

بررسی روش های کاهش رسوب و گرفتگی غشا

صادق بیات

کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه پیام نور شیراز

sadeq.chemistt@gmail.com

چکیده

غشاهای سرامیکی از لحاظ شیمیایی پایدار هستند، عمر طولانی تری نسبت به غشاهای پلیمری دارند و می توان از آنها در رابطه با ازن زایی بدون تخریب غشاء استفاده کرد. علاوه بر این، خواص سطحی غشاء سرامیکی ممکن است برای بهبود عملکرد غشاء تغییر کند. اکسید های فلزی مانند تیتانیا، اکسید آهن و اکسید منگنز می توانند برای تخریب ازن و تشکیل رادیکال های هیدروکسیل، به عنوان کاتالیزور عمل کنند. هدف از این مطالعه، آنالیز هزینه های انرژی برای فیلتراسیون غشاء، در حضور ازن، با استفاده از غشاء سرامیکی پوشش داده شده با اکسید منگنز یا غشاء پوشش داده شده با اکسید تیتانیوم (غشاء دست نخورده) بود. مطالعات لازم برای تعیین دوز مطلوب ازن و شرایط هیدرودینامیکی برای این سیستم غشایی هیبریدی انجام شد. هزینه های انرژی برای تولید و پمپاژ اوزون برای تعیین شرایط عملیاتی که در آن هزینه های انرژی به حداقل برسد، مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه ها: گرفتگی غشا، غشای سرامیکی، غشای کاتالیتی

۱. مقدمه

اولترا فیلتراسیون (فراپالایش) (UF) تصفیه غشاء می تواند ذرات معلق، کلئید، باکتری، ویروس ها و بخش قابل توجهی از مواد اورگانیک طبیعی (NOM) را از آب خوراکی حذف کند. تصفیه غشای UF، مزایای بیشتری نسبت به فناوری های تصفیه آب معمولی، از جمله کاهش تولید لجن، رد پای کوچکتر و حذف فیزیکی میکروارگانسیم ها از آب محصول دارد. با این حال، گرفتگی غشاء همچنان یکی از عوامل اصلی است که کاربرد و افزایش هزینه های عملیاتی فناوری های غشایی را محدود می کند. گرفتگی، منجر به کاهش میزان نرخ تولید آب تصفیه شده و افزایش همزمان فشار لازم برای انتقال غشایی می شود.

در تصفیه آب، NOM علت اصلی گرفتگی غشای UF است. گزارش شده است که استفاده از ن در ترکیب با فیلتراسیون و تصفیه غشاء، باعث کاهش گرفتگی غشا می شود. از ن، یک اکسید کننده قوی، با NOM واکنش می دهد. پیش از ن زایی همچنین می تواند تشکیل Trihalomethanes (THMs) در طول کلرزی بعدی را کاهش دهد.

فرض بر این است که این واکنش های کاتالیزوری، در سطح اکسید فلزی اتفاق می افتند. Kim و همکاران عملکرد غشاهای تقویت شده با نانوذرات را مورد بررسی قرار داده و نتیجه گرفتند که گرفتگی، بستگی به جنبه های فیزیکوشیمیایی نانوذرات، مانند اندازه ذرات، هیدروفیل بودن و بار سطحی دارد. Byun گزارش داد که در هنگام استفاده از اوزون، عملکرد غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز از لحاظ رفع گرفتگی و کاهش TOC در نفوذ، بهتر از غشاء پوشش داده شده با اکسید تیتانیوم و آهن بود. علاوه بر این، پوشش غشاء با استفاده از نانوذرات اکسید منگنز، به طور قابل توجهی غلظت مواد THM و هالوآستیک اسیدها (HAA) را که در هنگام نفوذ یافت می شوند، کاهش می دهد. Szymanska و همکاران و Zouboulis و همکاران نشان دادند که با از ن زایی هیبریدی میکروفیلتراسیون غشاء سرامیکی، رفع گرفتگی غشاء به خوبی کنترل شد. Wei و همکاران نشان داد که پیش از ن زایی، به علت مواد آلی محلول موجود در خارج سلولی که از *Microcystis aeruginosa* آزاد شده بودند، باعث کاهش گرفتگی در یک غشاء UF شد. آنها دریافتند که از ن با لایه های جامد و ژله ای واکنش داده و مانع از مسدود سازی توده های غشایی می شود.

۲. روش های تجربی

۲.۱ خوراک آب

منبع آب، دریاچه لنسینگ (Haslett، میشیگان)، یک دریاچه مرزی بود. آب قبل از استفاده در دمای ۴ درجه سانتیگراد در تاریکی نگهداری شد. نمونه های آب، از طریق یک میکرو فیلتر کارتریج سرامیکی ۰.۵ میلیمتری (MI, Southfield, Doulton USA) برای حذف ذرات بزرگتر، از قبل فیلتر شدند. پس از تصفیه، متوسط غلظت TOC در آب مورد آزمایش، 1 ± 10 میلی گرم در لیتر بود. قبل از شروع هر آزمایش، دمای آب خوراک به دمای اتاق (3 ± 20 درجه سانتی گراد) تنظیم شد.

۲.۲ مدول غشایی

وزن مولکولی اسمی غشاء دست نخورده (درون CeRAM, TAMI آمریکای شمالی، Canada, Quebec, Saint - Laurent) ۵ KDa بود. غشای هفت کاناله، دارای یک سطح کلی فیلتر ۱۳۱.۹ سانتی متر مربع، طول فعال ۲۵ سانتی متر و قطر خارجی ۱۰ میلی متر است. اندازه ذره در لایه پشتیبان و لایه فیلتراسیون غشاء دست نخورده، به ترتیب بین ۱۳۲ تا ۲۹۶ نانومتر و بین ۱.۰۵ تا ۶۶۴ نانومتر متغیر است. نفوذ پذیری آب خالص غشاء پوشش داده شده، $2 \pm 80 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ بود.

