.
- [٤٦] Y. Mansourpanah, S.S. Madaeni, A. Rahimpour, A. Farhadian, A. Taheri,(٢٠٠٩), Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO<sup>٢</sup> photo-catalyst: Performance, characterization and fouling-resistant capability, **J. Membr. Sci.** ٣٣٠, pp ٢٩٧-٣٠٦.
- [٤٧] H.G. Hicke, I. Lehmann, G. Malsch, M. Ulbricht, M. Beckre, (٢٠٠٢) , Preparation and characterization of a novel solvent-resistant and autoclable polymer membrane, **J. Membr. Sci.** ١٩٨ , pp ١٨٧-١٩٦.
- [٤٨] N. Li Norman, G. Fane Anthony, W.S. Winston Ho, T. Matsuura, Advanced membrane technologies and applications, John Wiley Publication, New Jersey, ٢٠٠٨.
- [٤٩] C.S. Luo, S. Huang, (١٩٩٣) , Adsorption of copper ion with metal hydroxide from ammonia solution, *Sep. Sci. Technol.* ٢٨, pp ١٢٥٣ -١٢٧١
- [٥٠] S.-H. Lin, R.S. Juang, (٢٠٠٢) , Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, **J. Hazard. Mater.** ٣١٥ ٩٢-٣٢٦
- [٥١] S.J. Kim, K.H. Lim, Y.G. Park, J.H. Kim, S.Y. Cho, Simultaneous removal and recovery of cadmium and cyanide ions in synthetic wastewater by ion exchange, *Kor.J. Chem. Eng.* ١٨(٢٠٠١) ٦٨٦-٦٩١

- [٥٢] J.B. Brower, R.L. Ryan, M. Pazirandeh, (١٩٩٧) , Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater, **Environ. J. Sci. Technol** , ٣١, pp ٢٩١٠ – ٢٩١٤
- [٥٣] H. Okushita, T. Shimidzu, (١٩٩٦) , Membrane separation of Ga by selective interaction of Ga<sup>٣+</sup> with N-octadecanoyl-N-phenylhydroxylamine, **J. Membr. Sci.** ١١٦, pp ٦١–٦٥.
- [٥٤] A. Hafiane, D. Lemordant, M. Dhabbi, (٢٠٠٠), Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, **Desalination** ١٣٠ ,pp ٣٠٥–٣١٢.
- [٥٥] A.B. Santoyo, J.L.G. Carrasco, E.G. Gomez, M.F.M. Martin, A.M.H. Montesinos, (٢٠٠٤) , Spiral-wound membrane reverse osmosis and the treatment of industrial effluents, **Desalination** ١٦٠ ,pp ١٥١–١٥٨.
- [٥٦] Xiaochen Fan, Yanan Dong, Yanlei Su, Xueting Zhao, Yafei Li, Jiazhen Liu, Zhongyi Jiang, (٢٠١٤), Improved performance of composite nanofiltration membranes By adding calcium chloride in aqueous phase during interfacial Polymerization process , **J. Membr. Sci.** ٤٥٢, pp ٩٠–٩٦
- [٥٧] Yafei Li, Yanlei Su, Yanan Dong, Xueting Zhao, Zhongyi Jiang \*, Runnan Zhang, Jiaojiao Zhao, (٢٠١٤) , Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers, **Desalination** ٣٣٣ ,pp ٥٩–٦٥
- [٥٨] X. Xu, C. Zhou, B. Zeng, H. Xia, W. Lan, X. He, (٢٠١٢) , Structure and properties of polyamidoamine/polyacrylonitrile composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization, **Separation and Purification Technology** ٩٦ ,pp ٢٢٩–٢٣٦.
- [٥٩] L. Jin, W. Shi, S. Yu, X. Yi, N. Sun, C. Ma, Y. Liu, (٢٠١٢) , Preparation and characterization of a novel PA-SiO<sub>٢</sub> nanofiltration membrane for raw water treatment, **Desalination** ٢٩٨ ,pp ٣٤–٤١.
- [٦٠] N. Hilal, W.R. Bowen, L. Al-khatib, O. Ogunbiyi, (٢٠٠٦) , A review of atomic microscopy applied to cell interactions with membrane, **Trans. IChemE A: Chem. Eng. Res. Des.** ٨٤, pp ٢٨٢–٢٩٢.

- [٦١] Z. Kovács, W. Samhaber, Preprint submitted to Elsevier ١٧ May ٢٠٠٨., Characterization of nanofiltration membranes with uncharged solutes,
- [٦٢] C. Flood, A. Flood, REMOVAL OF COLOR FROM THE RAW SUGAR MANUFACTURING PROCESS BY MEMBRANE TREATMENT, **J. Sci. Technol.** ١٣(٤):٣٣١-٣٤٢.
- [٦٣] K. Boussu, B. Van der Brugge, A. Volodin, C. Van Haesendonc, J.A. Delcour, P. Van der Meeren, C. Vandecasteele, (٢٠٠٦) , Desalination ١٩١ ,pp ٢٤٥-٢٥٣.
- [٦٤] K. Han, B. Yu, S. Kwak, (٢٠١٢) , Hyperbranched poly (amidoamine)/polysulfone composite membranes for Cd(II) removal from water, **J. Membr. Sci** ٣٩٦ , pp ٨٣- ٩١.
- [٦٥] J.Y. Sum, A.L. Ahmad, B.S. Ooi, Synthesis of thin film composite membrane using mixed dendritic poly(amidoamine) and void filling piperazine monomers, **J. Membr. Sci**
- [٦٦] Chunxiu Liu , Renbi Bai, (٢٠٠٦) , Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes, **J. Membr. Sci** ,٢٨٤, pp



## Abstract

In this study interfacial polymerization technique was employed by applying trimesoylchloride(TMC) and piperazine (PIP) as reagents to prepare polyamide(PA) skin layer on a polyethersulfone(PES) support. The surface of obtained thin layers modified with poly (amidoamine) (PAMAM-COOH) dendrimers. The different concentrations of PAMAM [0.3, 0.6, 1 wt%] were chosen to modification process. The different concentrations of dendrimers in aqueous phase and their effects on morphology and performance of nanofiltration membrane were investigated. The polyethersulfone support was prepared by dissolving PES in dimethylformamid (DMF) with PEG and acrylic acid. Thin film composite membrane was prepared via polymerization between aqueous PIP and organic TMC solution. The performance of prepared membranes was analyzed using a dead-end system. The rejection of resulting membranes increased with decrease concentration of PAMAM for  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration. The salts rejections sequence of resulting membrane is  $\text{NaCl} < \text{Na}_2\text{SO}_4$ , which refers to the negative charged NF membrane. The resulted membranes are suitable for separating cationic solutes from others. These results demonstrate that the rejection of salts is not only related with the pore size of the membrane, but also largely depends on the electrostatic action between the membrane and ions in solution. The rejection of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  for NF was 92%. FTIR-ATR, AFM, SEM, Zeta potential and water contact angle were employed to characterize the chemical and physical changes in resulting membranes.

Dendrimer Nanofiltration membranes, Interfacial polymerization, Thin film composite



