

غشای نانوکامپوزیت و کاربرد آن در تصفیه آب و فاضلاب

سپیده پارسا

دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

Sepide_parsa@civileng.iust.ac.ir

مجید حسین زاده

استادیار، دانشکده عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران

Hoseinzadeh_m@iust.ac.ir

چکیده

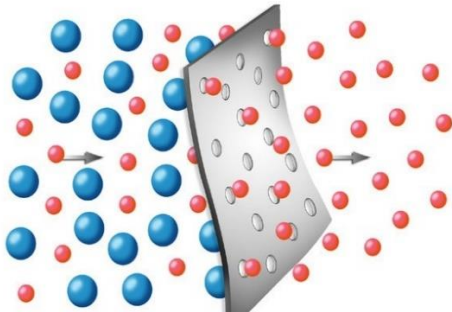
فناوری غشا حدود نیمی از کل فرایندهای جهان برای تولید آب آشامیدنی را شامل می شود و به دلیل سادگی اجرا، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی، مقرون به صرفه بودن، سادگی افزایش مقیاس و ظرفیت حذف زیاد، از روش های مؤثر تصفیه آب و فاضلاب به شمار می رود. غشاها را می توان با توجه به جنس ساختار تشکیل دهنده به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. از میان این چهار گروه، غشاهای پلیمری به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربردهای فراوانی دارند. موانعی مانند گرفتگی غشا، کاهش پایداری مکانیکی، آب گریزی و پایداری شیمیایی پایین مانع از کاربرد غشای پلیمری در مقیاس بزرگ شده است. فناوری نانو انقلاب بزرگی را در صنعت تصفیه آب و فاضلاب به وجود آورده است. افزودن افزودنی هایی در مقیاس نانو در ماتریس پلیمر منجر به تشکیل غشای نانوکامپوزیت پلیمری می شود و ویژگی های منحصر به فردی به آن ها می بخشد. غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری به دلیل انعطاف پذیری فوق العاده، نیاز کمتر به فضای نصب، پایداری مکانیکی و شیمیایی، نفوذ پذیری، انتخاب پذیری نسبت به گونه های شیمیایی به یک انتخاب ایده آل برای تصفیه آب و فاضلاب تبدیل شده اند. همچنین یک فناوری سازگار با محیط زیست، کم هزینه و کم مصرف است و علاوه بر این، می توان به طور قابل ملاحظه ای با سایر فرایندها ترکیب کرد. در این پژوهش، پیشرفت های اخیر در زمینه استفاده از کامپوزیت های پلیمری در فرایند تصفیه آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: غشای نانوکامپوزیت، غشای پلیمری، تصفیه آب، نانو مواد

۱- مقدمه

ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربردهای فراوانی دارند (Zahid, Rashid et al. 2018). غشاهای معدنی از فلزات یا سرامیک ساخته شده اند که دارای قدرت مکانیکی، گرمایی و ساختاری زیادی هستند. اگرچه گزینش پذیری بسیار زیادی دارند، اما نفوذپذیری محدود آن ها، از جاذبه این غشاها برای کاربردهای متنوع کاسته است. از سوی دیگر، غشاهای پلیمری با توجه به انعطاف پذیری بیشتر، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش پذیری نفوذ، انتقال انتخابی انواع مواد شیمیایی، مواد ارزان قیمت برای تولید آن و اندازه حفره لازم برای فرایندهای تصفیه مختلف، از اصلی ترین روش های تصفیه بوده و کاربرد آن ها در فرایندهای تحت فشار مانند اولترا فیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، حذف آلاینده های دارویی و تصفیه فاضلاب گسترش می یابد (Bassyouni, Abdel-Aziz et al. 2019). انواع مختلف پلیمرهای طبیعی و مصنوعی در طراحی غشاها برای تصفیه فاضلاب استفاده می شود. از جمله این پلیمرها عبارتند از پلی وینیل الکل (PVA)، پلی آمید (PA)، استات سلولز (CA)، پلی استایرن (PS)، پلی اتر سولفون (PES)، پلی وینیلیدن فلوراید (PVF) و کیتوزان (CS). مواعی مانند گرفتگی غشا، کاهش پایداری مکانیکی، قابلیت کم حذف آلاینده ها، آبگریزی و پایداری شیمیایی پایین تحت تغییرات pH مانع از کاربرد غشای پلیمری در در مقیاس بزرگ شده است. فناوری نانو انقلاب بزرگی را در صنعت تصفیه فاضلاب به وجود آورده است. افزودن افزودنی هایی در مقیاس نانو (نانوذرات، نانوالیاف، نانو پلاکت ها) در ماتریس پلیمر منجر به تشکیل غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری می شود و ویژگی های منحصر به فردی به آن ها می بخشد. غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری به دلیل انعطاف

آب یکی از ضروری ترین عناصر حیات روی زمین است و اگرچه بیش از ۷۰٪ سطح کره زمین با آب پوشیده شده، اما کمتر از ۳٪ آن آب شیرین است. از این مقدار تنها ۱٪ این آب در دسترس است. بر اساس گزارش شورای جهانی آب (WHO)، تا سال ۲۰۳۰، جمعیتی برابر ۳/۹ میلیارد نفر در مناطق کم آب خواهند بود. به منظور غلبه بر مشکل کمبود آب و تقاضای آب آشامیدنی تمیز، به توسعه منابع آب جدید و حفاظت از منابع موجود با استفاده از روش های مناسب تصفیه نیاز است (Zahid, Rashid et al. 2018). فناوری غشا حدود نیمی از کل فرایندهای جهان برای تولید آب آشامیدنی تمیز را شامل می شود و به دلیل سادگی اجرا، عدم افزودن مواد شیمیایی، مقرون به صرفه بودن، نداشتن تغییر فاز، بهره وری زیاد، سادگی افزایش مقیاس و ظرفیت حذف زیاد از روش های مؤثر تصفیه آب به شمار می رود. با توجه به ویژگی های ذکر شده، فناوری غشا نقش مهمی در تصفیه شوری و فاضلاب، نمک زدایی آب دریا و استفاده مجدد از آن برای مصرف و تصفیه پساب و ... دارد (otitoju, Ahmadipour et al. 2020). غشا لایه نازکی است که می تواند اجزای سیال را به طور گزینشی جدا کند. به عبارت دیگر، غشا فاز سومی است که انتقال جرم بین فازها را کنترل میکند. بنابراین، دو وظیفه مهم گزینش پذیری و نفوذپذیری بر عهده غشاست. در فرایندهایی که غشا استفاده می شود، اجزایی که از لحاظ ابعاد، قابلیت عبور از غشا را دارند، با نیروهای محرکه ای چون اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی از غشا عبور می کنند (barzegari, morshednian et al. 2018). غشاها را میتوان با توجه به جنس ساختار تشکیل دهنده آن ها به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. از میان این چهار گروه، غشاهای پلیمری به دلیل وجود



شکل (۱). جداسازی توسط غشا

پذیری فوق العاده، نیاز کمتر به فضای نصب، پایداری مکانیکی و شیمیایی، نفوذ پذیری، انتخاب پذیری نسبت به گونه های شیمیایی و قابلیت حذف زیاد، به یک انتخاب ایده آل برای تصفیه فاضلاب تبدیل شده اند. این فناوری یک فناوری سازگار با محیط زیست، کم هزینه و کم مصرف است و علاوه بر این، می توان به طور قابل ملاحظه ای با سایر فرایندها ترکیب کرد. به عنوان مثال، ترکیب نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در زمینه پلیمری باعث افزایش پایداری مکانیکی و حرارتی، دفع نمک، شار زیاد و بهبود خواص ضد رسوب در غشا میشود (Nasir, Masood et al. 2019).