با توجه به روش شرح داده شده توسط Corneal et al، غشاء دست نخورده با استفاده از اکسید منگنز پوشش داده شد. در این مطالعه، عملکرد یک غشاء پوشش داده شده توسط بیست لایه نانوذرات اکسید منگنز مورد بررسی قرار گرفته است، زیرا با استفاده از غشاء پوشش

داده شده توسط بیست لایه، جریان های نفوذی بالاتری نسبت به پوشش سی یا چهل لایه بدست می آید. Byun و همکاران، پوشش اکسید منگنز را به عنوان Mn_2O_3 کریستالی و به عنوان یک پوشش ۲۰ لایه ای برای غشاء در نظر گرفتند، ضخامت پوشش برابر ۱۴ تا ۵۴ نانومتر بود. با استفاده از غشاهای پوشیده شده با اکسید منگنز، فشار عملیاتی پایین تر می آید زیرا نفوذپذیری غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز بالاتر از غشای بدون پوشش بود، همانطور که سینترینگ در دمای ۵۰۰ درجه، منجر به خرد شدن ذرات درون لایه تصفیه می شود.

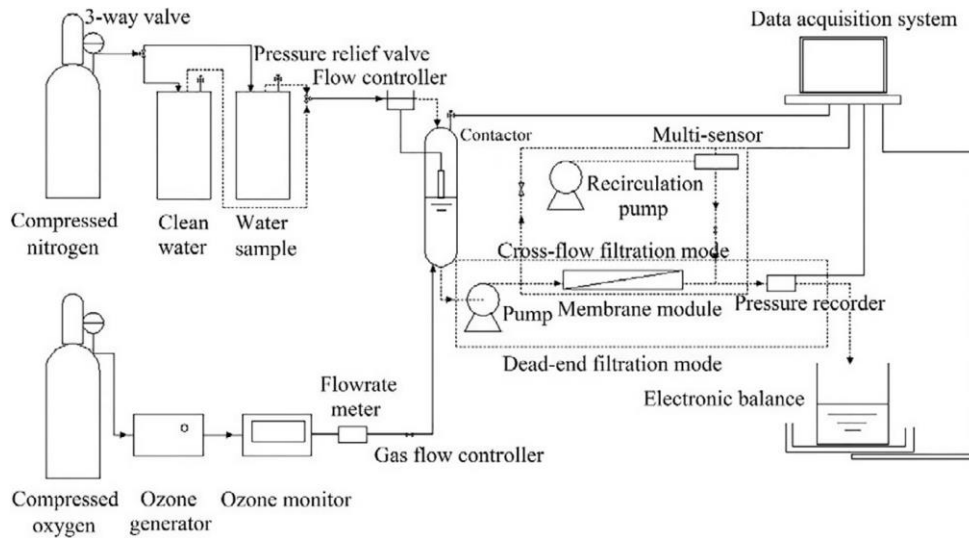
۲.۳ کنتاکتور (مجاور کننده) اوزون

یک شماتیک برای کنتاکتور اوزون در شکل ۱ نشان داده شده است. آب در داخل کنتاکتور، با استفاده از یک سنسور رسانای سطح آب متصل به یک رله منطقی قابل برنامه ریزی (SGY PLR, IL, B & B Electronics)، در یک سطح ثابت باقی می ماند که یک شیر ماریپیچ را (۶۰۱۳، Bürkert, Germany) را برای تنظیم جریان آب از مخزن به کنتاکتور، باز یا بسته می کند. ازن، از اکسیژن خالص و خشک (۹۹۹/۹۹ درصد) با استفاده از یک ژنراتور ازن با تخلیه کرونا تولید می شود (Absolute System Inc., Absolute Ozone)، اندازه گیری غلظت ازن استفاده شد. با استفاده از یک روماتر، نرخ جریان گاز ازن ۱۰ میلی لیتر در دقیقه کنترل شده (CA, San Diego, Teledyne Technologies Inc., Model ۴۵۰H) برای (CA, AB, Edmonton, Vernon Hills, Inc., IL) و بین مانیتور ازن و مدول غشایی قرار گرفت. بازده انتقال ازن در کنتاکتور، از طریق اندازه گیری اختلاف در غلظت های گاز ازن در ورودی و پساب و ضرب آن در نرخ جریان گاز، قبل از هر آزمایش تعیین شد.

۲.۴ ازن زنی هیبریدی - تنظیم فیلتراسیون

شماتیک سیستم تزریق ازن در شکل ۱ نشان داده شده است. گاز نیتروژن (۹۹٪، هوا) برای تنظیم فشار مخازن خوراک مورد استفاده قرار می گیرد. مخزن مدول غشایی (Canada, Québec, St. Laurent, TAMI North America) از فولاد ضد زنگ ساخته شده است. فیلتراسیون (تصفیه) یک طرفه و جریان عرضی هر دو، از طریق غشاء و در جریان جریان حجمی 1.5 ± 1.8 میلی لیتر در دقیقه انجام شد. این مقدار برابر با میزان شار $2/8 \pm 8/2$ است که به طور معمول برای تصفیه کامل آب استفاده می شود. این شار با استفاده از یک پمپ پرپرستالتیکی حفظ می شود (CA, Napa, Inc., Eldex Laboratories, Eldex). هنگام استفاده از سیستم در حالت جریان متقاطع، یک پمپ تجدید پذیر (چرخشی) (IL, Vernon Hills, Cole Parmer Inc., Materflex) برای به دست آوردن سرعت جریان 0.5 ± 0.1 m/s استفاده می شود. فشار انتقالی غشاء (TMP)، توسط یک حسگر چند منظوره (L Series, Alicat Scientific, Tucson, AZ) در هر ۶۰ ثانیه ثبت شد. دما و فشار جو نیز توسط یک حسگر چند منظوره در هر ۶۰ ثانیه نظارت شد. فلاکس (شار) نفوذی با استفاده از یک بالانس الکترونیکی (Adventure Pro Analytical Balance, Ohaus Corp., Pine Brook, NJ) در هر ۶۰ ثانیه اندازه گیری شد. فشار انتقالی غشاء (TMP، بار) و شار نفوذی (L/m²h) توسط نرم افزار اکتساب داده (Alicat Scientific, Tucson, AZ) Flow Vision SC ثبت شد.

