

Review Paper

مقاله مروری

**A Review on the Performance of Modified
Polymeric Ultrafiltration Membranes to
Reduce Fouling Phenomena for Wastewater
Treatment**

**مروری بر عملکرد غشاهای اصلاح شده پلیمری
اولترافیلتراسیون به منظور کاهش گرفتگی در تصفیه
پساب**

Mina Dolatshah¹, Maryam Ataie² and Azar Asadi^{3*}

1- M.Sc., Water and Wastewater Research Center (WWRC), Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

2- B.Sc., Department of Applied Chemistry, Faculty of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran.

3- Assistant Professor, Department of Applied Chemistry, Faculty of Gas and Petroleum, Yasouj University, Gachsaran, Iran.

*Corresponding Author, Email: a.asadi@yu.ac.ir

Received: 06/04/2022

Revised: 06/06/2022

Accepted: 21/06/2022

© IWWA

Abstract

Nowadays, inadequate available freshwater resources, population growth and industrialization of communities have led to the development of various methods for water and wastewater treatment. Different technologies have been used for water and wastewater treatment, among which ultrafiltration membrane with high separation and removal of contaminants is considered as a promising option for water and wastewater treatment. However, membrane fouling is one of the main problems in membrane operation resulted in reduced performance and additional costs. Membrane fouling can be caused by various factors, depending on the type of fouling, different methods can be used to prevent fouling. One way to decrease membrane fouling is to add hydrophilic nanoparticles to the membrane through diverse modification methods. In this review article, we have tried aside from introducing the methods of preparation of anti-fouling membranes, the effects of adding different nanoparticles on the performance and fouling reduction of ultrafiltration membranes through some approaches such as inversion phase, electrospinning, bonding through ultraviolet rays and polymerizations have been discussed.

Keywords: Membrane clogging, Ultrafiltration, Phase inversion, Electrospinning, Polymerization.

مینا دولتشاه^۱، مریم عطایی^۲ و آذر اسدی^{۳*}

۱- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران.

۲- کارشناسی شیمی کاربردی، گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران.

۳- استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران.

*نویسنده مسئول، ایمیل: a.asadi@yu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۷

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۱/۰۳/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۳۱

© انجمن آب و فاضلاب ایران

چکیده

امروزه محدودیت منابع تجدیدپذیر آب شیرین در دسترس، افزایش جمعیت و صنعتی شدن جوامع، منجر به توسعه روش‌های گوناگون برای تصفیه آب و پساب شده است. فناوری‌های متنوعی به منظور تصفیه پساب مورد استفاده قرار گرفته است. در بین این فناوری‌ها، غشاهای اولترافیلتراسیون با قابلیت جداسازی و حذف بالای آلاینده‌ها، یک گزینه امیدوارکننده به منظور تصفیه پساب محسوب می‌شوند. با این وجود، گرفتگی غشایی یکی از مشکلات اصلی در بهره‌برداری از غشاهای است که منجر به کاهش عملکرد و هزینه‌های اضافی می‌شود. گرفتگی غشا، می‌تواند بر اثر عوامل مختلفی ایجاد شود. برحسب نوع گرفتگی، به منظور جلوگیری از ایجاد گرفتگی و کاهش گرفتگی در غشا، می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد. یکی از راه‌های کاهش گرفتگی در غشا، افزودن نانوذرات آب‌دوست به غشا از طریق روش‌های اصلاح متفاوت است. در این مقاله مروری، سعی شده است تا ضمن معرفی روش‌های تهیه غشاهای ضد گرفتگی، تاثیر اضافه‌شدن نانوذرات مختلف بر عملکرد و کاهش گرفتگی غشاهای اولترافیلتراسیون بررسی شود. به این منظور، روش‌هایی از جمله وارونگی فاز، الکترواسپینینگ، پیوند از طریق اشعه فرابنفش و پلیمریزاسیون مورد بحث قرار گرفته‌اند.

کلمات کلیدی: گرفتگی، اولترا فیلتراسیون، وارونگی فاز، الکترواسپینینگ، پلیمریزاسیون.

مزایای بسیار فناوری فیلتراسیون غشاهای پلیمری، در استفاده طولانی مدت غشاهای پلیمری نسبت به غشاهای سرامیکی دوام کمتری دارند. پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی غشاهای تعیین کننده طول عمر آن‌ها و در واقع، کارایی و مقرون به صرفه بودن سیستم فیلتراسیون غشایی است. علاوه بر این، گرفتگی غشا که منجر به کاهش شار عبوری و عملکرد جداسازی غشا خواهد شد، سبب طول عمر کوتاه تر و هزینه عملیاتی بالاتر می شود (Weiwei et al., 2018; Mohammad et al., 2012). زبری و آب دوستی غشاهای، به طور قابل توجهی بر رسوب پذیری غشا تأثیر می گذارد. در واقع، به واسطه طبیعت آبریز غشاهای پلیمری، ترکیبات آلی روی سطح و یا در منافذ غشا، در طی زمان فیلتراسیون رسوب کرده و موجب کاهش عملکرد و طول عمر مفید غشا خواهد شد. از طرفی، عدم تجزیه و تخریب پذیری طبیعی غشاهای پلیمری همانند سایر پسماندهای پلیمری و همچنین، در بعضی موارد استفاده از حلال‌های سمی و نسبتاً سمی در تهیه غشاهای پلیمری اثرات محیط‌زیستی جبران ناپذیری را به همراه خواهد داشت. از این رو، تهیه غشاهای پلیمری سودمند با کارایی و طول عمر بالا که نیاز به شستشو و جایگزینی مجدد را به حداقل برساند، می تواند تا حد زیادی از اثرات منفی محیط‌زیستی و هزینه‌های بالا جلوگیری نماید.

پیشگیری از ایجاد رسوب غشایی با ارائه غشاهای پلیمری آب دوست با خاصیت ضد گرفتگی و یا حتی خود تمیز شونده، موجب بهبود کارایی، طول عمر مفید غشا و کاهش چشم‌گیر هزینه‌های عملیاتی ناشی از تمیز کردن و یا تعویض غشاهای می شود. از موثرترین روش‌های کاهش گرفتگی غشاهای پلیمری، اصلاح غشا با استفاده از نانوذرات آب دوست به منظور جلوگیری از ایجاد گرفتگی و بهبود عملکرد جداسازی غشا است (Weiwei et al., 2018). غشا با به کارگیری روش‌های مختلف، از جمله روش‌های وارونگی فاز (Gao and Zeng, 2013)، سل - ژل، الکترواسپینینگ (Zhiguo et al., 2012)، اصلاح به کمک اشعه فرابنفش (Chong et al., 2021)، پلیمریزاسیون (Goel and Mandal, 2019)، کشش و رسوب از فاز بخار قابل اصلاح هستند. به سبب کاربرد عملی و فراوان غشاهای پلیمری اولترافیلتراسیون، آب دوست کردن و در نتیجه تقویت عملکرد و شار عبوری آن‌ها، هدف بسیاری از مطالعات حوزه فرایندهای غشایی در سال‌های اخیر بوده و پیشرفت‌های چشم‌گیری در این زمینه کسب شده است. بنابراین، در این مقاله مروری سعی شده تا دید جامعی از غشاهای اولترافیلتراسیون که اخیراً به واسطه روش‌های مختلف اصلاح شده‌اند، ارائه شود. لذا در این مطالعه،

محدودیت منابع آب شیرین در دسترس همراه با افزایش تقاضا در جوامع صنعتی امروزی، توجه را به سمت تصفیه پساب و همچنین، توسعه بهترین روش به منظور بازگردانی و استفاده مجدد از پساب با کیفیت بالا از طریق تصفیه خانه‌های پیشرفته جلب کرده است. روش‌های بسیاری برای تصفیه فاضلاب و پساب‌های صنعتی مختلف وجود دارد که بتوان آب مصرف شده را بازگردانی و در چرخه استفاده قرار داد. فرایند فیلتراسیون غشایی، یک گزینه امیدوارکننده در بین فناوری‌های موجود است (اکبرزاده و همکاران، ۱۴۰۰). اخیراً این روش به دلیل پیشرفت‌هایی که در تکنیک و مواد اولیه ساخت غشا داشته، یک روش کارآمد برای از بین بردن طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آب محسوب می شود. دارا بودن مزایایی هم چون کاهش مصرف انرژی، عدم تولید محصولات جانبی، انتقال جرم با راندمان بالا، بی‌نیازی به مواد افزودنی شیمیایی فراوان و سهولت کاربرد موجب شده تا در سال‌های اخیر، در صنایع مختلف از جمله تصفیه پساب‌های نفتی این روش مورد توجه و استفاده بیشتری قرار گیرد (Luo et al., 2005).