۲-۱- تقسیم بندی غشا

۲- غشا

۲-۱-۱- تقسیم بندی غشا بر اساس تقارن ساختاری

الف - غشای متقارن: در این غشاها اندازه حفره ها در تمام طول غشا از یک طرف به طرف دیگر یکسان است و از هر دو طرف آن به یک شکل می توان استفاده کرد.

ب - غشای غیر متقارن: در این غشاها اندازه حفره ها از یک طرف غشا به طرف دیگر تغییر می کند که خود به دو حالت هستند:

ب ۱. غشاهای ناهمسانگرد: که از یک طرف غشا به طرف دیگر اندازه حفره ها تغییر می کند.

ب ۲. غشاهای پوسته دار دولایه ای: که یک لایه نازک روی غشا قرار گرفته و انتقال جرم را این لایه کنترل می کند و لایه زیرین که ضخیم تر است در نقش یک نگه دارنده است و اندازه حفره ها در این دو لایه متفاوت می باشد (Vilgis, Heinrich et al. 2009).

غشا لایه نازکی است که می تواند اجزای سیال را به طور گزینشی جدا کند. به عبارت دیگر، غشا فاز سومی است که انتقال جرم بین فازها را کنترل می کند. بنابراین دو وظیفه مهم گزینش پذیری و نفوذپذیری بر عهده غشاست. در فرایندهایی که غشا استفاده می شود، اجزایی که از لحاظ ابعاد قابلیت عبور از غشا را دارند، با نیروهای محرکه ای چون اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی از غشا عبور می کنند (شکل ۱). خواص غشاها را می توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی نمود. خواص فیزیکی غشا شامل اندازه حفرات، تعداد حفرات، شکل حفرات، ضخامت و تخلخل غشا می باشد. خواص شیمیایی غشا نیز شامل هدایت الکتریکی، قابلیت جذب، واکنش پذیری و آبدوستی آن ها است (barzegari, morshedian et al. 2018).

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

غشاها بر اساس شکل هندسی به صورت زیر تقسیم بندی می شوند:

۱. صفحه ای (Flat Sheet)

۲. مارپیچی (Spiral Wound)

۳. الیاف میان تهی (Hollow Fiber)

۴. لوله ای (Tubular)

الیاف میان تهی کوچکترین غشا موجود است که قطر خارجی آن از ۸۰ تا ۵۰۰ میکرومتر متغیر می باشد. این نوع غشا در سیستم اسمز معکوس کاربرد دارد. الیاف میان تهی با قطر بزرگتر در MF و UF استفاده می شوند. معمولاً غشاهای RO و NF که برای تصفیه آب بکار می رود به شکل مارپیچی یا الیاف میان تهی هستند. غشاهای مارپیچی را میتوان بر حسب نیاز، در دماها و فشارهای بالا مورد استفاده قرار داد. غشاهای لوله ای در غلظت های بالایی از جامد مورد استفاده قرار میگیرند (Vilgis, Heinrich et al. 2009).

۲-۱-۳ تقسیم بندی غشا بر اساس مکانیسم حاکم بر جداسازی

فرآیندهای غشایی بر اساس اندازه کوچکترین ذره که تحت تأثیر نیروی فشاری از غشا عبور میکند به نام های زیر تقسیم بندی می شوند:

۱. میکرو فیلتراسیون (MF): غشاهایی متخلخل با اندازه منافذ ۰/۱ تا ۱ میکرومتر هستند که برای جداسازی باکتری ها، ماکرومولکول ها و کلوئیدها به کار می روند.

۲. اولترا فیلتراسیون (UF): غشاهایی ریزمنفذ دارای اندازه منافذ در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند که برای جداسازی پروتئین ها، ویروس ها و ماکرومولکول ها استفاده می شوند. ۳. نانو فیلتراسیون (NF): یک ساختار غشایی متراکم با منافذ کوچک در مقایسه با UF و MF که دارای اندازه منافذ در محدوده ۰/۵ تا ۵ نانومتر است و برای جداسازی رنگینه و شکر و همچنین نرم کردن آب مورد استفاده قرار می گیرد. ۴. اسمز معکوس (RO): غشای اسمز معکوس در مقایسه با نانو فیلتراسیون غشای متراکم تری است. یک فرآیند فیلتراسیون با فشار بالا با محدوده منافذ کمتر از ۱ نانومتر است، بنابراین تقریباً تمام یون های یک ظرفیتی و ناخالصی ها را جدا می کند.

این چهار نوع غشاهای صاف سازی از نظر تجاری قابل دسترس بوده و در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد بسیاری دارند. RO و NF در تصفیه آب بسیار کاربرد دارند، ولی دو نوع MF و UF بیشتر در عملیات پیش تصفیه برای فناوری های نمک زدایی مثل RO و NF مورد استفاده قرار می گیرند (Kochkodan, Johnson et al. 2014).

۲-۱-۴ تقسیم بندی غشا بر اساس جنس

غشاها بر اساس جنس به دو صورت عمده غشاهای طبیعی (بیولوژیکی) و غشاهای سنتزی طبقه بندی میشوند. غشاهای سنتزی نیز شامل غشاهای پلیمری، سرامیکی، فلزی می باشند.

۲-۱-۴-۱- غشاهای پلیمری

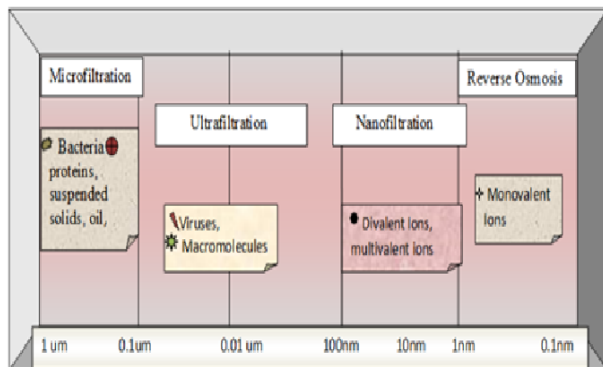
یا پلی وینیل پیرولیدون در محلول غشاکه می توانند باعث تشکیل منافذ در غشاهای پلیمری شوند و خواص نفوذ آن ها را افزایش دهند (Ravishankar, Roddick et al. 201). پلی وینیلیدن فلوئورید (PVDF) یکی دیگر از غشاهای پلیمری است که در ساخت غشای اولترا فیلتراسیون و میکرو فیلتراسیون و در بیوراکتورهای غشایی به دلیل پایداری حرارتی، مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا مورد استفاده قرار می گیرد. به دلیل ماهیت آب گریز این نوع غشا، آن ها مستعد رسوب هستند که استفاده از آن ها در فرآیند تصفیه و کاربردهای آن در تصفیه فاضلاب و صنایع دارویی را محدود می کند و همچنین طول عمر آن ها را کوتاه می کند. با تغییر سطح غشای پلی وینیلیدن فلوئورید از طریق پوشاندن لایه آب دوست با استفاده از نانوذرات مختلف روی سطح آن از طریق اتصال عرضی یا جذب فیزیکی، رسوب گذاری آن کاهش می یابد (Kang and Cao 2014). غشاهای سلولز استات (CA) به دلیل حلالیت زیاد در دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در بسیاری از کاربردهای جداسازی گاز مورد استفاده تجاری قرار گرفته اند. سلولز تری استات به دلیل خواص خوب نمک زدایی، سختی مناسب، سازگاری زیستی بالا و مقرون به صرفه بودن، از مواد غشای پلیمری محبوب برای تهیه غشاهای اولترافیلتراسیون می باشد. غشاهای CTA همچنین دارای ویژگی آب دوستی هستند. بنابراین نقش مهمی در کاهش رسوب بازی میکنند (Yu, Wu et al. 2016).