آزمایشات، در نرخ های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میکروگرم در ثانیه برای میزان تزریق ازن انجام شد. آزمایش های کنترلی برای اندازه گیری شار غشاء بدون تزریق گاز انجام شد. محدوده مقدار دوز ازن مصرفی بر اساس کار قبلی انتخاب شد که این امر نشان می دهد که مقدار دوز ازن بیشتر از ۲۰ میکروگرم در ثانیه، منجر به افزایش کمی در شار نفوذی و کاهش گرفتگی غشا می شود. آزمایشات، هنگامی که نفوذپذیری غشاء تا تقریباً ۴۰٪ از نفوذپذیری اولیه کاهش یافت، متوقف شد.



شکل ۱: شماتیک سیستم فیلتراسیون (تصفیه) ازن زایی غشاء.

پس از هر آزمایش، غشاهایی که دچار گرفتگی و رسوب شده اند، با استفاده از آب یون زدوده و ۲۰ میکروگرم بر ثانیه گاز ازن به مدت ۲-۴ ساعت تا زمان پاکسازی جریان اولیه آب تمیز، پاکسازی می شوند. قبل از هر آزمایش فیلتراسیون، شار اولیه، برای اطمینان از این که نفوذپذیری غشاء (۹۸ ± ۲) درصد مقدار اولیه آن بود، اندازه گیری شد. پس از تمیز کردن و پاکسازی، TMP اولیه برای سیستم بین ۱.۲ تا ۱.۵ bar است.

۲.۵. آنالیز داده ها

۲.۵.۱ نفوذ پذیری و مقاومت گرفتگی

نفوذپذیری (LP)، به صورتی که در معادله (۱) نشان داده شده است، محاسبه شد:

$$L_p = \frac{J}{TMP} \quad (1)$$

که در آن واحد L_p (m³h.bar) است. هرچه نفوذپذیری بیشتر باشد، بازده غشاء بالاتر است. مقاومت کلی غشاء، با استفاده از داده های TMP و شار و از طریق قانون Darcy محاسبه شد:

$$R_t = \frac{TMP}{\mu J} \quad (2)$$

$$R_t = R_m + R_c \quad (3)$$

که در آن μ ویسکوزیته آب در 22 ± 2 درجه سانتیگراد ($0.89 \times 10^{-3} \text{Ns/m}^2$) است. مقاومت کلی (R_t)، مجموع مقاومت درونی غشاء، (R_m) و مقاومت به وجود آمده به دلیل مواد موجود روی سطح غشا (R_c) است. R_t با استفاده از TMP و شار نهایی محاسبه شد.

۲.۵.۲ محاسبه انرژی مصرفی

۲.۵.۲.۱ انرژی مصرف شده برای تنظیم فشار خوراک آب

توان لازم برای تنظیم فشار آب خوراک توسط معادله (۴) تعیین شد:

$$P_h = \frac{q \cdot \rho \cdot g \cdot h}{\eta} = \frac{q \cdot TMP}{\eta} \quad (4)$$

که در آن q (m^3/s) نرخ متوسط جریان مدول غشایی در طول دوره عملیاتی است و توسط معادله $q = \pi d^2 / 4 \cdot v$ محاسبه می شود؛ v سرعت جریان آب در سیستم فیلتراسیون؛ ρ (kg/m^3) چگالی آب خوراک در دمای اتاق است؛ g ($9.81 m/s^2$) شتاب گرانشی زمین است؛ h ارتفاع آب (متر) است، TMP (بار) فشار انتقالی غشاء در سراسر مدول غشایی است و با استفاده از معادله $TMP = \rho gh$ محاسبه می شود، η بازده پمپ تنظیم فشار است که ۷۵٪ فرض شده است. توان (P_h) در واحد کیلووات گزارش شده است.

۲.۵.۲.۲ انرژی مصرف شده توسط پمپ چرخشی

توان لازم برای گردش آب از طریق سیستم، توسط معادله (۵) تعیین شد:

$$P_r = \frac{q \cdot \rho \cdot g \cdot \sum h_r}{\eta'} = \frac{q \cdot \sum \Delta P}{\eta'} \quad (5)$$

در آن واحد P_r kW است؛ مجموع هد (ارتفاع) جریان آب ($\sum h_r = \sum \Delta P / \rho g$) سیستم چرخشی، توسط افت فشار (ΔP) در لوله و مدول غشایی تعریف می شود، η' بازده پمپ تنظیم فشار است که با توجه به منحنی پمپ، ۷۰٪ تخمین زده شد. افت فشار در سیستم نیز با استفاده از معادله Darcy-Weisbach محاسبه شد:

$$\Delta P = \frac{f \rho v^2 L}{2d} \quad (6)$$

جدول ۱: پارامترهای عملیاتی فرآیند Backwash

Criteria	Parameters
Duration	2-4 h, take 3 h as average
Fouled membrane TMP	2.2-2.6 bar for high ozone injection rate (> 10 $\mu g/s$); 3.6-4.0 bar for no ozone injection or 5 $\mu g/s$ ozonation
Cleaned membrane TMP	1.2-1.5 bar
Average membrane TMP during backwash process	Approximately 1.9 bar for high ozone injection rate (>10 $\mu g/s$); 2.58 bar for no ozone injection or 5 $\mu g/s$ ozonation
Feed water flow rate	~18 mL/min
Ozone injection rate	20 $\mu g/s$

$$fR_e = 64 \quad (7)$$

$$R_e = \frac{dv\rho}{\mu} \quad (8)$$

که در آن v سرعت جریان متقاطع (0.5 ± 0.1 m/s در طول آزمایش)، f فاکتور اصطکاک Darcy، d قطر هیدرولیکی لوله / کانال های غشاء، ρ چگالی جریان آب در دمای اتاق، L (m) طول بخش های مختلف لوله است. برای حلقه گردش، ΔP به طور جداگانه، در بخش های مختلف لوله، شیر ها و کانال غشایی با استفاده از یک محاسبه گر آنلاین افت فشار اندازه گیری شد (Drop Software-Factory Norbert Schmitz, Online-Calculator).