در تقسیم‌بندی‌های فرایند غشایی، چهار نیروی محرکه اختلاف فشار، اختلاف دما، اختلاف غلظت و اختلاف پتانسیل الکتریکی نقش دارند. در به کارگیری اصلی‌ترین فرایندهای غشایی، از نیروی محرکه فشار به عنوان نیروی جلو برنده استفاده می شود. غشاهای پلیمری با توجه به اندازه منافذ آن‌ها و فشار اعمالی، شامل چند دسته کلی میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، جداسازی گازی و تراوش تبخیری هستند. در بین فرایندهای غشایی ذکر شده در بالا، فرایند غشایی اولترافیلتراسیون به عنوان فرایندی شناخته شده است که در آن، نیاز به اعمال فشار زیاد برای جدا کردن ذرات حل شده و یا کلوئیدی در مقایسه با سایر انواع غشا نیست. اختلاف فشار مورد نیاز در این غشا، کمتر از ۵ بار است. این غشاهای قادر به جداسازی ترکیباتی با وزن مولکولی در محدوده ۳۰۰-۵۰۰۰۰ دالتون بوده و اندازه حفره‌های غشایی در دامنه ۱۰-۱۰۰ نانومتر هستند. عملکرد این دسته از غشاهای به خواص فیزیکی غشا مانند نفوذپذیری و ضخامت و همچنین متغیرهایی مانند نوع خوراک و غلظت آن، فشار سیستم، سرعت جریان روی سطح غشا و دما بستگی دارد.

غشای اولترافیلتراسیون، کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف از جمله تصفیه، خالص سازی و تغلیظ دارند. با وجود

شد، می‌توان به پروتئین‌ها، لیپیدها، کربوهیدرات‌ها، فلوییدیک اسید، هیومیک اسید، تری‌هالومتان‌ها و سایر موارد اشاره کرد. از مهم‌ترین دسته ترکیبات آلی که در فرایندهای غشایی به خصوص بیوراکتورهای غشایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند، می‌توان به مواد آلی طبیعی ناشی از تجزیه زیستی و یا شیمیایی باقی‌مانده موجودات زنده مانند میکروارگانیسم‌ها و غیره اشاره کرد که شامل ترکیبات درشت مولکول هستند. هرچه اندازه مواد آلی موجود در خوراک بزرگ‌تر باشد، بار الکتریکی آن‌ها کمتر و آب‌گریزتر می‌شوند؛ در نتیجه احتمال ایجاد گرفتگی برگشت‌ناپذیر بیشتر می‌شود (Broeckmann et al., 2006).

۲-۱-۲- گرفتگی کلوئیدی

ذرات کلوئیدی، عموماً اندازه‌ای متغیر از چند نانومتر تا چند میکرومتر دارند. گرفتگی کلوئیدی، به وسیله مواد معلق که عمدتاً شامل باقی‌مانده میکروارگانیسم‌ها، کانی‌های رسی، ترکیبات رسوب کرده آلومینیم و آهن، ذرات گل‌ولای، خاک و لجن هستند، ایجاد می‌شود که شامل دو دسته مواد آلی و مواد معدنی بوده و به همین سبب، این نوع گرفتگی بین گرفتگی آلی و گرفتگی معدنی به حساب می‌آید (Peters et al., 2021).

۲-۱-۳- گرفتگی بیولوژیکی

گرفتگی بیولوژیکی ناشی از تجمع باکتری‌ها یا لجن و گل و لای ناشی از فعالیت ریزندام‌های میکروارگانیسم‌ها روی سطح غشا، امری اجتناب‌ناپذیر در فرایندهای غشایی است که در بیوراکتورهای غشایی گاهی به حدی شدید خواهد بود که تعویض غشا ضروری خواهد بود. برای جلوگیری از چسبیدن باکتری‌ها و قارچ‌ها به سطح غشا و ایجاد لایه زیستی، پساب ورودی به بیوراکتورهای غشایی باید با مواد ضدعفونی‌کننده مانند کلر، پیش‌تصفیه شود. با این وجود، رسوب زیستی اجتناب‌ناپذیر است (Pourziad et al., 2020; Broeckmann et al., 2006).

۲-۲- محل اثر

۲-۲-۱- پلاریزاسیون غلظتی

علی‌رغم متلاطم بودن جریان پساب، سرعت آن در سطح غشا کاهش می‌یابد و لایه مرزی در سطح غشا تشکیل می‌شود. در این ناحیه، مواد و ترکیبات مختلف بدون تماس با سطح غشا انباشته شده که این انباشته‌شدن را پلاریزاسیون غلظتی می‌نامند. عبور پساب از غشا در طی زمان فیلتراسیون، سبب تراکم مواد و ترکیبات و ایجاد یک گرادینان غلظت در نزدیکی سطح غشا خواهد

غشاهای پلیمری اولترافیلتراسیون برحسب روش اصلاح آن‌ها تقسیم‌بندی، بررسی و مقایسه شده‌اند که موجب تعیین و معرفی بهترین رویکرد برای تهیه و اصلاح غشاهای پلیمری و توسعه فناوری‌های غشایی خواهد شد.

۲- گرفتگی غشاهای پلیمری

یکی از بزرگترین مشکلات فناوری پیشرفته فیلتراسیون غشایی مورد استفاده در صنایع امروزی، گرفتگی زود هنگام غشاها توسط رسوب مواد و ترکیبات آلی موجود در خوراک است که منجر به صرف هزینه‌های اضافی می‌شود. این اتفاق، معمولاً در فرایند غشاهای پلیمری اولترافیلتراسیون که دارای تخلخل هستند، بسیار محتمل است. میزان گرفتگی را می‌توان با طراحی سیستم و مدول و همچنین با استفاده از دستورالعمل‌های شستشوی شیمیایی منظم کنترل کرد؛ اما نمی‌توان به‌طور کامل آن را حذف کرد. با توجه به این‌که مهم‌ترین عامل در عملکرد غشای اولترافیلتراسیون، اندازه حفرات است که بین ۰/۱ تا ۰/۰۱ میکرومتر هستند، گرفتگی غشا باعث کاهش اندازه حفرات غشا و در نتیجه کاهش عملکرد غشا خواهد شد. به‌طور معمول، گرفتگی غشا به دو صورت برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر ایجاد می‌شود که گرفتگی برگشت‌پذیر با استفاده از فرایندهای شستشوی فیزیکی قابل‌رفع است، درحالی‌که گرفتگی برگشت‌ناپذیر، به‌راحتی قابل‌رفع نیست و برای رفع آن باید از فرایندهای شستشوی شیمیایی استفاده کرد (Goel and Mandal, 2019; Guo et al., 2020; Peters et al., 2021). با این وجود، در فناوری غشایی غالباً گرفتگی غیرقابل‌بازایی نیز ایجاد می‌شود که قابل‌رفع شدن نیست و تعیین‌کننده طول عمر مفید غشا است. گرفتگی غشا، برحسب عوامل متعددی از جمله عوامل ایجاد گرفتگی و محل قرارگیری آن‌ها قابل‌تقسیم‌بندی است که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۱- عوامل گرفتگی

۲-۱-۱- گرفتگی آلی

مواد آلی، از اصلی‌ترین ترکیبات محلول در آب‌های سطحی و زیرزمینی هستند که سبب گرفتگی شدید غشاهای پلیمری می‌شوند. این آلاینده‌های آب‌گریز، به‌واسطه ایجاد تغییر در اندازه حفرات و مقاومت اضافه و یا تغییر بار سطحی، موجب کاهش کارایی و عملکرد غشا خواهند شد. از جمله ترکیبات آلی که به‌طور معمول به‌عنوان خوراک فرایندهای غشایی سبب گرفتگی خواهد

شد که میزان شار عبوری و کارایی غشا را کاهش می‌دهد (Raffin et al., 2012; علیزاده و همکاران، ۱۳۹۹).

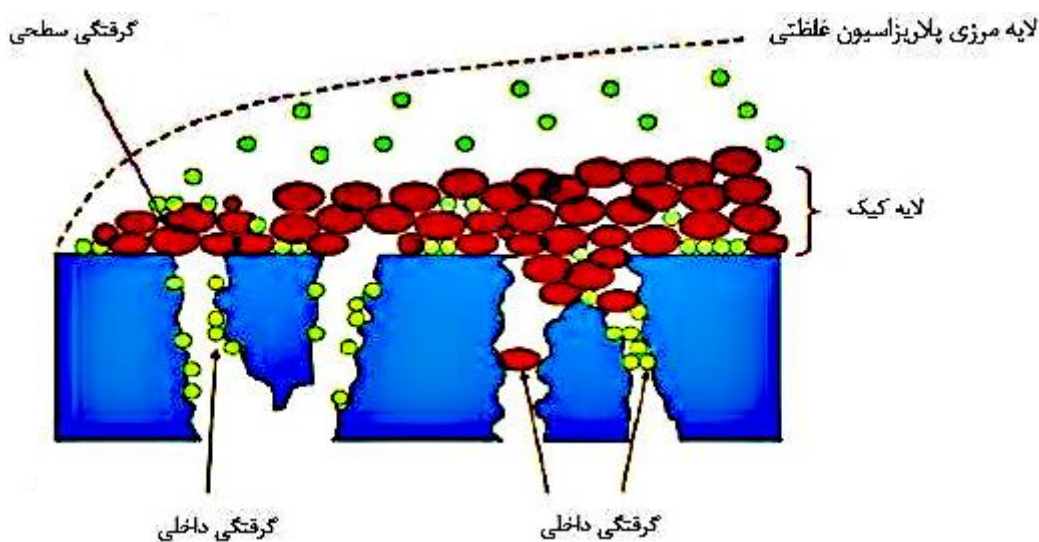
کیک دشوار است (Shi et al., 2014; Mohammad et al., 2012; Broeckmann et al., 2006).