۲-۱-۴-۲- غشاهای سرامیکی

این غشاها که شامل اکسیدهای آلومینیوم، تیتانیوم و سیلیوم می باشند، دارای مزایایی مانند مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالا، طول عمر زیاد، مقاومت خوردگی و باکتریایی

غشاهای پلیمری به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربرد های فراوانی دارند. از سوی دیگر با توجه به انعطاف پذیری بیشتر، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش پذیری مناسب، انتقال انتخابی انواع مواد شیمیایی، مواد ارزان قیمت برای ساخت و اندازه منافذ لازم برای فرایندهای مختلف فیلتراسیون، از اصلی ترین روش های تصفیه بوده و کاربرد آن ها در فرایندهای تحت فشار مانند اولترا فیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و تصفیه فاضلاب گسترش می یابد (Bassyouni, Abdel-Aziz et al. 2019). غشای پلی اتر سولفون (PES) به دلیل پایداری حرارتی و مکانیکی مناسبی که دارد، به طور گسترده ای در فرایندهای مختلف جداسازی مورد استفاده قرار می گیرد. این نوع غشا با روش وارونگی فاز تهیه می شود. غشاهای پلی اتر سولفون به این دلیل که خاصیت آبگریز دارند، در کنار خواص مفید ذکر شده مستعد رسوب غشا هستند (R, Arthanareeswaran et al. 2015). غشای پلی سولفون (PSF) به دلیل پایداری حرارتی، مقاومت در برابر pH و استحکام مکانیکی یکی از رایج ترین پلیمرهایی است که برای ساخت غشا استفاده می شود. غشاهای اولترا فیلتراسیون ساخته شده با پلی سولفون در طیف وسیعی از کاربردها مانند همدیالیز و تصفیه آب مورد استفاده قرار می گیرد. رسوب غشا، که به دلیل ویژگی آبگریز غشای پلی سولفون ایجاد می شود، عملکرد غشا و طول عمر آن را بطور چشمگیری کاهش می دهد. بنابراین مانع اصلی آن در جهت کاربردهای غشایی می شود. به همین دلیل تلاش های زیادی در جهت بهبود آب دوستی غشایی و ویژگی های فیلتراسیون از طریق اصلاحات آن انجام شده است؛ مانند افزودن پلی اتیلن گلیکول آب دوست

نمک‌های محلول در آب از روش‌های نانوفیلتراسیون (با قابلیت جداسازی ذرات با سایز $0.1\mu\text{m}$ - $0.001\mu\text{m}$) و اسمز معکوس با قابلیت جداسازی ذرات با سایز کوچکتر از $0.001\mu\text{m}$ استفاده می‌گردد. در جداسازی توسط غشاهای نیمه تراوا از اصل نفوذ از غشا استفاده می‌گردد و فشار مورد استفاده در روش‌های نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس بیشتر از فشار مورد نیاز در روش میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون است (شکل ۲) (Gui, Liu et al. 2021).



شکل (۲). انواع فرایندهای غشایی

۲-۲-۱- میکروفیلتراسیون

میکروفیلتراسیون قدیمی‌ترین غشا از چهار غشا تحت فشار می‌باشد. میکروفیلتراسیون فرایندی است که در آن اندازه حفرات بین 0.1 - 10 میکرون بوده و میکروارگانیزم‌ها، مواد جامد محلول، رنگ و ویروس نمی‌توانند از آن عبور کنند. میکروفیلتراسیون به عنوان یک دیواره متخلخل برای کاهش کدورت و برای جداسازی ذرات جامد و سوپانسیون‌ها و موادی با سایز کلئیدی می‌باشد که از مکانیسم غربالی برای باقی ماندن ذرات بزرگتر از اندازه قطر حفرات استفاده می‌کند. در این غشا دبی جریان خروجی بسیار بالا است.

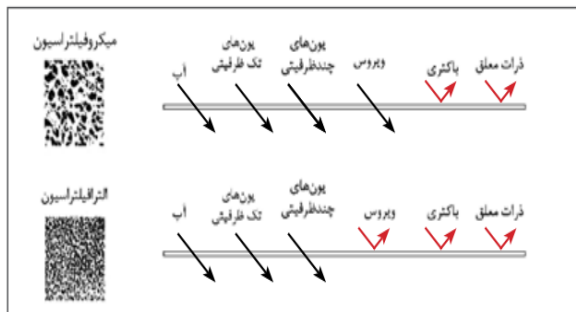
بالا، امکان احیاء، امکان تمیز کردن و کنترل مطلوب اندازه حفرات هستند. به طور کلی اکسیدهای فلزی برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی مواد مناسبی می‌باشند. فیلتراسیون به کمک سرامیک، یک فرآیند با انتخاب پذیری بالاست که بدون تبدیلات فازی است. ولی در کنار این مزایا، معایبی مانند هزینه ساخت بالا و مشکل بودن انجام اصلاحات بعدی بر روی غشا نیز وجود دارد (wang, Liu et al. 2016).

۲-۴-۱-۳- غشاهای فلزی

این غشاها که در حال حاضر بیشتر در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند معمولاً از جنس فولاد ضدزنگ، سیلیس، آلومینیوم، نقره، نیکل و برخی از آلیاژها هستند. ویژگی برجسته‌ای که در رابطه با این غشاها مطرح است، مقاومت آن‌ها در برابر خوردگی است. در تصفیه آب آشامیدنی و حذف مواد آلی طبیعی به روش لخته‌سازی و میکروفیلتراسیون نیز از غشاهای فلزی همراه با هوادهی یا تزریق گاز اوزون به عنوان یک روش جدید برای حذف آلودگی‌های آب باران استفاده شده و ثابت شده است که غشای فلزی برای کاهش میکروب‌ها و ذرات آلوده‌کننده از آب باران کافی است (Denny Jr. and Cohen 2015).

۲-۲-۲- فرآیندهای غشایی

روش‌های فیلتراسیون غشایی را می‌توان به دو دسته کلی غشاهای تراوا (میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون) و غشاهای نیمه تراوا (نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس) تقسیم نمود. زمانی که هدف جداسازی ذرات بزرگتر است از روش‌های میکروفیلتراسیون (با قابلیت جداسازی ذرات با سایز $0.1\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$) و اولترافیلتراسیون (با قابلیت جداسازی ذرات با سایز $0.001\mu\text{m}$ - $0.1\mu\text{m}$) استفاده می‌شود. برای جداسازی



شکل (۳). فرایندهای غشایی میکرو فیلتراسیون و اولترافیلتراسیون

محدوده فشار مورد استفاده در این نوع فرآیند ناچیز بوده و بین ۰/۱ تا ۵ بار میباشد؛ به همین دلیل نمی تواند از عبور نمک ها جلوگیری کند. با کاربرد غشا میکرو فیلتراسیون مصرف مواد شیمیایی مورد استفاده در تصفیه آب بخصوص کلر بطور چشم گیری کاهش می یابد. غشاهای میکرو فیلتراسیون از مواد مختلفی مانند سلولز استات ساخته می شوند (Urosevic and Trivunac 2020).