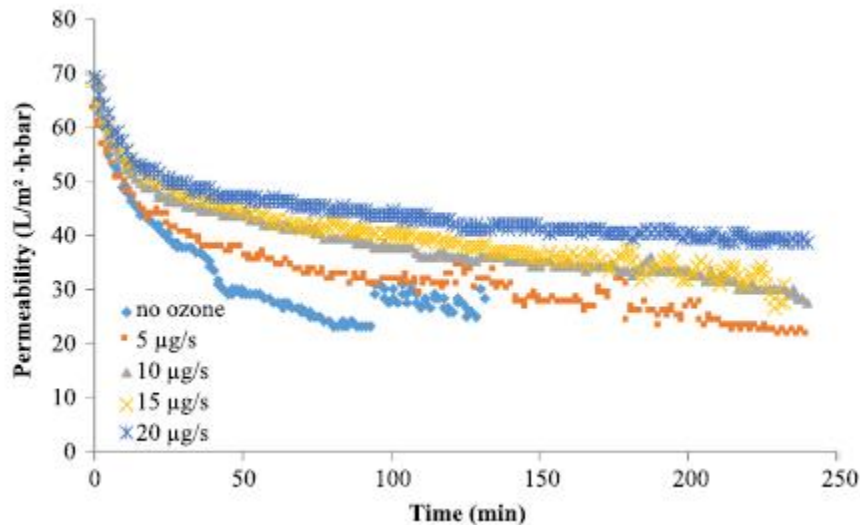
۲.۵.۲.۳ انرژی مصرفی در طی فرایند تولید ازن در چرخه های عملیاتی و بازشوئی

بر اساس لیست داده های محصول ژنراتور اوزون (Primozone Production AB)، پارامترهای ژنراتور ازن (Lenntech BV) و آثار منتشر شده، برای تولید ۱ کیلوگرم ازن، تقریباً ۱۰ کیلووات ساعت انرژی مصرف می شود. بازده انتقال اوزون در سیستم، بر اساس آنالیز غلظت ازن محلول و غلظت ازن در فاز گاز، قبل و بعد از کنتاکتور، حدود ۹۵ درصد تعیین شد. دوره عملیاتی، از طریق فیلتر زمان بازشوئی تعیین شده است. فیلترها، پس از اینکه فشارهای انتقالی غشاء به 0.1 ± 2.5 بار ($< \mu\text{g O}_2/\text{s}$) یا 3.8 ± 0.2 بار ($> \mu\text{g O}_2/\text{s}$) رسید، بازشوئی می شوند. ازن گازی، برای تمیز کردن بک واش غشایی استفاده می شود. پارامترهای عملیاتی برای بازشوئی، در جدول ۱ نشان داده شده است. انرژی مورد نیاز برای بازشوئی، شامل انرژی مورد نیاز برای تنظیم فشار در طول فرایند بازشوئی و نیز انرژی مورد نیاز برای تولید ازن است. انرژی مصرف شده در طول عملیات $W = P * T$ بود، که در آن واحد W کیلووات ساعت است، P (کیلو وات) توان مورد نیاز برای تنظیم فشار آب خوراک و یا گردش آب، و T زمان عملیاتی است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱ مقایسه شار نفوذی و مقاومت گرفتگی

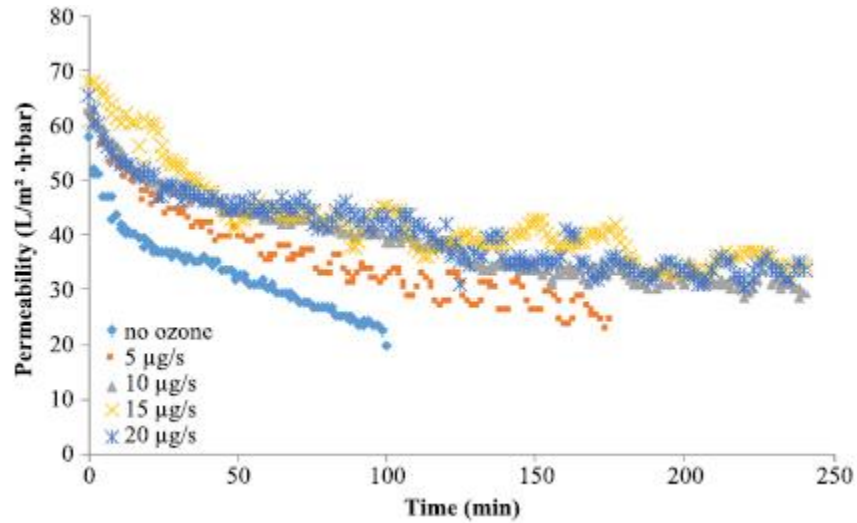
شکل ۲، اثر میزان ازن مصرفی بر روی شار نفوذی را در هنگام استفاده از یک غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز برای حالت عملیاتی یک طرفه، در طی فرایند فیلتراسیون کاتالیستی غشاء نشان می دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است، بدون در نظر گرفتن دوز ازن، نفوذ پذیری در ابتدا در طی ۳۰ دقیقه اول به سرعت کاهش یافت. در این مرحله، سطح غشاء شروع به گرفتگی می کند. این مرحله به دنبال مرحله ای بود که در آن نفوذپذیری با سرعت بسیار پایین کاهش پیدا کرد. در دوز ۲۰ میکروگرم در ثانیه برای ازن، نفوذپذیری در نهایت تقریباً ثابت بود. هنگامی که نفوذپذیری به شرایط حالت پایا رسید، به نظر می رسد که سرعت تشکیل گرفتگی به دلیل رسوب مواد طبیعی آلی روی سطح غشاء، مشابه میزان نرخ واکنش این مواد با ازن و رادیکال های OH است که به دلیل تجزیه کاتالیستی ازن توسط اکسید منگنز تشکیل شده اند. هنگامی که سرعت تخریب کاتالیستی فیلتر کیک (مواد تجمع یافته در پشت غشاء فیلتر) به طور فزاینده ای بیش از تشکیل آن شد، افزایش میزان دوز ازن، عملکرد سیستم را بهبود بخشیده است.