۲-۲-۲- گرفتگی سطحی

گرفتگی روی سطح غشا که با تجمع مواد و ذرات ایجاد می‌شود، موجب تشکیل دو لایه شامل، لایه ژل و لایه کیک روی سطح غشا خواهد شد. لایه ژل، ناشی از ترسیب ماکرومولکول‌های حلال و ترکیبات محلول معدنی و لایه کیک، ناشی از تجمع مواد جامد بر روی سطح غشا خواهد بود. مشخص شده که لایه ژل دارای تخلخل کمتر، مقاومت ویژه بالاتر و میانگین اندازه ذرات کوچکتر در مقایسه با لایه کیک است. به دلیل تنوع خواص آب ورودی و شرایط عملیاتی، تشخیص تفاوت بین لایه ژل و لایه

۲-۲-۳- گرفتگی داخلی

این نوع گرفتگی که گرفتگی حفرات نیز نامیده می‌شود، ناشی از جذب و درنهایت، تجمع ذرات آلاینده‌ای است که اندازه آن‌ها کوچکتر از منافذ غشا است. با این حال، شکل ذرات و یا مکانیسم نفوذ آن‌ها، مانع عبور از منافذ شده و در داخل منافذ باقی مانده و موجب کاهش شار و یا مسدود شدن منافذ و در نتیجه، کاهش کارایی غشا خواهد شد (Peters et al., 2021; Wenxiang et al., 2015).



شکل ۱- شماتیک پلاریزاسیون غلظتی، گرفتگی سطحی و داخلی

۳- احیای غشاهای پلیمری

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، گرفتگی جزء جدایی‌ناپذیر فرایندهای غشایی است. به‌منظور زدودن گرفتگی غشاهای پلیمری، روش‌های مختلفی برای تمیز کردن غشاها توسعه یافته که شامل روش‌های فیزیکی و شیمیایی است. علی‌رغم این‌که، برحسب نوع گرفتگی، روش‌های فیزیکی و یا شیمیایی برای شستشوی غشاهای پلیمری به‌کار گرفته می‌شود، غالباً ترکیبی از این روش‌ها برای احیای بیشتر غشا استفاده خواهد شد.

تشکیل‌شده بر روی سطح غشا دارد. این روش، بسته به زمان فیلتراسیون، نوع مدول غشایی، جنس غشا و زمان ماند جامدات روی سطح غشا، به‌طرق مختلفی از جمله استفاده از جریان معکوس (Raffin et al., 2012)، قطع جریان فیلتراسیون به‌طور تناوبی (Esfahani et al., 2002)، به‌کارگیری امواج فراصوت (Ahmad et al., 2012) و غیره قابل‌انجام است.

۲-۳- روش شیمیایی

در روش شیمیایی، زدودن گرفتگی غشاهای پلیمری از مواد شیمیایی به‌منظور حذف گرفتگی برگشت‌ناپذیر استفاده می‌شود. بسته به جنس غشا و غلظت ماده شیمیایی مورد استفاده، تنوع بسیاری در انتخاب نوع ماده و روش انجام آن وجود دارد. مواد شیمیایی نظیر اسیدها (معمولاً به‌منظور رفع گرفتگی معدنی) مانند اگزالیک اسید، سیتریک اسید، نیتریک اسید، هیدروکلریک

۱-۳- روش فیزیکی

در این روش، از نیروی مکانیکی در راستای ایجاد تنش برشی و در نتیجه رفع گرفتگی غشا استفاده می‌شود. روش فیزیکی تأثیر چشم‌گیری در رفع گرفتگی برگشت‌پذیر و همچنین لایه کیک

در حلال مناسب، دارای دو فاز غنی از پلیمر و فقیر از پلیمر بوده که هنگام جایگزینی فاز حلال با ضدحلال، به ترتیب ماتریکس غشا و حفرات را تشکیل می‌دهند. در واقع، پلیمر حل شده در حلال با استفاده از فیلم کش روی سطح شیشه تمیز کشیده شده و در حمام انعقاد که حاوی ضد حلال بوده، غوطه‌ور می‌شود تا جابه‌جایی فاز و تشکیل غشا صورت گیرد.

غشاهای تهیه شده به روش وارونگی فاز، دو بخش در ساختار خود دارند، لایه بالایی متراکم که نقش اصلی در عملکرد غشا را برعهده دارد و لایه زیرین با حفرات انگشت‌مانند که بیشتر استحکام مکانیکی غشا را تامین می‌کند. در بحث اندازه منافذ غشاهای اولترافیلتراسیون، علاوه بر درصد پلیمر که اصلی‌ترین عامل تعیین کننده اندازه منافذ است (برای اولترافیلتراسیون به‌طور معمول ۱۵-۱۷ درصد وزنی)، درصد افزونی‌ها از جمله حفره‌ساز نیز موثر است. نامتقارن بودن غشاهای تهیه شده به روش وارونگی فاز، از ویژگی‌های بارز این روش است؛ به‌صورتی که غشا، شامل بخش بالایی متراکم و بخش پایینی با حفرات انگشت‌مانند بوده که به سرعت فرایند مرتبط است. ساختار متراکم بالایی، با تبخیر شدن بخشی از حلال، بلافاصله بعد از کشیدن غشا و در معرض قرارگرفتن سطح غشا با ضدحلال به‌صورت سریع اتفاق می‌افتد که منجر به ساختار متراکم‌تری نسبت به سطح پایین می‌شود که به مرور با انقباض پلیمر و جابه‌جایی فازهای حلال و غیر حلال اتفاق می‌افتد.

عملکرد غشاهای تهیه شده به این روش، بسیار به نوع پلیمر و حلال وابسته است. با این وجود، افزودن نانو ذرات آب‌دوست به پیکره غشا، موجب تغییر و اصلاح ساختار فیزیکی و شیمیایی غشا و در نتیجه، بهبود چشم‌گیر در عملکرد غشا خواهد شد (Gao et al., 2013). در جدول ۱، دستاوردهای پژوهش‌های اخیر در زمینه غشاهای پلیمری که با روش وارونگی فاز بررسی شده‌اند، خلاصه شده است. لازم به ذکر است که منظور از اصلاح‌کننده، ترکیبات و یا نانوذراتی است که به منظور اصلاح ساختار و یا عملکرد غشاهای پلیمری به‌کار رفته‌اند که در جدول تحت‌عنوان اصلاح‌کننده ذکر شده‌اند. همچنین، در مطالعات غشایی که به اصلاح غشاهای پلیمری با استفاده از نانوذرات و ترکیبات مختلف پرداخته می‌شود، عموماً درصد‌های مختلفی از این نانوذرات برای اصلاح غشا به‌کار می‌رود تا درصد بهینه و یا مطلوب از نانوذره که به غشا خواص ضدگرفتگی و عملکرد بالاتری می‌دهد، مشخص شود که در جدول تحت‌عنوان درصد بهینه اصلاح‌کننده ارائه شده است.

نتایج پژوهشی که توسط Yan et al. (2005) به‌منظور اصلاح غشاهای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) با استفاده از

اسید، فسفریک اسید و سولفوریک اسید و بازهایی مانند سدیم هیدروکسید، به‌طور معمول به‌منظور حذف گرفتگی آلی استفاده می‌شوند (علیزاده و همکاران، ۱۳۹۹). همچنین، اکسیدکننده‌هایی مانند سدیم هیپوکلریت و هیدروژن پراکسید نیز برای رفع گرفتگی‌های آلی و زیستی به‌کار گرفته می‌شوند. علاوه بر این، مواد شیمیایی فراوانی از جمله سدیم تری‌پلی‌فسفات، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید، سدیم دو دسیل سولفات و پنتنیک اسید به‌منظور رفع گرفتگی برگشت‌ناپذیر استفاده می‌شوند. این روش به دو صورت شستشو در محل و شستشو در خارج از محل، قابل اجرا است. در روش شستشو در محل، محلول شستشو حاوی مواد شیمیایی، به جای خوراک وارد سیستم غشایی می‌شود؛ اما در روش شستشو در خارج از محل، غشا از سیستم خارج شده و در تانک محلول شستشو قرار داده می‌شود. شایان ذکر است که برای انتخاب ماده شیمیایی مورد استفاده، انجام آزمایش‌هایی مانند XRD^۱ و FTIR^۲ به‌منظور تعیین نوع گرفتگی ضروری است (Wang et al., 2014).