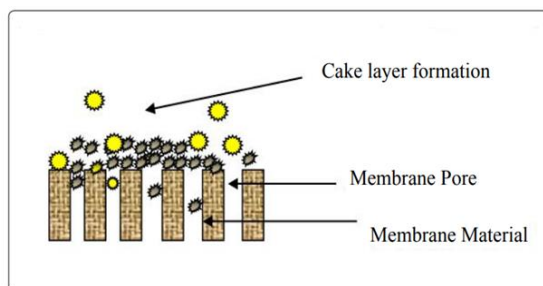
۲-۲-۲ اولترافیلتراسیون

در فرآیند اولترافیلتراسیون از غشاهایی با اندازه حفره های کوچکتر از ۰/۱ میکرون استفاده می کنند. این نوع غشاها به منظور جداسازی کلوئیدها، باکتری ها، ویروس ها و بیومولکول ها استفاده می شوند. در اولترافیلتراسیون، روزه های غشا بزرگتر از روزه غشاهای اسمز معکوس بوده و فشارهای پایین (کمتر از ۲۰ بار) نیاز است. اولترافیلتراسیون تا حدی بستگی به عواملی چون بار و اندازه ذره دارد. این غشا نمک های محلول را نمی تواند حذف کند. چون غشا اولترافیلتراسیون منافذ کوچکتری در مقایسه با غشا میکرو فیلتراسیون دارد. لذا فشار بهره برداری و گرفتگی در آن بیشتر از غشا میکرو فیلتراسیون می باشد (شکل ۳). اولترافیلتراسیون جهت زلال سازی آب هایی با کدورت بالا و غلظت اندک مواد آلی و به منظور حذف جامدات معلق، ویروس و رنگ استفاده میشود. لذا نمیتواند لایه قابل اعتمادی برای جلوگیری از عبور ویروس ها و مواد آلی محسوب گردد و لازم است که پس از این غشا حتما از فرآیند گندزدایی مناسب استفاده شود (Urosevic and Trivunac 2020).

۲-۲-۳ نانوفیلتراسیون

غشاهای نانوفیلتراسیون از پیشرفت های اخیر فناوری غشایی به شمار می روند. امروزه از نانوفیلتراسیون در مراحل مختلف فرآیند تصفیه آب از قبیل کاهش سختی و مقدار نمک های آب، رنگ زدایی و حذف آلاینده های میکروبی و شیمیایی استفاده می شود. در فرآیندهای صنعتی نیز از نانوفیلتراسیون به منظور حذف مواد خاصی از قبیل مواد رنگی از آب استفاده میگردد. نانوفیلتراسیون نسبت به اسمز معکوس و اولترا فیلتراسیون برتری دارد، چرا که در اولترا فیلتراسیون مقدار آلاینده های مصرفی نسبت به حد مجاز بالاتر بوده و در اسمز معکوس میزان خلوص آب حاصله بیشتر از حد محصول است که پیامد آن افزایش قیمت این روش است. غشاهای نانو فیلتر ظرفیت متوسطی برای حذف نمک های تک ظرفیتی دارند. همچنین قابلیت حذف موثر نمک ها، فلزات سنگین، رنگ، ویروس ها، باکتری ها و انگل ها را از آب و فاضلاب دارا میباشد. این غشاها شار عبوری حدود ۱۰ برابر نسبت به اسمز معکوس دارند و هزینه سرمایه گذاری و انرژی مصرفی آن ها از اسمز معکوس کمتر است. مطالعات نشان میدهد که

کاهش یا بد (Rezakazemi, Dashti et al. 2018). پدیده گرفتگی در غشا یکی از مهم ترین فاکتورهای محدود کننده استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی است که استفاده از این فناوری را از لحاظ عملکردی و عمر مفید تحت تاثیر قرار می دهد. به طور خلاصه، جذب مواد یا رسوب و قرار گیری مواد موجود در آب مانند ذرات جامد، مواد معلق، ماکرو مولکول ها مانند پروتئین ها و پلی ساکاریدها، نمک های معدنی و غیره بر روی سطح غشا یا درون حفرات و دیواره کانال ها گرفتگی نامیده می شود. تغییر در عملکرد جداسازی و کاهش در مقدار شار عبوری از غشا در طی فرآیند جداسازی از اثرات پدیده گرفتگی هستند. بنابراین، ساخت غشاهای مقاوم در برابر رسوب، یک استراتژی رایج برای کاهش رسوب است (Kochkodan and Hilal 2015).

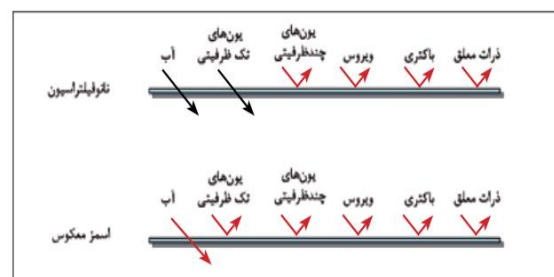


شکل (۵). گرفتگی منافذ غشا به دلیل رسوب

کاربرد نانوفیلتراسیون میزان کلر مورد نیاز جهت گندزدایی را بین ۸۵-۴۰ درصد تقلیل میدهد (Lau and Ismail 2009).

۲-۲-۴- اسمز معکوس

غشاهای اسمز معکوس در اوایل سال ۱۹۶۰ توسعه پیدا کردند. اسمز معکوس عبور تحت فشار آب از میان یک لایه غشایی می باشد که تحت این فرآیند آب از محلول حاوی املاح جدا می گردد (شکل ۴). بنابراین اسمز معکوس روش جداسازی ناخالصی ها از آب می باشد که عامل جریان در آن اعمال فشار مکانیکی است. با توجه به کاهش قابل توجه TDS در سیستم های اسمز معکوس آب خروجی معمولاً خورنده بوده و لازم است از طریق اختلاط با آب های سخت و یا اضافه نمودن املاح قلیایی به آن نسبت به تعدیل این ویژگی اقدام گردد (Samaei, Gato-Trinidad et al. 2020).



شکل (۴). فرایندهای غشایی نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس

۲-۳-۱- انواع گرفتگی غشا

با توجه به نوع مواد رسوب، رسوب غشایی می تواند در چهار گروه اصلی دسته بندی شود که عبارتند از:

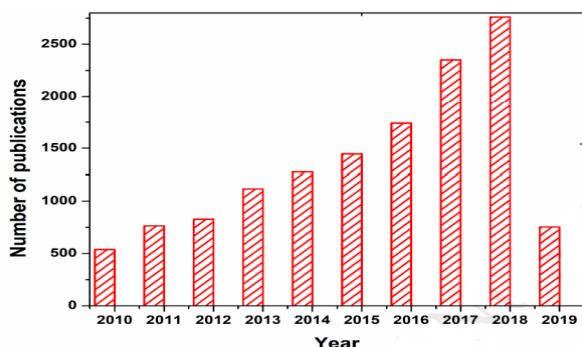
- گرفتگی ناشی از مواد معدنی (scaling fouling): این نوع گرفتگی ناشی از رسوب بلورهای نمک های معدنی مانند کلسیم فسفات، کلسیم کربنات و کلسیم سولفات بر روی

۲-۳-۳- گرفتگی غشا

یکی از مهمترین موانع در مسیر توسعه غشا بحث رسوب است. زیرا بازدهی عملکرد و عمر مفید غشا را کاهش می دهد. عبارت رسوب (فولینگ)، به انسداد منافذ غشا در مدت فیلتراسیون برمی گردد که باعث می شود شار در طول زمان