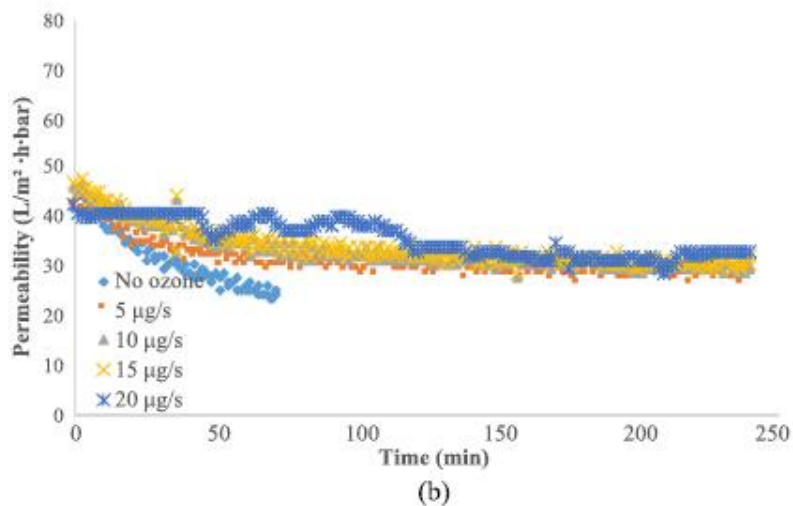
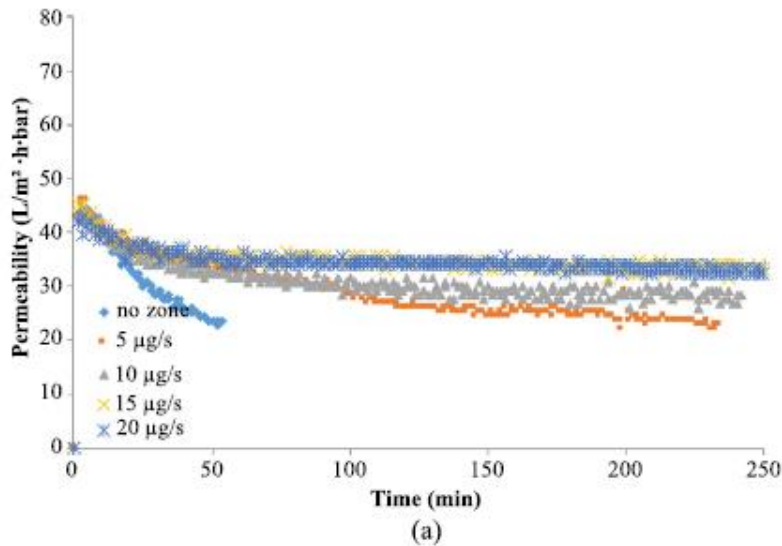
شکل ۲: اثر دوز ازن بر نفوذپذیری با استفاده از فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید منگنز - حالت عملیاتی یک طرفه (شرایط: نفوذ پذیری در $L/m^2 h bar$ ، خوراک $12.1 mg/L=TOC$ ، دما 22 ± 2 درجه سانتی گراد).

شکل ۳: اثر دوز ازن بر شار نفوذی را در طی جریان عملیاتی متقاطع نشان می دهد. در حالیکه روندهای نفوذپذیری مشاهده شده برای حالت های عملیاتی جریان متقاطع و یک طرفه مشابه هستند، نفوذپذیری در جریان عملیات متقاطع دارای نوسان بیشتری نسبت به جریان عملیاتی یک طرفه است. همانطور که در مورد فیلتراسیون یک طرفه گفته شد، افزایش مقدار دوز ازن منجر به گرفتگی کمتر می شود. در غیاب تزریق ازن و با حضور تزریق ازن در دوزهای $10 - 5 \mu g/s$ ، مقدار نفوذپذیری پس از ۲۴۰ دقیقه، در حالت جریان متقاطع بیشتر از حالت یک طرفه بود. در این شرایط، به نظر می رسد که شکاف ایجاد شده توسط ناتراوا (موادی که در عمل تصفیه از پالایه عبور نکردند)، تشکیل گرفتگی روی غشاء را مختل کند. با این حال، در دوزهای بالاتر ازن (15 و 20 میکروگرم در ثانیه)، نفوذپذیری هایی که در طول عملیات دیده میشد در فیلتراسیون جریان متقاطع و یک طرفه مشابه بود. این نشان می دهد که واکنش ازن و مواد تجمع یافته بر روی آن ها تاثیر می گذارد به طوری که این گرفتگی ها و مواد تجمع یافته، به سختی از سطح غشا کنده می شوند.

نفوذ پذیری غشاء کاتالیستی دست نخورده پوشش داده شده با اکسید تیتانیوم، در هنگام عملیات فیلتراسیون غشایی در دو حالت فیلتراسیون جریان متقاطع و یک طرفه، در شکل ۴ نشان داده شده است. روند تغییرات، مشابه با روند مشاهده شده برای غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز بود، به طوری که میزان گرفتگی با افزایش دوز ازن کاهش یافته است. در غیاب ازن، میزان گرفتگی در غشاء تیتانیا دست نخورده، بیشتر از غشای پوشش داده شده بود. این به احتمال زیاد به علت خواص الکترواستاتیک سطح غشاء است. نقطه صفر بار اکسید منگنز ($pH_{zpc} = 2.8 - 4.5$) کمتر از اکسید تیتانیا ($pH_{zpc} = 6.2 - 7.1$) است. زمانی pH آب تصفیه شده حدود ۸ است، گروه هیدروکسیل روی سطح اکسید منگنز کاملاً تخریب می شود. گروه های هیدروکسیل سطحی روی سطح TiO_2 به طور کامل پروتون زدایی نشده اند؛ در نتیجه، به احتمال زیاد سطح اکسید منگنز چگالی شار بالاتری داشته و نیروهای دافعه در سیستم غشاء اکسید منگنز بین اجزای منفی بار NOM و اکسید، احتمالاً بالاتر از غشاء اکسید تیتانیا است. با افزایش نیروهای دافعه الکترواستاتیک، میزان رسوب مواد کاهش یافته و با این وجود، میزان گرفتگی غشاء نیز کاهش می یابد.