۴- اصلاح غشا

به‌دلیل پیچیده بودن پدیده گرفتگی و سخت بودن فرایند رفع گرفتگی، در راستای جلوگیری از ایجاد پدیده گرفتگی رویکردهای بسیاری به‌کارگرفته شده است که از جمله آن‌ها، می‌توان به پیش‌تصفیه خوراک، بررسی و اصلاح ویژگی‌های غشا، شرایط فرایند و مدول غشا اشاره کرد. یکی از موثرترین راه‌کارها برای جلوگیری از ایجاد گرفتگی، اصلاح غشا به‌منظور افزایش آب‌دوستی و یا اصلاح سایر ویژگی‌های غشا در راستای کاهش گرفتگی و بهبود عملکرد غشاهای پلیمری است (پسندیده پور و همکاران، ۱۴۰۰). برای نیل به این اهداف، به‌کارگیری نانوذرات معدنی از رایج‌ترین طرق اصلاح غشا است. بسته به نوع پلیمر، کارکرد غشا، هدف از اصلاح و البته نوع نانوذره به‌کارگرفته شده و سایر عوامل، از روش‌های مختلفی نظیر روش‌های وارونگی فاز، پلیمریزاسیون، الکترواسپینینگ و ایجاد پیوند از طریق اشعه UV برای اصلاح استفاده می‌شود که در ادامه این روش‌ها بررسی می‌شوند.

۴-۱- وارونگی فاز

وارونگی فاز، یک روش متداول به‌منظور تهیه و اصلاح غشاهای پلیمری است که در آن، محلول همگن پلیمر و حلال حاوی نانوذرات اصلاح‌کننده خواهد بود. به‌طور خلاصه، این فرایند شامل سه جز پلیمر، حلال و ضد حلال بوده که پلیمر حل شده

اما به منظور اصلاح غشا پلیمری پلی استایرن (PS) به کار گرفته شد. نتایج این مطالعه نشان داد، اگرچه زبری سطح غشا افزایش یافته؛ اما این زبری نه تنها موجب افزایش گرفتگی نشده، بلکه با افزایش سطح موثر سبب افزایش فوق العاده شار عبوری ($L/m^2.h$) ۶۵۰ نیز می شود. فوق آبدوستی نانوذره اضافه شده به پیکره غشا، موجب کاهش گرفتگی و افزایش پس دهی (۰/۹۲/۴۵) جیوه خواهد شد.

در مطالعه دیگری که توسط (Arefi et al., 2020) برای اصلاح غشا پلی اتر سولفون انجام شد، از نانوذرات مولیبدنیوم دی سولفید به منظور اصلاح ساختاری و عملکردی این غشا پلیمری بهره بردند. این نانوذره با ایجاد گروه های آبدوست هیدروکسیل در ساختار غشا، موجب افزایش آبدوستی غشا و افزایش خاصیت ضد گرفتگی غشاها شد. به طوری که میزان شار عبوری و نسبت بازیابی شار برای غشای بهینه اصلاح شده نسبت به غشای اصلاح نشده، به ترتیب ۰/۴۵ و ۳۰٪ افزایش یافت. شار عبوری غشای اصلاح شده ($L/m^2.h$) ۲۳۰/۹، حاکی از تاثیر گذاری این نانوذره بر عملکرد غشا و اصلاح موفقیت آمیز به وسیله وارونگی فاز است.

نانوذرات معدنی آلومینا انجام دادند، نشان دهنده تاثیر این نانوذره بر افزایش آبدوستی و تخلخل غشا است. از نظر شار عبوری، عملکرد غشاهای اصلاح شده ($L/m^2.h$) ۷۴/۳ در مقایسه با غشای اصلاح نشده ($L/m^2.h$) ۵۲/۰۲ افزایش داشته که با نتایج زاویه تماس برای نشان دادن آبدوستی سطح، تخلخل و آنالیز SEM^۴ مطابقت داشت. این افزایش آبدوستی، سبب کاهش گرفتگی و افزایش نسبت بازیابی شار (FRR)^۵ شد.

در راستای کاهش گرفتگی و افزایش آبدوستی، استفاده از اکسیدهای معدنی با قابلیت فتوکاتالیستی از دیگر راه کارهای موثر است؛ همان گونه که (Luo et al., 2005) در مطالعه خود از نانوذرات فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید برای اصلاح غشای پلی اتر سولفون (PES)^۶ بهره بردند. نتایج این مطالعه، حاکی از تاثیر فوق العاده این نانوذرات بر آبدوستی غشای پلیمری پلی اتر سولفون است؛ به صورتی که غشای بهینه زاویه تماس ۱۹/۲ درجه را نشان داد. این فوق آبدوستی غشای اصلاح شده، سبب افزایش شار عبوری و کاهش گرفتگی و در واقع، اصلاح موفقیت آمیز غشای پلیمری شد.

در پژوهش حسینی و دهقانی قناتستانی (۱۳۹۸)، نانوذره تیتانیوم دی اکسید را با هدف حذف فلز جیوه از محلول های آبی،

جدول ۱- مشخصات غشاهای اولترافیلتراسیون ضد گرفتگی اصلاح شده به روش وارونگی فاز

منبع	شار آب خالص ($L/m^2.h$)	پس دهی (%) - خوراک	زاویه تماس (°)	فشار عملیاتی (درصد پلیمر)	درصد بهینه اصلاح کننده (wt. %)	اصلاح کننده	پلیمر
(Yan et al., 2005)	۷۴/۳	۹۶/۵ پساب روغنی	۵۷/۴۲	۰/۱ (MPa) ۱۹ (wt. %)	۲	Al ₂ O ₃	PVDF
(Luo et al., 2005)	۱۰۲/۹	Retention=34.5 PEG* (200ppm)	۱۹/۲	۰/۲ (MPa) -	-	TiO ₂	PES
(حسینی و دهقانی قناتستانی، ۱۳۹۸)	۶۵۰	۹۳/۴۹ Hg (80 mg/L)	۴۷/۶۲	۱ (bar) ۱۷/۵ (wt. %)	۲	TiO ₂	PS
(Arefi et al., 2020)	۲۳۰/۹	۸۳ پساب روغنی COD=240mg/L	۶۴/۹	۰/۳ (MPa) -	۰/۲	MoS ₂	PES
(Guo et al., 2020)	۱۸۱/۲	۹۷/۳ BSA (1g/L)	۴۵/۳	۰/۱ (MPa) ۱۵ (wt. %)	-	Dopamine	CA
(موسوی و همکاران، ۱۳۹۷)	۳۰۰	۱۰۰ گازوییل (600 ppm) مایع ظرفشویی (100 ppm)	۴۷/۷	۱ (bar) ۱۱/۵ (wt. %)	۰/۵	SPS*	PVC

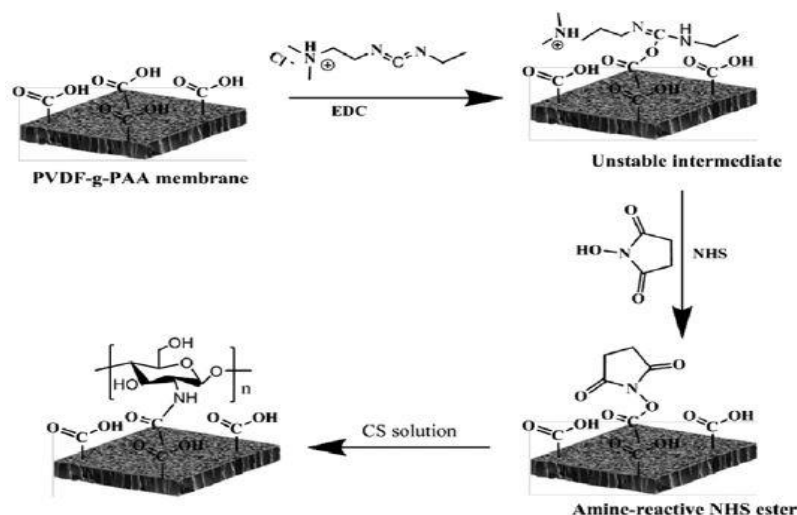
*PEG: Poly(ethylene glycol), SPS: Sulfonated polystyrene

حاکی از افزایش چشم گیر آبدوستی و به تبع آن، بهبود عملکرد غشا از نظر شار عبوری ($L/m^2.h$) ۱۸۱/۲ و پس دهی (۰/۹۶/۵) آلومین سرم گاوی است. از جمله پساب های صنعتی چالش برانگیز برای محیط زیست،

دوپامین (DA)^۷، به واسطه داشتن گروه های OH و NH₂ از آبدوستی بالایی برخوردار است. به همین دلیل در پژوهشی که (Guo et al., 2020) در راستای اصلاح و ارتقای عملکرد غشا سلولز استات (CA)^۹ انجام دادند، از این مزیت دوپامین بهره بردند. نتایج

پلیمری حاصل از مونومر مورد استفاده، روی سطح پیوند زده می شود. ترکیبات پیوند زده شده به سطح غشا، سبب بروز ویژگی های مطلوب در غشا و افزایش کارایی فیلتراسیون غشایی خواهد شد.