۲-۴- غشاهای نانو کامپوزیت

یکی از مهمترین مشکلات در فرآیندهای غشایی گرفتگی است که شدیداً بر عملکرد غشا تأثیر گذار است. برای غلبه بر گرفتگی، روش های مختلفی جهت تغییر ساختار و خواص سطحی غشا با هدف اصلاح غشاها و کاهش گرفتگی برای کاربردهای خاص بکار می رود. یکی از این روش ها افزایش آب دوستی سطح غشا است. کاربرد پوشش ها و مواد نانو کامپوزیتی یکی از حوزه های به سرعت در حال رشد تکنولوژی و کاربرد غشاست. کلیدواژه "غشای نانو کامپوزیتی" در ساینس دایرکت جستجو شد و مشاهده شد که افزایش چشمگیری در تعداد مقالات منتشر شده در این زمینه وجود دارد که نشان دهنده ی این موضوع است که زمان و تلاش بسیاری توسط پژوهشگران در مدت چند سال اخیر به آن اختصاص یافته است (شکل ۶). علت این توجه زیاد غشاهای نانو کامپوزیتی توسعه یافته جدید می باشد که اغلب خواص جدیدی مانند نفوذپذیری بالاتر، عملکرد ضد رسوبی و مقاومت مکانیکی، حرارتی و شیمیایی را ارائه می کنند.



شکل (۶). تعداد مقالات منتشر شده در زمینه غشای نانو کامپوزیت پلیمری

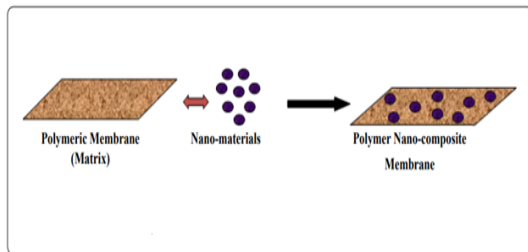
سطح غشا به دلیل اشباع آن ها در طی فرآیند فیلتراسیون است. نمک های منیزیم نیز باعث ایجاد این نوع رسوب هستند (Guo, Ngo et al. 2012).

۲) گرفتگی ناشی از مواد آلی (organic fouling): این نوع گرفتگی ناشی از مواد آلی محلول در آب مانند مواد آلی طبیعی به شکل محصولات میکروبی محلول، مواد هیومیک، پلی ساکاریدها و پروتئین ها است. مواد آلی محلول در حین تصفیه غشایی آب دریا، آب شور و آب های سطحی به عنوان یک ماده شیمیایی مهم در نظر گرفته شده است که به دلیل آب گریز بودن منجر به ایجاد رسوب برگشت ناپذیر در سطح غشا و در نتیجه کاهش جریان نفوذ میشود. این نوع گرفتگی عمدتاً در فرآیندهای غشایی تحت فشار مانند اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مشاهده میشود (Guo, Ngo et al. 2012).

۳) گرفتگی ناشی از ذرات کلوئیدی (Colloidal fouling): رسوب کلوئیدی ناشی از تجمع کلوئیدها و مواد معلق روی سطح غشا و انسداد منافذ است. ذرات کلوئیدی از مواد معدنی، هیدروکسیدهای فلزات سنگین و کلوئیدهای آلی تشکیل میشوند (Vrijenhoek, Hong et al. 2001).

۴) گرفتگی ناشی از مواد بیولوژیک (Biofouling): این نوع گرفتگی ناشی از رسوب میکروارگانیسم هایی مانند قارچ ها، باکتری ها، ویروس ها و بیوپلیمرهای خارج سلولی است (Vrijenhoek, Hong et al. 2001).

نوع رسوب غشایی و ویژگی های رسوب به عوامل مختلفی مانند غلظت اجزای اصلی، خواص غشا، شیمی آب، هیدرودینامیک و شرایطی مانند سرعت جریان متقاطع بستگی دارد. رسوب بیولوژیکی یک پدیده برگشت ناپذیر است که سطح غشا را از بین می برد و عمر عملکرد آن را کوتاه می کند (Li and Elimelech 2004).



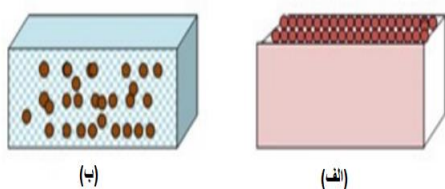
شکل (۷). ساخت غشای نانو کامپوزیت پلیمری

۲-۴-۱- اصلاح غشاهای پلیمری

روش های مختلفی برای اصلاح غشاهای پلیمری ارائه شده است، از جمله :

الف- اصلاح سطحی از راه پوشش سطحی

ب- اصلاح حجمی شامل مخلوط کردن غشا با افزودنی های آب دوست (شکل ۸)



شکل (۸). روش های اصلاح غشای پلیمری

خواص مختلف را می توان با جفت و جور کردن غشا با ترکیب مخلوط های متفاوت برای رسیدن به ساختار غشای مطلوب به دست آورد. بدین منظور، نانو مواد معدنی با عنوان نانوپرکننده با ماتریس پلیمری برای افزودن کارایی با غشا ترکیب می شوند (Khan, Khan et al. 2017). در میان این روش ها، پیوند سطحی و پوشش سطحی معمولاً برای افزایش

غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری نوعی از غشاهای پلیمری اصلاح شده هستند که نانو مواد در ماتریس آنها پراکنده شده است (شکل ۷). غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری به دو دسته غشاهای نانو کامپوزیتی فیلم نازک و غشاهای ترکیبی نانو کامپوزیت تقسیم می شوند (Yin and Deng 2015). در غشاهای ترکیبی نانو کامپوزیت، نانوذرات همراه با پلیمر پیش از قالب گیری در محلول غشا پراکنده می شوند. غشاهای نانو کامپوزیت به دست آمده در این روش به عنوان غشاهای مخلوط با نانو ذرات شناخته می شوند. در حالی که در غشای نانو کامپوزیتی فیلم نازک، نانوذرات فیلم نازکی روی سطح غشا تشکیل می دهند. امروزه نانوذرات برای افزایش آبدوستی، خواص گرمایی، الکتریکی، مکانیکی، گزینش پذیری و نفوذپذیری با غشای پلیمری ترکیب می شوند. به عنوان مثال، غشاهای پلی اتر سولفون همراه با نانو ذرات اکسید آلومینیم دارای تخلخل بیشتر، کاهش شار کم و نفوذپذیری خواهد بود. پوشاندن سطح غشای کامپوزیتی پلی اتر سولفون - پلی وینیل الکل با نانوذرات تیتانیم دی اکسید کارایی غشا را در تصفیه و حذف نمک کلرید سدیم افزایش می دهد (Yu, Liu et al. 2015).

در سال های اخیر، غشاهای نانو کامپوزیتی فیلم نازک پلیمری با توجه به پایداری گرمایی زیاد و مقاومت به تغییرات pH در فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. ترکیب نانوذرات در غشاهای فیلم نازک برای تشکیل غشای نانو کامپوزیتی موجب افزایش خواص فیزیکی شیمیایی غشا مانند پایداری مکانیکی، نفوذپذیری، گزینش پذیری، مقاومت گرمایی و آب دوستی می شود. نانوپرکننده های رایج برای این غشاها: عبارت از سیلیکا، زئولیت، تیتانیم دی اکسید، گرافن اکسید، نقره و نانولوله های کربنی است (Hou, Xing et al. 2017).

زیست محیطی نیز وجود دارد. چگونگی پراکندگی نانوذرات در پلیمر محدودیت ویژه ای دارد. در تولید غشای حاوی نانوذرات، اولویت اصلی کنترل تجمع و تعلیق آن هاست. (María Arsuaga, Sotto et al. 2013).