شکل ۳: اثر دوز ازن بر شار نفوذی در طی فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید منگنز - حالت عملیاتی جریان متقاطع (شرایط: نفوذ پذیری در $L/m^2 h bar$ ، خوراک $12.1 mg/L=TOC$ ، سرعت جریان متقاطع $= 0.5 \pm 0.1 m/s$ ، دما $= 22 \pm 2$ درجه سانتی گراد).



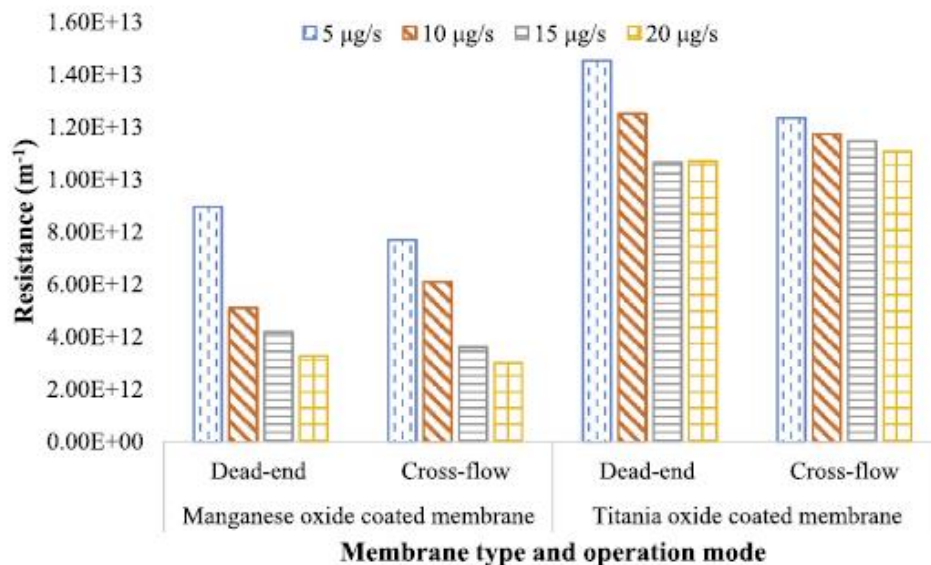
شکل ۴: اثر دوز ازن بر نفوذپذیری در طی فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید تیتانیا – (a) حالت عملیاتی جریان یک طرفه و (b) حالت عملیاتی جریان متقاطع (شرایط: نفوذ پذیری در $L/m^2 h bar$ ، خوراک $mg/L=TOC=12.1$ ، سرعت جریان متقاطع = $0.5 \pm 0.1 m/s$ ، دما = 22 ± 2 درجه سانتی گراد).

اثر دوز ازن و نحوه عمل بر مقاومت گرفتگی، در شکل ۵ نشان داده شده است. مقاومت گرفتگی برای فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید منگنز، ۸۰ دقیقه (حالت پایدار) و برای فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید تیتانیوم، ۱۲۰ دقیقه تعیین شد، زیرا همانطور که قبلاً ذکر شد، برای رسیدن به شرایط حالت پایدار فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید تیتانیا، مدت زمان بیشتری لازم است. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده، مقاومت گرفتگی، با افزایش مقدار دوز ازن برای هر دو حالت عملیاتی و

انواع غشاء کاهش می یابد. گردش، به اندازه ازن زنی در کاهش مقاومت گرفتگی موثر نیست. تحت شرایط عملیاتی یکسان، مقاومت غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز کمتر از غشاء پوشش داده شده با اکسید تیتانیا بود.

۳.۲ آنالیز انرژی و اقتصادی سیستم های غشایی برای برنامه های کاربردی طراحی

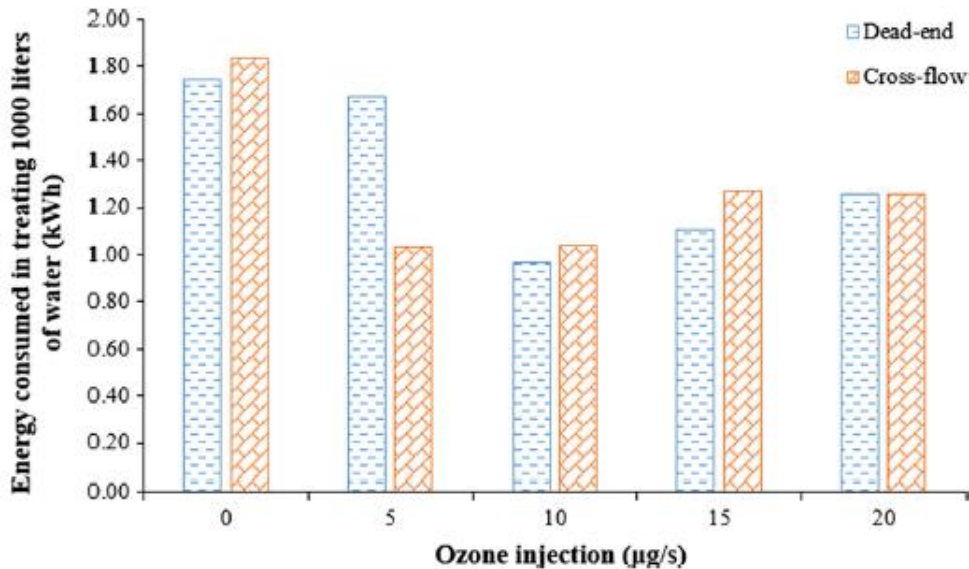
با مقایسه غشاء اکسید منگنز و غشاء تیتانیا دست نخورده در معرض دوز یکسان ازن و حالت عملیاتی یکسان، مشاهده می شود که مقاومت کلی و هزینه عملیاتی غشاء اکسید منگنز کمتر خواهد بود. با استفاده از نتایج تجربی برای غشای پوشش داده شده، انرژی مورد نیاز برای تصفیه ۱۰۰۰ لیتر آب محاسبه شد (بخش ۲.۵ و جدول ۲ را ببینید). هزینه های انرژی شامل، انرژی مصرف شده برای پمپاژ آب در غشاء، تولید ازن و گردش آن در سیستم است. این مقدار همچنین شامل تلفات جزئی سیستم می شود.