از آنجایی که ویژگی های سطح غشا پلیمری نقش کلیدی و اساسی در عملکرد غشا دارد، در سال های اخیر مطالعات زیادی روی ترکیبات و نانوذرات مختلف به منظور اصلاح سطح غشا به روش پلیمریزاسیون انجام شده که منجر به پیشرفت های چشم گیری در این زمینه شده است. از جمله این مطالعات، فعال کردن سطح غشای پلیمری پلی وینیلیدن فلوراید با ترکیب پلی آکرلیک اسید و به دنبال آن، پیوند کیتوسان روی سطح غشا توسط Weiwei et al. (2018) است. طرح شماتیک آن، در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج این مطالعه، به وضوح بیانگر بهبود آب دوستی، افزایش عملکرد فیلتراسیون، فعالیت ضد رسوب و ضد باکتریایی غشای اصلاح شده است. جزئیات دقیق عملکردی، در جدول ۲ خلاصه شده است.



شکل ۲- طرح شماتیکی از اصلاح غشا PVDF با استفاده از پلیمریزاسیون کیتوسان.

خاصیت ضد گرفتگی و خود تمیز شونده گی و این غشای پلیمری شده است. غشای اصلاح شده بهینه، کاهش ۶۴٪ رسوب و افزایش عالی شار عبوری ($390 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$) را در مقایسه با غشای اصلاح نشده برای فیلتراسیون آب و روغن نشان داد.

از دیگر پلیمرهای مورد استفاده در فناوری غشایی، پلیمر پلی استایرن است که به واسطه استحکام مکانیکی، حرارتی و شیمیایی بالا در صنایع به کار گرفته می شود. به همین سبب، مطالعات فراوانی برای بهبود آب دوستی و توسعه کاربرد آن انجام شده است. از جمله پژوهش (Goel and Mandal 2019) که پلیمریزاسیون پلی آنیلین روی سطح غشا، خواص آب دوستی آن را بهبود بخشید. اصلاح صورت گرفته، به وضوح شار عبوری را افزایش داد.

پساب های روغنی بوده که جداسازی آب و روغن با فناوری فیلتراسیون غشاهای پلیمری، راه کاری امیدوار کننده برای حل این مشکل است. غشای پلی وینیل کلراید (PVC) که با ترکیب پلی استایرن سولفون شده اصلاح شده است، به منظور بررسی جداسازی روغن و آب توسط موسوی و همکاران (۱۳۹۷) بررسی شد. نتایج این پژوهش جداسازی ۱۰۰٪ گازوئیل، به عنوان آلاینده روغنی از آب با عبور شار عبوری پایدار را نشان داد که حاکی از آب دوستی و عملکرد ضد گرفتگی بالای این گونه غشاهای اصلاح شده است.

۲-۴- پلیمریزاسیون

روش پلیمریزاسیون یا graft polymerization، از جمله روش های پر کاربرد بوده که به وفور برای اصلاح سطح غشاهای پلیمری استفاده شده است. در این روش، با ایجاد پیوند کووالانسی بین پلیمر غشا و مونومر پیوند شیمیایی قوی ایجاد می شود، سپس زنجیره های بزرگتر بر روی آن تشکیل می شود. در واقع، زنجیره

در پژوهش دیگری، به منظور اصلاح سطح غشای پلی وینیلیدن فلوراید (Junqiang et al. 2019) از نوعی کوپلیمر سه گانه بهره بردند. در مقایسه با مطالعه فوق الذکر، کوپلیمر به کار گرفته شده به دلیل فوق آب دوستی و تغییر ساختار فیزیکی و شیمیایی سطح غشا، عملکرد بسیار بهتری را نشان داد. غشای اصلاح شده با کوپلیمر، با ایجاد زاویه تماس صفر درجه (خیسی کامل) سبب افزایش شار عبوری به میزان ۲۸ برابر غشای اصلاح نشده و همچنین، خواص ضد رسوب عالی شد.

(Pourziad et al. 2020) با به کارگیری پلی اتیلن گلیکول متاکریلات، سطح غشای پلی وینیلیدن فلوراید را با موفقیت اصلاح کردند که به واسطه آن، سبب بهبود خواص فیلتراسیون،

با این حال، در میزان پس‌دهی نسبت به غشای اصلاح‌نشده تغییر چندانی مشاهده نشد.

برخلاف پژوهش قبلی، اصلاح غشای پلی استایرن با استفاده از تتراکسیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفرین (TCPP)، موجب افزایش عملکرد از نظر شار عبوری ($614 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$)، میزان پس‌دهی (۹۵٪) و نسبت بازیابی شار (۶۶٪)، به‌واسطه افزایش آبدوستی ناشی از پروتونه‌شدن این ترکیب در شرایط اسیدی می‌شود که باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی خواهد شد. (Jia et al., 2020) در این مطالعه با اصلاح سطح غشا موجب افزایش عملکرد و ارتقا غشا به‌منظور کاربرد صنعتی شدند.

غشای اولترافیلتراسیون پلی اتر سولفون تهیه‌شده توسط Khemakhem et al. (2020)، با پلیمریزاسیون پلی آکرلیک اسید

روی سطح غشا به‌منظور حذف یون‌های فلزی محلول در آب اصلاح شد. در این مطالعه، جداسازی یون‌های Al، Na و Cu با غشای اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از پس‌دهی ۱۰۰٪ یون‌های فلزی ذکر شده است. در واقع، گروه‌های OH ترکیب پلی آکرلیک اسید منجر به آبدوستی سطح غشا و در نتیجه، افزایش میزان شار و پس‌دهی خواهد شد. علاوه بر این، Mulyati et al. (2020) نشان دادند که پلیمره‌کردن پلی دوپامین روی سطح غشای پلی اتر سولفون، علاوه بر کاهش زاویه تماس و آبدوست کردن که منجر به افزایش شار و خواص ضد رسوب به‌واسطه داشتن گروه‌های OH و NH_2 خواهد شد، موجب ایجاد مقاومت غشا در برابر نور UV می‌شود و تخریب غشا را به حداقل می‌رساند.

جدول ۲- مشخصات غشاهای ضد گرفتگی اصلاح‌شده به روش پلیمریزاسیون

منبع	شار آب خالص ($\text{L/m}^2\cdot\text{h}$)	پس‌دهی (%) - خوراک	نسبت بازیابی شار (%)	زاویه تماس ($^\circ$)	فشار عملیاتی	اصلاح‌کننده	پلیمر
(Weiwei et al., 2018)	۱۱۹/۴۳	-	۹۳/۲ BSA (1g/L)	۵۲/۲	۰/۱ (MPa)	PAA*-CS	PVDF
(Junqiang et al., 2019)	262	۹۸/۳ BSA* (1 g/L)	۹۸/۱	۰	۰/۱ (MPa)	PAMA	PVDF
(Pourziad et al., 2020)	۳۹۰	۹۸/۲۱ آب روغن (500 mg/L)	۹۹	۵۸	۷۰۰ (KPa)	PEGMA*	PVDF
(Goel and Mandal 2019)	۳۹۶/۰۸	۹۸ BSA (0.5 g/L)	۶۵/۵۳	۳۶	۲۰ (psi)	PANI*	PS
(Yuandong et al., 2020)	614	۹۵ BSA (1 g/L)	۶۶	۶۵	۰/۱ (MPa)	TCPP	PS
(Khemakhem et al., 2020)	10	۶۵ Al, Cu, Na	-	۷۵/۳	۸ (bar)	PAA	PES
(Mulyati et al., 2020)	25	۶۵ HA* (50 ppm)	۹۶	۴۹	۱/۵ (bar)	PDA*	PES