۲-۴-۱-۲- غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری بر پایه نقره

نقره به علت ویژگی ضدباکتری مناسب، پایداری شیمیایی بالا و سمیت سلولی کم در فناوری غشا استفاده می شود و گزینه ای مناسب برای اصلاح سطح غشاست. اثر ضدباکتری نقره به دلیل واکنش آن با گروه های حاوی گوگرد است. یون نقره با گروه گوگرد حاضر در پیوند دی سولفید موجود در پروتئین باکتری واکنش می دهد و مانع رشد باکتری می شود. افزون بر خواص مؤثر نقره، شسته شدن نقره از سطح غشا از مشکلات چالش برانگیز است، زیرا سطح غشا محل خیلی مناسبی برای گرفتگی است. پراکندگی نانوذرات نقره به طور آشکار در محیط آبی، تمایل به انبوهش دارد. بنابراین، باعث کاهش پایداری و خواص ضدباکتری آن میشود.

داس و همکاران مواد ترکیبی را با استفاده از نانوذرات نقره در سوسپانسیون گرافن اکسید سنتز کردند. مواد ترکیبی به دست آمده خاصیت ضد میکروبی زیادی را در برابر باکتری های گرم منفی نشان داد (Das, Sarma et al. 2011).

پان و همکاران غشای پلی وینیلیدن فلوئورید را با نانوذرات نقره و نانوذرات سیلیکا اصلاح کردند. نتایج نشان داد، با تغییر زمان قرارگیری در معرض نانومواد، شکل شناسی غشا و آب دوستی آن تغییر کرد و افزایش آب دوستی سطح را به همراه دارد (Pan, Yu et al. 2017).

ویژگی ضدگرفتگی و ایجاد خاصیت آب دوستی در غشا به کار می روند. اما این روش ها تنها سطح خارجی غشا را اصلاح می کند و همچنین نیاز به عملیات تکمیلی بعدی در ساخت غشاست. مخلوط کردن پرکننده های معدنی با غشاهای پلیمری باعث افزایش خواص ضدگرفتگی، آب دوستی و شار جریان آب می شود (Li, Pan et al. 2015).

۲-۴-۱-۱-۲- اصلاح غشا با نانومواد فلزی و اکسید فلزی

ترکیب مواد ضد باکتری در ماتریس غشای پلیمری برای جلوگیری از رشد میکروارگانیسم ها به طور گسترده بررسی شده است. برای تهیه غشای نانوکامپوزیتی، نانوذرات مختلف یا ترکیبی از آنها از قبیل آهن، آلومینا، گرافن اکسید، سیلیکای مزو متخلخل، گرافن اکسیدنقره، نقره، روی اکسید، مس، تیتانیم دی اکسید، زئولیت، آهن اکسید، زیرکونیم برای افزایش پایداری گرمایی و مکانیکی، شار زیاد، دفع نمک، خواص ضد گرفتگی و ضدباکتری، به کار می روند (Wu, Liu et al. 2017). نانوذرات اکسید فلزی (آلومینا، تیتانیم دی اکسید) می توانند به افزایش پایداری مکانیکی و گرمایی و همچنین شار نفوذ غشاهای پلیمری کمک کنند. ترکیب زئولیت ها باعث افزایش نفوذپذیری آب می شود. نانوذرات ضد میکروب (نانو نقره) و نانومواد نور کاتالیزگر (نانوذرات زیست فلزی، تیتانیم دی اکسید) عمدتاً برای افزایش مقاومت در برابر رسوب استفاده می شوند. نانوذرات اکسید فلزی ممکن است برخی مشکلات نیز به وجود آورند. به عنوان مثال، نانوذرات اکسید فلزی نامناسب باعث افزایش اندازه منافذ می شوند و به دلیل عدم تعادل میان نفوذپذیری و گزینش پذیری اثر منفی بر عملکرد غشا میگذارد. افزون بر این، با بارگذاری نانومواد امکان خطر

۲-۴-۱-۴-۲ غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری بر پایه تیتانیم دی اکسید

نانوماده تیتانیم دی اکسید به عنوان ماده ای برجسته در تولید غشاهای نانو کامپوزیتی پدیدار شد. این نانو مواد به علت قابلیت ضد رسوب، آب دوستی و پایداری زیاد، به طور گسترده در تولید غشا استفاده می شود و برای تخریب آلاینده های آلی در عملیات تصفیه فاضلاب به کار می رود. از معایب اصلی غشاهای پلی اتر سولفون آب گریز بودن آن هاست که به گرفتگی زیاد در هنگام فیلتر شدن منجر می شود. امروزه برای حذف یا کاهش این اثر از روش های مختلفی استفاده می شود. یکی از جدیدترین آن ها استفاده از نانوذرات تیتانیم دی اکسید در ساختار یا سطح غشا است (Hoseini, Pirzaman et al. 2017).

کیم و همکاران برای رفع مشکل گرفتگی غشاها با استفاده از نانوذرات تیتانیا غشاهای مرکب لایه نازک پلی آمیدی از نوع آروماتیک ساختند. در این غشاها، به خاطر وجود گروه های عاملی کربوکسیلی، برهم کنشی بین آن ها و نانوذرات به وجود می آید که در اثر آن نانوذرات روی سطح غشا قرار می گیرند (Kim, Jung et al. 2016).

پورجعفر و همکاران نشان دادند استفاده از نانوذرات تیتانیم دی اکسید در غشای پلی وینیل الکل-پلی اتر سولفون خواص سطحی و کارایی آن را افزایش می دهد. وجود نانوذرات خاصیت آب دوستی و نفوذپذیری غشا را بهبود می بخشد و بازگرداندن نمک از ۲۸٪ برای غشای اصلاح نشده به ۴۱٪ برای غشای حاوی نانوذرات تیتانیم دی اکسید می رسد (Pourjafar, Rahimpour et al. 2012).

۲-۴-۱-۳-۲ غشای نانو کامپوزیتی پلیمری بر پایه مس

مس خواص ضد باکتری و میکروبی فوق العاده ای از خود نشان می دهد و در مقایسه با سایر نانوذرات به علت قابلیت دسترس آسان و هزینه کم بهترین است. مس باعث بهبود خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، مدول ینگ و برشی کامپوزیت ها می شود اصلاح با نانوذرات مس روشی ساده و کم هزینه برای افزایش عملکرد ضد باکتری طولانی مدت و عملکرد ضد گرفتگی پروتئین بوده و قابلیت برای تولید غشاهای اسمز معکوس ضد باکتری و ضد گرفتگی آلی است (Ben-Sasson, Zodrow et al. 2014).

چن و همکاران غشای PES ترکیبی ساخته شده از طریق روش وارونگی فاز با استفاده از یون های مس و نانولوله های هالوژیت به عنوان نانو پرکننده ساختند که منجر به غشای نانو هیبرید با خاصیت کنترل موثر رسوب زیستی شد (Chen, Liu et al. 2012).

ژانگ و همکاران غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی ایمید را با نانوذرات مس اصلاح کردند که دارای خواص ضد باکتری و ضد گرفتگی زیاد شد. در این مطالعه، کیتوسان کربوکسیل دار شده روی سطح غشا پوشش داده شد. سپس با محلول های آبی کلرید مس و گلو تار آلدهید عمل آوری شد تا یون مس به نانوذرات مس کاهش یابد و روی لایه ثابت شود. غشای حاصل افزون بر خاصیت ضد باکتری، در مقایسه با غشای پلی ایمید دارای آب دوستی بهتر، شار آب کمتر، حذف نمک بیشتر و مقاومت به گرفتگی و پروتئین بیشتر بود (Zhang, Zhang et al. 2017).