شکل ۵: اثر دوز ازن بر مقاومت گرفتگی در سیستم های فیلتراسیون غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با اکسید منگنز و غشاء کاتالیستی پوشش داده شده با تیتانیوم اکسید.

جدول ۲: مصرف انرژی برای فیلتراسیون غشاء پوشش داده شده اکسید منگنز با حالت های عملیاتی و اندازه های مختلف دوز ازن با یک مدل غشایی.

Operation mode	Ozone dosage (µg/s)	Operation period during 1 cycle (min)	Water filtered during 1 cycle (L)	Energy consumed during operation				Approximate energy needed for 1 cycle backwash cycle (kW h)	Time required to treat 1000 L of water (h)	Numbers of operation periods	Total energy consumed (kW h)
				Energy consumed in pressurization (kW h)	Energy consumed in ozonation (kW h)	Energy consumed in recirculation (kW h)	Total energy consumed during operation (kW h)				
Dead-end	0	93.0	1.563	1.453×10^{-4}	0	0	1.453×10^{-4}	2.583×10^{-3}	1023.7	640	1.75
	5	98.0	1.839	1.728×10^{-4}	3.158×10^{-4}		4.886×10^{-4}		915.6	544	1.67
	10	255.0	4.638	3.530×10^{-4}	1.629×10^{-3}		1.982×10^{-3}	2.502×10^{-3}	927.2	216	0.97
	15	233.0	4.659	4.054×10^{-4}	2.236×10^{-3}		2.641×10^{-3}		844.2	215	1.10
	20	241.0	4.721	3.592×10^{-4}	3.082×10^{-3}		3.441×10^{-3}		861.3	212	1.26
Cross-flow	0	82.0	1.535	1.594×10^{-4}	0	7.291×10^{-5}	2.323×10^{-4}	2.583×10^{-3}	923.0	652	1.83
	5	175.0	3.541	3.585×10^{-4}	5.526×10^{-4}	1.556×10^{-4}	1.067×10^{-3}		837.8	282	1.03
	10	222.0	4.294	3.679×10^{-4}	1.402×10^{-3}	1.974×10^{-4}	1.967×10^{-3}	2.502×10^{-3}	873.3	233	1.04
	15	250.0	4.238	2.952×10^{-4}	2.368×10^{-3}	2.223×10^{-4}	2.886×10^{-3}		995.0	236	1.27
	20	240.0	4.887	4.066×10^{-4}	3.032×10^{-3}	2.134×10^{-4}	3.652×10^{-3}		828.7	205	1.26



شکل ۶: انرژی مصرف شده در طول تصفیه ۱۰۰۰ لیتر آب (از جمله چرخه های بازشوئی).

همانطور که در شکل ۶ برای غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز نشان داده شده است، میزان دز بهینه ازن برای حالت عملیاتی یک طرفه ۱۰ میکروگرم در ثانیه و برای حالت جریان متقاطع ۱۰-۵ میکروگرم بر ثانیه است. تمام این میزان دوزهای انرژی مصرف شده برای سیستم های یک طرفه و متقاطع مشابه است. حالت عملیاتی یک طرفه ساده تر بوده و نیازی به پمپ گردشی ندارد بنابراین این حالت عملیاتی مطلوب تر است. بنابراین، در شرایط مورد مطالعه برای آب دریاچه Lansing، فیلتراسیون غشاء کاتالیستی یک طرفه با استفاده از غشاء پوشیده شده با اکسید منگنز در دوز ۱۰ میکروگرم در ثانیه برای ازن، بیشترین کارکرد عملیاتی را داراست.

محاسبات برای مصرف انرژی برای سیستم فیلتراسیون ازن زایی هیبریدی، در آنالیز داده ها در بخش ۲.۵ ذکر شده، و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است. انرژی مورد نیاز برای تصفیه ۱۰۰۰ لیتر آب تخمین زده شده و فرض بر این بود که در طول مدت زمان طولانی، عملکرد آن کاهش چندانی نداشت. بر اساس این محاسبات، حداقل مقدار انرژی مورد نیاز برای تصفیه این حجم از آب دریاچه Lansing برابر ۰.۹۷kWh است.

۴. نتیجه گیری

هزینه های انرژی برای عمل فیلتراسیون غشاء کاتالیستی محاسبه شد. گرفتگی غشایی، به طور موثر از طریق فیلتراسیون غشاء کاتالیستی کنترل شد. برای غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز، گرفتگی غشاء به طور موثر در مقدار دوز ازن ۱۰ میکروگرم/ثانیه یا بیشتر کنترل شد. برای یک غشاء دست نخورده، مقدار حداقل ۱۵ میکروگرم در ثانیه ازن، برای کنترل گرفتگی غشاء ضروری است. در شرایط دوز و حالت عملیاتی یکسان، مقاومت کلی غشاء اکسید منگنز در مقایسه با این مقدار برای غشاء تیتانیا دست نخورده، کمتر بود. با توجه به داده های به دست آمده، مشخص شده است که برای آب مورد مطالعه، کارآمدترین حالت عملیاتی برای انرژی، دوز ۱۰ میکروگرم/ثانیه ازن، حالت عملیاتی یک طرفه، همراه با غشاء پوشش داده شده با اکسید منگنز است. تحقیقات آینده، شامل ارزیابی چرخه زندگی (LCA) برای تخمین

اثرات زیست محیطی فیلتراسیون غشا و مقایسه این فناوری با سایر فرایندهای تصفیه آب، برای تعیین این که آیا این فناوری کارآمدتر از فرایندهای معمول برای درمان آب است یا خیر، خواهد بود.