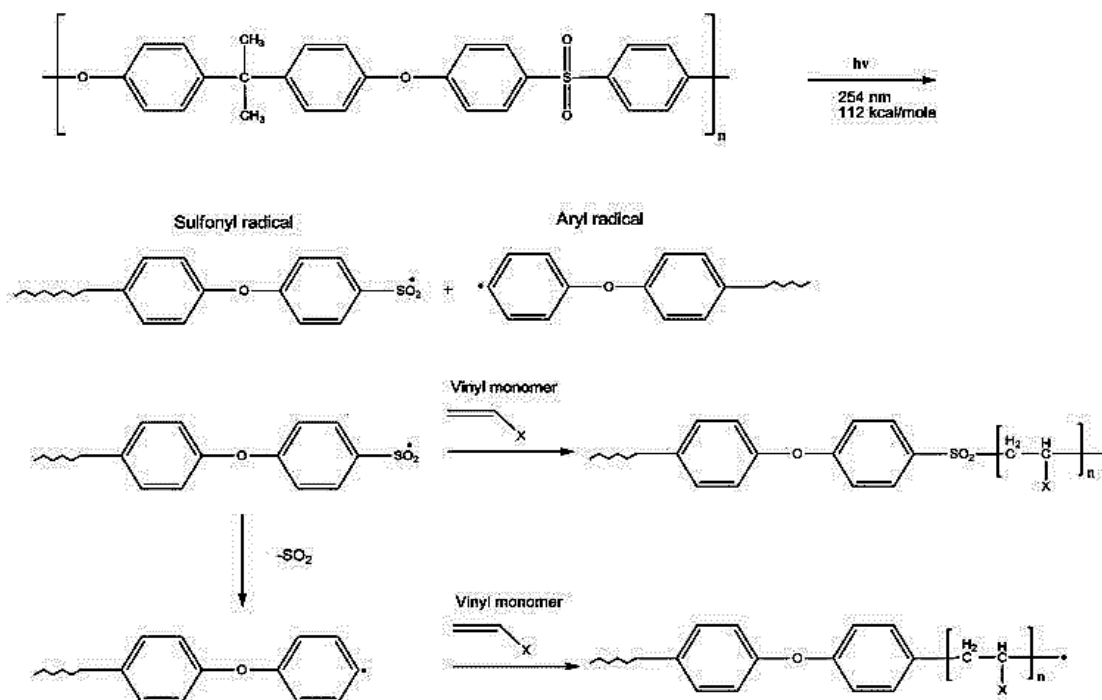
*PAA: Poly(acrylic acid), BSA: Bovine serum albumin, PEGMA: Poly(ethylene glycol) methacrylate, PANI: Polyaniline, PDA: Polydopamine, HA: Humic acid

۳-۴- پیوند با اشعه UV

در این روش، در اثر تابش اشعه UV به سطح غشا، رادیکال‌های آزاد تولید می‌شوند که در حضور یک مونومر مناسب واکنش پلیمریزاسیون شروع می‌شود. پلیمرهای حاصل‌شده، از طریق پیوند کووالانسی بر روی سطح غشا تثبیت می‌شوند و خواص غشای اصلاح‌شده از جمله اندازه روزه‌ها و بار سطحی غشا را کنترل می‌نماید. مکانیسم عمل این روش برای غشای پلیمری پلی اتر سولفون، در شکل ۳ ارائه شده است. این روش به‌واسطه هزینه پایین، شرایط ملایم عملیات، انتخاب‌گری در جذب نور ماورای بنفش بدون تاثیرگذاری بر توده پلیمری و اصلاح سطح شیمی غشا بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Garcia et al., 2014).

2014).

در یک مطالعه جامع، تاثیر اصلاح سطح غشای پلی اتر سولفون با استفاده از روش اشعه UV بر عملکرد غشا، با به‌کارگیری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید توسط Rahimpour et al. (2008) مورد ارزیابی قرار گرفت. نشان داده شد که علی‌رغم پایین بودن اندک میزان شار عبوری غشای اصلاح‌شده نسبت به غشای اولیه در ابتدای فیلتراسیون، به‌دلیل مسدود شدن منافذ با نانوذرات، افت شار و گرفتگی غشا در طی زمان کمتر بوده است. این ثبات در میزان شار نسبت به غشای اصلاح‌نشده، نشان‌دهنده بهبود خواص ضد رسوب غشا اصلاح‌شده، به‌واسطه آبدوستی این نانوذرات است.



شکل ۳- مکانسیم عمل اصلاح غشای PES با روش پیوند از طریق اشعه UV

کامپوزیت‌های فتوکاتالیستی مانند تیتانیوم دی اکساید-نیترژن دوپ شده با ذرات کوانتومی کربن^{۱۱} روی سطح غشا در حضور تابش نور، موجب تخریب آلاینده‌های آلی و در نتیجه کاهش گرفتگی و افزایش طول عمر مفید غشا خواهد شد. این غشا فتوکاتالیستی با حذف ۹۴/۴۱٪ رنگ متیلن بلو خاصیت خود تمیزشوندگی و آب‌دوستی بسیار مطلوبی را ارائه داد (Chong and Koo, 2021).

در پژوهش (Garcia et al., 2014)، ترکیب دوجزئی آب‌دوست پلی اتیلن گلیکول و آلومینیوم اکساید که یک ترکیب غیر آلی-اکسید فلزی است، با استفاده از اشعه UV روی سطح غشا پلی اتر سولفون پیوند زده شد. با ایجاد تغییر در شیمی سطح و کاهش زاویه تماس آب ناشی از نانوذرات پیوند زده شده در غشای اصلاح شده، خواص ضد رسوب این غشاها به شدت بهبود یافت. علاوه بر تاثیر آب‌دوستی بر کاهش گرفتگی غشا، حضور

جدول ۳- مشخصات غشاهای اولترافیلتراسیون ضد گرفتگی اصلاح شده به روش پیوند با اشعه UV

منبع	شار آب خالص (L/m ² .h)	پس‌دهی (%) - خوراک	نسبت بازبایی شار (%)	زاویه تماس (°)	فشار عملیاتی - درصد پلیمر	اصلاح کننده	پلیمر
(Rahimpour et al., 2008)	۲۲۷ (Kg/m ² .h)	۹۹ non-skim milk	۷۹	-	۵۰ (psi) ۱۶	TiO ₂	PES
(Garcia et al., 2014)	۴۷۲/۹۸	۹۳/۷ PEG ₃₅ (1 g/L)	۸۱	۵۳/۹	۲۰۰ (KPa) ۲۰	PEG/Al ₂ O ₃	PES
(Chong and Koo, 2021)	۶۶	۹۴/۴۱ MB* (5 ppm)	۸۳/۹۲	-	۲ (bar) ۱۷	NCQDs/TiO ₂	PES
(Pejman et al., 2021)	۱۲۰۰ (L/m ² .h.bar)	۹۹/۷ HA (200 ppm)	۱۶	-	۳ (bar)	Ag-MOFs	PSF
(Chiao et al., 2020)	۲۷۰	۹۲ BSA (1000 ppm)	-	۳۳	۰/۱ (MPa)	PSBMA*	PVDF

*MB: Methylene blue, PSBMA: Poly(sulfobetaine methacrylate)

پیشرفت‌های چشم‌گیری در این زمینه شده است. استفاده از مزایای چارچوب‌های آلی-فلزی^{۱۲} در راستای اصلاح عملکرد

توسعه چارچوب‌های آلی-فلزی در سال‌های اخیر و ادغام آن‌ها با فناوری‌های دیگر از جمله فناوری فیلتراسیون، موجب

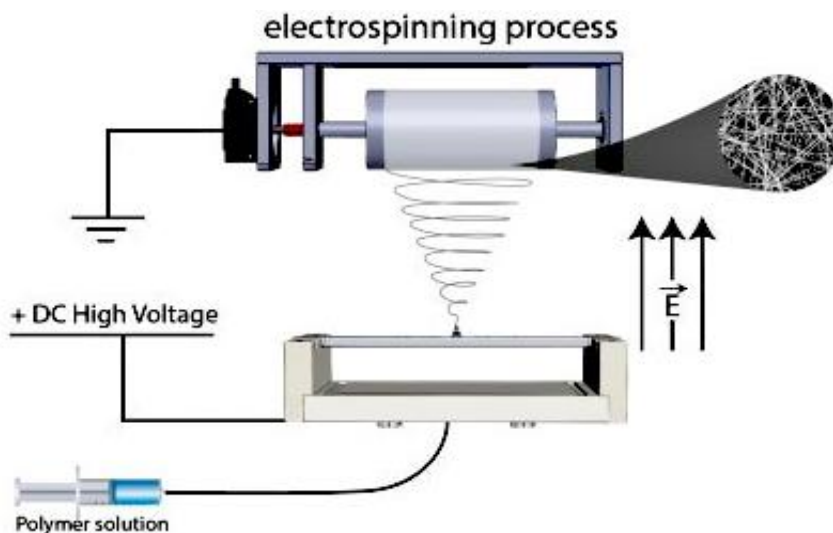
الکتريکی را فرآیند الکترواسپینینگ می‌نامند. نانوالیاف پلیمری، به دلیل ویژگی‌های خاص برای کاربردهای فراوان مورد توجه صنایع مختلف قرار گرفته‌اند. در این فرایند، محلول یا مذاب پلیمر پاشیده شده، با استفاده از یک جت با قطر میلی‌متری در اثر اعمال ولتاژ بالا، حاوی بار سطحی می‌شود. سپس محلول باردار با عبور از میدان الکتريکی ($1-3 \text{ KV/m}^3$)، تحت تأثیر این میدان قرار گرفته و تجمع بار بر روی سطح جت، سبب غلبه نیروهای دافعه الکترواستاتیکی بر نیروهای کشش سطحی می‌شود. بسته به شرایط سیستم، اثر این نیرو باعث تخریب، چرخش، خمش و کشیدگی الیاف شده و هر کدام از پدیده‌ها و یا اجتماع آن‌ها، موجب تبدیل جت سیال دارای قطر در محدوده میلی‌متر به یک یا چندین جت سیال با قطر نانومتری می‌شود. کنترل خواص الیاف مانند تخلخل، آب‌دوستی، مورفولوژی سطحی، آب‌گریزی و توزیع اندازه ذرات توسط قطر فیبر و مورفولوژی آن صورت می‌گیرد. با توجه به امکان کنترل دقیق اندازه فیبر، شکل و مورفولوژی الیاف الکترواسپون، اخیراً غشاهای فیبری برای فرآیندهای فیلتراسیون و تقطیر غشایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. شماتیک فرایند الکترواسپینینگ، در شکل ۴ ارائه شده است.