رسانندگی کامپوزیت افزایش می یابد. همچنین کامپوزیت حاصل ماده ای هیبریدی است که با استفاده از نانوذرات نیمه رسانا دارای بیشترین مقاومت دی الکتریک است (Ambrosio, Carrillo et al. 2018).

لیانگ و همکاران غشای پلی وینیلیدن فلوئورید با سطح درونی نانوذرات روی اکسید ساختند. با توجه به آبدوستی درونی، ۱۰۰٪ بازیابی در جریان های اولیه طی فیلتر کردن چندمرحله ای مشاهده شد، در حالیکه بازیابی در غشای ساده تنها ۷۸٪ بود، در ضمن جریان آب نیز دو برابر افزایش یافت (Liang, Xiao et al. 2012).

زیرکونیم اکسید به دلیل ماهیت آب دوستی، پایداری فیزیکی، گرمایی و شیمیایی زیاد در تولید غشا به کار می رود. ذاکری تبار و همکاران غشای پلی سولفون با زیرکونیم دی اکسید و قلع دی اکسید را با روش سل-ژل تهیه کردند و در نتیجه آن جریان آب بیشتر، آب دوستی خوب، فعالیت نورکاتالیزی زیاد و بهبود رفتار ضد گرفتگی مشاهده شد (Zakeritabar, Jahanshahi and peyravi.1396).

۲-۴-۱-۶- غشای نانوکامپوزیتی برپایه نانوذرات میکروتخلخل زئولیت و مزوتخلخل سیلیکا

نانوذرات میکروتخلخل زئولیت و مزوتخلخل سیلیکا توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. آن ها با توجه به ساختار متخلخل، غشایی با تخلخل و مساحت سطح زیاد برای عبور مولکول های آب ایجاد می کنند و بدین ترتیب نفوذپذیری غشا را بهبود می دهند. نانوذرات مزو تخلخل سیلیکا در مقایسه با نانوذرات زئولیتی دارای شکل شناسی منظم کروی، توزیع نامنظم حفره، یکنواختی، ماهیت آب دوست، مساحت سطح زیاد، ثبات مکانیکی و گرمایی هستند. این خواص آن ها را به طور گسترده ای در فرایندهای جداسازی غشایی

کوارگا و همکاران، غشای پلی سولفون تیتانیم دیاکسید ترکیب شده با پالادیم و نیتروژن را با استفاده از روش وارونگی فاز برای تخریب نورکاتالیزی رنگ تهیه کردند. نتایج آنها نشان داد، این غشا دارای تخلخل و آب دوستی بیشتر، جذب نور مرئی بهتر و جذب رطوبت بیشتری است (Kuvarega, Khumalo et al. 2018).

۲-۴-۱-۵- غشای نانوکامپوزیت پلیمری برپایه روی اکسید-زیرکونیم اکسید

با توجه به خواص ضد خوردگی، ضد میکروبی و ضد قارچی نانوذرات روی اکسید، این ترکیبات در زمینه های مختلف از جمله فناوری غشا مورد استقبال قرار گرفته است. مطالعات مختلف، استفاده از ترکیب روی اکسید در ماتریس های مختلف پلیمری از جمله پلی اتر سولفون، پلی سولفون و پلی وینیلیدن فلوئورید برای ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری با افزایش قابلیت دفع، آب دوستی، تخلخل، نفوذپذیری زیاد و خواص ضد گرفتگی افزایش یافته را گزارش داده اند. غشاهای نانوکامپوزیتی روی اکسید دارای خواص بالقوه بسیار زیادی همچون جذب ضروری یون های فلزات سنگین مانند مس، نورکاتالیز، خودتمیز شوندگی، بهبود قابلیت دفع رنگ و کاهش گرفتگی هستند (Zhao, Yan et al. 2015).

اصلاح غشای پلیمری مانند غشای پلی اتر سولفون با روی اکسید و پلی وینیل پیرولیدین به عنوان عامل حفره ساز باعث ایجاد غشای نانوکامپوزیتی پلیمری شده که در مقایسه با غشای پلی اتر سولفون دارای آب دوستی، تخلخل، اندازه و چگالی حفره و شار جریان آب بیشتری است. در ضمن، خاصیت ضد گرفتگی و پایداری گرمایی غشا نیز با وجود نانوذرات بهبود می یابد. امبرسیو و همکاران غشای پلی وینیل الکل-نانوذرات روی اکسید را تولید کردند. نتایج آزمایش ها نشان داد با افزودن نانوذرات روی اکسید

سازگاری خوب با مواد پلیمری در لایه مرزی، این مواد غشاهای نانو کامپوزیتی با شار زیاد آب ایجاد می کنند که عملکرد ضد گرفتگی بهتر و خواص دفع نمک بیشتری نشان می دهند (Chan, Marand et al. 2016).

عروجی و همکاران غشاهای نانو کامپوزیت پلی اتر سولفون کربن مزو تخلخل تولید کردند که قابلیت ضدباکتری زیاد و دفع پروتئین بالایی نشان داد. همچنین شار زیاد آب، آب دوستی و افزایش فعالیت ضد باکتری در این نوع غشا مشاهده شد (Orooji, Faghih et al. 2017).

۲-۴-۱-۸- نقش گرافن اکسید در غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری

با وجود پیشرفت های شگرفی که در راستای استفاده از نانولوله های کربن به عنوان فاز تقویت کننده انجام گرفته است، مواردی همچون تمایل نانولوله ها به کلوخه شدن در حین فرایند، محدودیت دسترسی به نانولوله های کربن باکیفیت در مقادیر زیاد و همچنین قیمت زیاد آن ها، تولید نانو کامپوزیت های پلیمری پر شده با نانولوله های کربن را محدود ساخته است. از این رو، نانوذرات گرافن به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی و همچنین فراوانی ماده اصلی تشکیل دهنده آن ها (گرافیت) در طبیعت، جایگزین مناسبی برای نانولوله های کربنی به منظور تولید نانو کامپوزیت های پلیمری محسوب می شوند. از سوی دیگر، با توجه به خواص منحصر به فرد گرافن از جمله خواص الکتریکی، گرمایی، الکتروشیمیایی و سطح ویژه زیاد قابلیت استفاده از این ماده در بسیاری از کاربردها مانند حسگرها، کاتالیزورها، منابع ذخیره انرژی و انواع کامپوزیت ها افزایش چشم گیری داشته است. ساختار این ماده فاقد هرگونه نقص است، از این رو گرافن دارای خواص فیزیکی مطلوبی همچون رسانندگی

مختلف قابل استفاده می کند. به علت تراکم کم، تخلخل انعطاف پذیر، زیست سازگاری، مساحت سطح زیاد، نانوذرات مزو تخلخل سیلیکا توجه زیادی را در جلب کرده اند (Rezakazemi, Shahidi et al. 2012).

زینی الدینی و همکاران غشای متخلخل پلی اتر سولفون را با نانوذرات سیلیکا تولید کردند که باعث افزایش آب دوستی و در نتیجه افزایش شار آب و کاهش گرفتگی غشا شد (Zinadini, Zinatizadeh et al. 2016).