منابع:

- Maryna Peter-Varbanets et al., Mechanisms of membrane fouling during ultra-low pressure ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* ۳۷۷ (۱-۲) (۲۰۱۱) ۴۲-۵۳, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.029>.
- Christopher T. Cleveland, Big advantages in membrane filtration, *Am. Water Works Assoc. J.* ۹۱ (۶) (۱۹۹۹) ۱۰.
- R.D. Reardon, Membrane treatment of secondary effluent for subsequent use, *Water Intell. Online* ۶ (۲۰۰۷), <http://dx.doi.org/10.2166/9781184339705>.
- Seyedeh Laleh Dashtban Kenari, Benoit Barbeau, Understanding ultrafiltration fouling of ceramic and polymeric membranes caused by oxidized iron and manganese in water treatment, *J. Membr. Sci.* ۵۱۶ (۲۰۱۶) ۱-۱۲, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.003>.
- Haiou Huang, Microfiltration membrane fouling in water treatment, Impact of Chemical Attachments, ۲۰۰۷, Dissertation.
- Steven Van Geluwe, Leen Braeken, der Bruggen Van, Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: a review, *Water Res.* ۴۵ (۱۲) (۲۰۱۱) ۳۵۵۱-۳۵۷۰, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.016>.
- Hyun-Chul Kim, Brian A. Dempsey, Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM, *J. Membr. Sci.* ۴۲۸ (۲۰۱۳) ۱۹۰-۱۹۷, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.004>.
- Jaeweon Cho, Amy Gary, John Pellegrino, Membrane filtration of natural organic matter: comparison of flux decline, NOM rejection, and foulants during filtration with three UF membranes, *Desalination* ۱۲۷ (۳) (۲۰۰۰) ۲۸۳-۲۹۸, [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00117-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00117-5).
- Kerry J. Howe, Mark M. Clark, Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters, *Environ. Sci. Technol.* ۳۶ (۱۶) (۲۰۰۲) ۳۵۷۱-۳۵۷۶, <http://dx.doi.org/10.1021/es20087r>.
- Jeonghwan Kim et al., Interactions of aqueous NOM with nanoscale TiO₂: Implications for ceramic membrane filtration-ozonation hybrid process, *Environ. Sci. Technol.* ۴۳ (۱۴) (۲۰۰۹) ۵۴۸۸-۵۴۹۴, <http://dx.doi.org/10.1021/es900342q>.
- S. Byun et al., Mn oxide coated catalytic membranes for a hybrid ozonation-membrane filtration: comparison of Ti, Fe and Mn oxide coated membranes for water quality, *Water Res.* ۴۵ (۱) (۲۰۱۱) ۱۶۳-۱۷۰, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.031>.
- Jeonghwan Kim, Bart Van der Bruggen, The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, *Environ. Pollut.* ۱۵۸ (۷) (۲۰۱۰) ۲۳۳۵-۲۳۴۹, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.024>.
- K. Szymanska, A.I. Zouboulis, D. Zamboulis, Hybrid ozonation-microfiltration system for the treatment of surface water using ceramic membrane, *J. Membr. Sci.* ۴۶۸ (۲۰۱۴) ۱۶۳-۱۷۱, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.05.057>.
- Bhavana S. Karnik et al., Effects of ozonation on the permeate flux of nanocrystalline ceramic membranes, *Water Res.* ۳۹ (۴) (۲۰۰۵) ۷۲۸-۷۳۴, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.017>.
- Urs Von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.* ۳۷ (۷) (۲۰۰۳) ۱۴۴۳-۱۴۶۷, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8).
- Y. Mori et al., Ozone-microfiltration system, *Desalination* ۱۱۷ (۱) (۱۹۹۸) ۲۱۱-۲۱۸, [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00098-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00098-8).
- S.H. Davies et al., Fabrication of catalytic ceramic membranes for water filtration, *Water Sci. Technol.: Water Supply* ۱۰ (۱) (۲۰۱۰) ۸۱-۸۶, <http://dx.doi.org/10.2166/ws.2010.789>.
- Bhavana S. Karnik et al., Fabrication of catalytic membranes for the treatment of drinking water using combined ozonation and ultrafiltration, *Environ. Sci. Technol.* ۳۹ (۱۹) (۲۰۰۵) ۷۶۵۶-۷۶۶۱, <http://dx.doi.org/10.1021/es003938>.
- Lindsay M. Corneal et al., Mn oxide coated catalytic membranes for hybrid ozonation-membrane filtration: Membrane microstructural characterization, *J Membr. Sci.* ۳۶۹ (۱) (۲۰۱۱) ۱۸۲-۱۸۷, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.071>.
- Lindsay M. Corneal et al., AFM, SEM and EDS characterization of manganese oxide coated ceramic water filtration membranes, *J. Membr. Sci.* ۳۶۰ (۱) (۲۰۱۰) ۲۹۲-۳۰۲, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.026>.
- A. Zouboulis, D. Zamboulis, K. Szymanska, Hybrid membrane processes for the treatment of surface water and mitigation of membrane fouling, *Sep. Purif. Technol.* ۱۳۷ (۲۰۱۴) ۴۳-۵۲, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.023>.

- Dequan Wei et al., Effect of pre-ozonation on mitigation of ceramic UF membrane fouling caused by algal extracellular organic matters, Chem. Eng. J. ۲۹۴ (۲۰۱۶) ۱۵۷-۱۶۶, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.110>.
- Dequan Wei et al., Effect of in-situ ozonation on ceramic UF membrane fouling mitigation in algal-rich water treatment, J. Membr. Sci. ۴۹۸ (۲۰۱۶) ۱۱۶-۱۲۴, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.063>.
- Jeonghwan Kim et al., Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural waters, J. Membr. Sci. ۳۱۱ (۱) (۲۰۰۸) ۱۶۵-۱۷۲, <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.12.010>.
- A. David, Chin, Fluid Mechanics for Engineers, Pearson Higher Education, Hoboken, NJ, ۲۰۱۵, pp. ۶۱۴-۶۱۵.
- Rodney J. Allam, Improved oxygen production technologies, Energy Procedia ۱ (۱) (۲۰۰۹) ۴۶۱-۴۷۰, <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.062>.
- Wen-feng Tan et al., Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method, Soil Sci. ۱۷۳ (۴) (۲۰۰۸) ۲۷۷-۲۸۶, <http://dx.doi.org/10.1097/SS.0b013e31817d1f12>.