غشاهای پلیمری تجاری پلی سولفون (PSf) در پژوهش (Pejman et al. (2021)، سبب ارائه غشاهای اولترافیلتراسیون با خواص آنتی باکتریال و ضد گرفتگی بالا شد. در این پژوهش، از تثبیت یک چارچوب آلی-فلزی حاوی نقره پس از پیوند آکرلیک اسید روی سطح غشا به واسطه نور UV به منظور اصلاح غشای پلی سولفون تجاری (نسبت بازیابی شار نزدیک به صفر درصد) استفاده شد. شار عبوری پایدار و خواص ضد گرفتگی بهبود یافته (۲۰٪) و غیر فعال سازی ۹۰٪ باکتری اشیریشیا کلائی با ایجاد پیوند قوی این نانوذره با سطح غشا امکان پذیر شد.

یون‌های دوقطبی، به دلیل داشتن گروه‌های با بار مثبت و منفی در ساختار خود با ایجاد خواص فوق آب‌دوستی و پس‌دهی عالی، از ترکیبات امیدوارکننده به منظور اصلاح غشا هستند. همان‌طور که Chiao et al. (2020) با فعال کردن سطح غشای پلی وینیلیدین فلئوراید با نور UV و تثبیت پلی سولفوتایمین متاکریلات روی سطح غشا با افزایش شار عبوری در حدود ۶۶٪ نسبت به شار غشای اصلاح نشده، از مزایای این ترکیب بهره بردند.

۴-۴- الکترواسپینینگ

تشکیل نانوالیاف پلیمری از جت یک سیال در یک میدان



شکل ۴- شماتیک از ساخت غشا به روش الکترواسپینینگ

(Cu و Ni) را تهیه و بررسی کردند. در این پژوهش، نانولوله‌های تیتانات که با گروه‌های عاملی تیول اصلاح شده به منظور اصلاح سطح غشای پلیمری با روش الکترواسپینینگ به کار گرفته شد. راندمان حذف فلزات مس و نیکل غشای اصلاح شده بهینه، به دلیل پراکندگی یکنواخت و تجمع کمتر جاذب‌های نانولوله‌ای اصلاح شده در سطح بزرگ نانوالیاف الکترواسپین شده، به ترتیب

Zhiguo et al. (2012) غشای الکترواسپون پلی وینیلیدین فلئوراید اصلاح شده با کیتوسان را با هدف ارزیابی نفوذپذیری و گرفتگی آن بررسی کردند. غشاهای فیبری اصلاح شده در مقایسه با غشای تجاری، از راندمان بالای پس‌دهی (۹۸/۹٪) و شار عبوری ($70/5 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$) برخوردار بود. در پژوهش دیگری، Bakeri et al. (2021) غشاهای نانوالیاف پلی وینیل کلراید جاذب فلزات سنگین

پلی اکریلونیتریل (PAN)^{۱۴} با استفاده از روش الکترواسپینینگ به علت استحکام مکانیکی بالا و طبیعت قطبی آن، مستعد مطالعات بیشتر است. در این زمینه (Wang et al. (2020 با هدف حذف نانو پلاستیک پلی استایرن از آب، نانوالیاف پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین و پلی آکرلیک اسید را مورد ارزیابی قرار دادند. استحکام مکانیکی و آبدوستی بالای غشاهای اصلاح شده، سبب راندمان حذف بالای آلاینده مورد بررسی (۹۹/۳٪) و شار عبوری بسیار بالا (۸۶۱ L/m².h) در فشار عملیاتی پایین شد. جزئیات بیشتر مطالعات بررسی شده، در جدول ۴ ارائه شده است.

۹۰٪ و ۸۶/۷٪ بود که بالاترین میزان را داشت. میل ترکیبی قوی گروه های عاملی تیول به کاتیون های فلزی، موجب حذف موثرتر آلاینده های فلزی توسط غشاهای الکترواسپون شد. حذف فلزات سنگین با غشاهای پلی اتر سولفون که با استفاده از پلی آکرلیک اسید/پلی آلایل آمین هیدروکلراید از طریق روش الکترواسپینینگ اصلاح شده اند، توسط (Esfahani et al. (2021 بررسی شد. راندمان حذف بالای فلزات کادمیم (۱۰۰٪)، مس (۹۵٪) و سرب (۶۲٪)، برتری و کارایی غشاهای اصلاح شده را نسبت به غشاهای اولترافیلتراسیون پلی اتر سولفون نشان می دهد. علاوه بر موارد ذکر شده، تولید نانوالیاف از پلیمر

جدول ۴- مشخصات غشاهای ضد گرفتگی اصلاح شده به روش الکترواسپینینگ

منبع	شار آب خالص (L/m ² .h)	پس دهی (%)- خوراک	زاویه تماس (°)	فشار عملیاتی (درصد پلیمر)	غشای مطلوب (wt. %)	اصلاح کننده	پلیمر
(Zhiguo et al., 2012)	۷۲/۷	۹۸/۹ BSA (1g/L)	۷۲	۰/۲ (MPa) ۱۶	۰/۶	CS*	PVDF
(Bakeri et al. 2021)	-	۹۰ (Cu) ۸۶/۷ (Ni)	-	۱ (bar) ۱۳/۵	۱/۵	TNT*-SH	PVC
(Esfahani et al., 2021)	-	۹۵ (Cu) ۱۰۰ (Cd) ۶۲ (Pb)	۱۹/۱	۴۸۲ (KPa) -	-	PAA-PAH*	PES
(Wang et al., 2020)	۸۶۱	۹۹/۷ پلی استایرن	۳۲/۵	۰/۶ (psi) ۱۲	-	PEI*-PAA	PAN

*CS: Chitosan, TNT-SH: Thiol-modified titanate nanotubes, PAH: Polyallylamine hydrochloride, PEI: Polyethylenimine

در تامین آب قابل شرب و حفاظت از محیط زیست، امید است مطالب ارائه شده، راه گشای پژوهش های پیش رو در زمینه فناوری غشایی و توسعه کاربرد این پژوهش ها در جامعه و صنعت باشد.

۶- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از حمایت های بنیاد ملی نخبگان در قالب پنجمین دوره طرح شهید احمدی روشن اعلام می دارند.

۷- پی نوشت ها

- 1- X-ray diffraction
- 2- Fourier Transforms Infrared
- 3- Polyvinylidene fluoride
- 4- Scanning electron microscopy
- 5- Flux recovery ratio
- 6- Polyethersulfone

۵- نتیجه گیری

فناوری فیلتراسیون غشایی و اهمیت آن در تصفیه آب و پساب و حفظ محیط زیست، پوشیده نیست. با این حال، کاربرد فیلتراسیون غشایی به واسطه گرفتگی غشا توسط آلاینده های مختلف محدود می شود. به منظور رفع این مشکل، راه کارهای بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته است که از جمله مهم ترین آن ها، اصلاح غشا با استفاده از نانوذرات و ترکیبات آبدوست است. در این مطالعه مروری، ضمن معرفی چهار رویکرد پرکاربرد و نوین اصلاح غشاهای پلیمری، مطالعات انجام شده در زمینه غشاهای پلیمری اولترافیلتراسیون اصلاح شده با این روش ها مرور شد. از آن جایی که سطح غشا، نقش کلیدی در تعیین مشخصات و عملکرد غشا ایفا می کند، اصلاح سطح به روش های پلیمریزاسیون، پیوند با اشعه UV و همچنین الکترواسپینینگ کاربرد غشا در حذف آلاینده های مختلف، در عین حفظ پایداری شار، حذف آلاینده در سطح مطلوب را ارائه می دهد. با توجه به رسالت جامعه بهداشت محیط

- promoting enhanced ultrafiltration performance with augmented antifouling property”, *Polymers*, 12(6), 1-12.
- Chong, Z., and Koo, Y., (2021), “Self-assembling of NCQDs-TiO₂ nanocomposite on poly(acrylic acid)-grafted polyethersulfone membrane for photocatalytic removal and membrane filtration”, *Materials Today: Proceedings*, 46(5), 1901-1907.
- Esfahani, A., Zhai, L., and Sadmani, A., (2002), “Filtration of biological sludge by immersed hollow-fiber membranes: Influence of initial permeability choice of operating conditions”, *Desalination*, 146(1-3), 427-431.
- Esfahani, A.R., Zhai, L., and Sadmani, A.A., (2021), “Removing heavy metals from landfill leachate using electrospun polyelectrolyte fiber mat-laminated ultrafiltration membrane”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 53-63.
- Gao, Q., Li, H., and Zeng, X., (2013), “Novel nanoparticles incorporated polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane”, *Advanced Materials Research*, 746(1), 390-393.
- Garcia, J., Iborra, M., Alcaina, M., Mendoza J., and Pastor, L., (2014), “Development of fouling-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes via surface UV photografting with polyethylene glycol/aluminum oxide nanoparticles”, *Separation and Purification Technology*, 135(1), 88-99.
- Goel, V., and Mandal, U., (2019), “Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by in-situ ferric chloride based redox polymerization of aniline-surface characteristics and flux analyses”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(4), 573-583.
- Guo, H., Peng, Y., Liu, Y., Wang, Z., Hu, J., Liu, J., Ding, Q., and Gu, J., (2020), “Development and investigation of novel antifouling cellulose acetate ultrafiltration membrane based on dopamine modification”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 160(27), 652-659.
- Hezarjaribi, M., Bakeri, Gh., Sillanp, M., Chaichi, M., Akbar, S., and Rahimpour, A., (2021), “Novel adsorptive PVC nanofibrous/thiol-functionalized TNT composite UF membranes for effective dynamic removal of heavy metal ions”, *Journal of Environmental Management*, 284(72), 223-229.
- Jia, Y., Sun, Sh., Li, Sh., Wang, Zh., Wen, F., Li, Ch., Matsuyama, H., and Hu, S., (2020), “Improved performance of polysulfone ultrafiltration membrane using TCPP by post-modification method”, *Membranes*, 10(4), 66.
- Junqiang, Z., Hongrui, H., Qiqi, W., Chengyou, Y., Dongyang, L., Jing, Y., Xia, F., Ning, Y., Yiping, Z., and Li, Ch., (2019), “Hydrophilic and anti-fouling PVDF blend ultrafiltration membranes using polyacryloylmorpholine-based triblock copolymers as amphiphilic modifiers”, *Reactive and Functional Polymers*, 139, 92-101.
- Khemakhema, A., Romdhaneb, M. R., and Srasrac, E., (2020), “Improved performance of ultrafiltration membranes after surface modification”, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 56(5), 7- Polystyrene
- 8- Dopamine
- 9- Cellulose acetate
- 10- Polyvinyl chloride
- 11- Nitrogen-doped carbon quantum dots
- 12- Metal-organic frameworks
- 13- Polysulfone
- 14- Polyacrylonitrile

۸- مراجع

- پسندیده پور، ف.، غلامی، ف.، و اسدی، ا.، (۱۴۰۰)، “مروری بر عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون اصلاح شده با نانومواد معدنی، کربنی و ترکیبی از آن‌ها”، *علوم و مهندسی آب و فاضلاب*، آماده انتشار، <http://dx.doi.org/10.22112/jwwse.2022.316060.1297>
- علی‌زاد اقیانوس، ف.، یگانی، ر.، و حضرتی، ح.، (۱۳۹۹)، “مروری بر گرفتگی غشا و روش‌های احیای آم در فناوری بیوراکتور غشایی جهت تصفیه و استفاده مجدد از آب”، *کنگره بین‌المللی توسعه کشاورزی، منابع طبیعی، محیط‌زیست و گردشگری ایران، تبریز*، ۴.
- حسیبی، ک.، و دهقانی قناتستانی، م.، (۱۳۹۸)، “مطالعه آزمایشگاهی حذف فلز جیوه از آب با استفاده از غشای اولترافیلتراسیون ماتریس مرکب تیتانیوم دی‌اکسید، پلی‌سولفون”، *پژوهش‌های نوین علوم مهندسی*، ۴(۲)، ۸۸-۹۴.
- مشکاتی، م.ه.، همنبرد، ن.، ولیپور، ع.، و اکبرزاده، ع.، (۱۴۰۰)، “راهبردها و سیاست‌های توسعه فناوری‌های تصفیه فاضلاب در ایران، علوم و مهندسی آب و فاضلاب، ۴(۴)، ۱۴-۴.
- موسوی، گ.، و باکری، غ.، (۱۳۹۷)، “اصلاح غشا اولترافیلتراسیون برپایه پلی‌وینیل کلراید به‌منظور جداسازی آب و روغن”، *کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران*، ۱۶.
- Ahmad, A., Che Lah, N., Ismail, S., and Ooi, B.S., (2012), “Membrane antifouling methods and alternatives: Ultrasound approach”, *Separation and Purification Reviews*, 41(4), 318-346.
- Arefi, S., Khataee, A., Safarpour, M., and Vatanpour, V., (2020), “Modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane using ultrasonicassisted functionalized MoS₂ for treatment of oil refinery wastewater”, *Separation and Purification Technology*, 238, 6495-6506.
- Broeckmann, A., Busch, J., Wintgens, T., and Marquardt, W., (2006), “Modeling of pore blocking and cake layer formation in membrane filtration for wastewater treatment”, *Desalination*, 189(1-3), 97-109.
- Chiao, Y., Chen, Sh., Sivakumar, M., Ang, M., Patra, T., Almodovar, J.S., Wickramasinghe, S.R., Hung, W.S., and Lai, J.Y., (2020), “Zwitterionic polymer brush grafted on polyvinylidene difluoride membrane

- fluoride) ultrafiltration membranes with chitosan for anti-fouling and antibacterial performance”, *Macromolecular Research*, 26(13), 1225-1232.
- Wenxiang, Z., and Luhui, D., (2015), “Investigation of membrane fouling mechanisms using blocking models in the case of shear-enhanced ultrafiltration”, *Separation and Purification Technology*, 141, 160-169.
- Yana, L., Lib, Y., and Xiang, Ch.B., (2005), “Preparation of poly(vinylidene fluoride)(Pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al_2O_3) and its antifouling research”, *Polymer*, 46(18), 7701-7706.
- Zhiguo, Z., Jianfen, Z., Mingji, W., Haiyuan, Z., and Charles, H.C., (2012), “High performance ultrafiltration membrane based on modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds”, *Journal of Membrane Science*, 395, 209-217.
- 561-570.
- Luo, M.L., Zhao, J., Tang, W., and Pu, Ch., (2005), “Hydrophilic modification of poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO_2 nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 249(1-4), 76-84.
- Mohammad, A., Ng, Ch., Pei, L. Y., and Ng, G.H., (2012), “Ultrafiltration in food processing industry: Review on application, membrane fouling, and fouling control”, *Food and Bioprocess Technology*, 5(4), 1143-1156.
- Mulyati, S., Muchtar, S., Arahman, N., Syamsuddin, Y., Nawi N., Harun, N., Bilad, M., Firdaus, Y., Takagi, R., and Matsuyama H., (2020), “Two-step dopamine-to-polydopamine modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane for enhancing anti-fouling and ultraviolet resistant properties”, *Polymers*, 12, 51-67.
- Pejman, M., Firouzjaei, M., Aktij, S., Zolghadr, E., Das, P., Elliott, M., Sadrzadeh, M., Sangermano, M., Rahimpour, A., and Tiraferri, A., (2021) “Effective strategy for UV-mediated grafting of biocidal Ag-MOFs on polymeric membranes aimed at enhanced water ultrafiltration”, *Chemical Engineering Journal*, 426(8), 935-945.
- Peters, Ch., Rantissi, T., Gitis, V., and Hankins, N., (2021), “Retention of natural organic matter by ultrafiltration and the mitigation of membrane fouling through pre-treatment, membrane enhancement, and cleaning, A review”, *Journal of Water Process Engineering*, 44 (10), 2374-2384.
- Pourziad, S., Omidkhah, M. R., and Abdollahi, M., (2020), “Improved antifouling and self-cleaning ability of PVDF ultrafiltration membrane grafted with polymer brushes for oily water treatment”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 83, 401-408.
- Raffin, M., Germain, E., and Judd, S.J., (2012), “Influence of backwashing, flux and temperature on microfiltration for wastewater reuse”, *Separation and Purification Technology*, 96(30), 147-153.
- Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Taheri, A.H., and Mansourpanah, Y., (2008), “Coupling TiO_2 nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, 313(1-2), 158-169.
- Shi, X., Tal, G., Hankins, N., and Gitis, V., (2014), “Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review” *Journal of Water Process Engineering*, 1, 121-138.
- Wang, R., Zhang, L., Chen, B., and Zhu, X., (2020), “Low-pressure driven electrospun membrane with tuned surface charge for efficient removal of polystyrene nanoplastics from water”, *Journal of Membrane Science*, 614, 8470-8481.
- Wang, Z., Ma, J., Tang, C.Y., Kimura, K., Wang, Q., and Han, X., (2014), “Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review”, *Journal of Membrane Science*, 468, 276-307.
- Weiwei, X., Manman, X., Xia, F., Li, Ch., and Yiping, Zh., (2018), “Surface modification of poly(vinylidene



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.