۲-۴-۱-۷- غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری بر پایه کربن

مواد ضد باکتری مبتنی بر کربن مانند نانولوله های کربنی، گوی های توخالی کربن، گرافن اکسید و کربن مزو تخلخل و غیره دارای خواص ساختاری و الکترونیکی منحصر به فرد هستند. نانولوله های کربنی، کربن یک بعدی بر اساس نانومواد مشتق شده از کربن هستند و به خاطر خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و جذب سطحی بسیار عالی آن ها شناخته شده اند. نانولوله های کربنی تک دیواره یا چند دیواره دارای شبکه کربن شش ضلعی هستند که به دلیل هزینه کم تولید، خلوص زیاد و سادگی تبدیل به مقیاس بزرگ صنعتی کردن برای اصلاح مواد غشا به کار می روند (De Volder, Tawfik et al. 2013).

چان و همکاران اصلاح غشای پلی آمید با نانولوله های کربنی عامل دار شده با یون دوقطبی را مطالعه کردند. غشای حاصل مقاومت بالایی در برابر گرفتگی، دفع زیاد نمک، شار آب زیاد و پایداری مکانیکی نشان داد. این نانو مواد کربنی به علت فعالیت ضدباکتری، انسجام باکتری را از طریق شکستن دیواره سلول های آن و تکثیر باکتری را به دلیل تشکیل آنیون ابر اکسیداز بین می برد. با توجه به

متفاوت مطالعه کردند. آن ها پلی پروپیلن را با نانوصفحات گرافن پوشش دادند و دریافتند که اینگونه هیبریدها سبب بهبود خواص ایستایی و دینامیکی نانو کامپوزیت می شوند (Ramezani, Sharif et al. 2015).

۲-۴-۱-۹- گرافن اکسید با فلز و اکسید فلزی

اگرچه گرافن به تنهایی در برابر قارچ ها و باکتری ها مقاومت نشان می دهد، اما برخی گزارش ها نشان میدهند، گرافن اکسید یک عامل ضدباکتری ضعیف است و در تشکیل زیست فیلم باکتری یا تکثیر آن کمک میکند. بنابراین، با عوامل دیگر مانند فلز یا اکسیدهای فلزی ترکیب می شود تا نانوکامپوزیت هایی مبتنی بر گرافن اکسید مانند گرافن اکسید-مس، گرافن اکسید-نقره و غیره با خواص ضدباکتری فوق العاده بسازد. قرارگیری اکسید فلزی روی گرافن اکسید به کاربرد آن در موارد مختلف مانند خواص مکانیکی، نوری مغناطیسی، بازسازی، گرمایی، پایداری در نانو فناوری و نانومواد منجر شده است (Liu, Zhu et al. 2011).

فاریا و همکاران غشای فیلم نازک نانو کامپوزیتی با نانوذرات گرافن اکسید-نقره را تهیه کردند. غشای حاصل خواص ضد زیست گرفتگی خوبی نشان داد (Faria, Liu et al. 2017).

جین و همکاران غشای فیلم نازکی از کامپوزیت پلی آمید با گرافن اکسید را برای اسمز مستقیم تولید کردند. غشای حاصل، افزایش مقاومت به کلر، بهبود رفتار ضدزیست گرفتگی و افزایش نفوذپذیری را نشان داد. ترکیب گرافن اکسید در لایه پلی آمید باعث تغییر در بار سطحی، آب دوستی و ضخامت لایه می شود (Jin, Wang et al. 2018).

الکتریکی و گرمایی و استحکام مکانیکی زیاد، شفافیتی در حدود ۹۸ درصد و مساحت سطح ویژه بسیار زیاد است. مشتقات گرافن به عنوان دسته جدیدی از مواد غشایی در تصفیه فاضلاب توجه زیادی را جلب کرده که مدیون پایداری شیمیایی فوق العاده، خواص فیزیکی و ساختار دو بعدی آن است (Kumar, Huang et al. 2017).

در این میان استفاده از گرافیت اکسید بیشتر مورد توجه پژوهشگران بوده است. گرافن اکسید از عامل دار کردن گرافن با گروه های حاوی اکسیژن مانند کربونیل، هیدروکسیل، کربوکسیلیک و اپوکسی حاصل می شود. گرافن اکسید به خاطر وجود گروه های عاملی اکسیژن در گوشه ها و صفحه قاعده، دارای خاصیت دو محیط دوستی است. این گروه های عاملی، آب دوستی را، به ویژه در ورقه های آن ایجاد میکنند و به دلیل پایداری شیمیایی عالی، آب دوستی قوی و مساحت سطح زیاد، به عنوان نانوپرکننده در غشاهای پلیمری برای ایجاد غشاهای نانوکامپوزیتی کاربرد زیادی دارند (Zhu, Wang et al. 2017).

گرافن اکسید با توجه به ساختار مسطح و لایه ای بسیار نازک تک اتمی، مقرون به صرفه است. این ماده دارای ویژگی های بسیار زیادی از قبیل رسانندگی الکتریکی، مساحت سطح زیاد، خواص الکترو مغناطیسی، استحکام مکانیکی و کششی خوب است. در اصلاح سطحی گرافن اکسید، وجود اکسیژن در گروه های عاملی در گوشه ها و قاعده آن موجب افزایش خواصی چون ضد گرفتگی، ضد باکتری و گزینش گری می شود، بنابر این مسیر خوبی برای تولید غشاهای جدید نانو کامپوزیتی فراهم می کند (Zhao, Lv et al. 2017).

رمضانی و همکاران اثر افزودن دو نمونه از نانوصفحات گرافن را با ضخامت ها و قطرهای

قابلیت های خاصی مانند ضد گرفتگی، ضد میکروب و آب دوستی به غشا می دهند. هر پرکننده به روش متفاوتی بر خواص غشا اثر میگذارد. Fe_3O_4 و کروم اکسید به عنوان پرکننده، ضریب جداسازی و شار را افزایش می دهند، اما تیتانیم اکسید تنها شار را افزایش می دهد. به عنوان مثال، افزایش نانوذرات روی اکسید به غشای پلیوینیلیدن فلوئورید، بازیابی جریان آب را از ۷۸ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش داد. همچنین با اصلاح غشای پلی سولفون با نانوذرات نقره، شار آب در حدود ۳۵ درصد افزایش داشت. ضمن اینکه نانوذرات نقره به عنوان ضد باکتری عالی عمل کردند. به کارگیری نانوذرات تیتانیم دی اکسید در غشای پلی وینیل الکل-پلی اتر سولفون بازگرداندن نمک را از ۲۸٪ به ۴۱٪ رساند با این همه، خطرهای اثرهای نانومواد در محیط زیست باید بررسی شوند و سنتز آنها از راه شیمی سبز برای کاهش اثرهای مخرب زیست محیطی باید به طور موازی پیگیری شود.

کیم و همکاران غشای پلیمری شبکه ای شده گرافن اکسید با قابلیت مقاومت در برابر کلر را تهیه کردند. آنها مشاهده کردند غشای حاصل کارایی زیادی در فرایند اسمز مستقیم با پایداری مکانیکی زیاد، شار آب زیاد، ضخامت کم، تخلخل بیشتر و دفع ۹۹٪ کلرید سدیم دارد (Kim, Lin et al. 2017).

۳- نتیجه گیری

در این پژوهش، پیشرفت های اخیر در زمینه استفاده از کامپوزیت های پلیمری در فرایند تصفیه آب و فاضلاب بررسی شد. غشاهای پلیمری با توجه به انعطاف پذیری بیشتر، خواص فیلم خوب تشکیل شده، مقاومت مکانیکی، پایداری شیمیایی، گزینش پذیری نفوذ، انتقال گزینشی انواع مواد شیمیایی، فراهم بودن مواد ارزان قیمت برای تولید آنها و اندازه حفره مورد نیاز برای فرایندهای تصفیه مختلف، از اصلی ترین روش های تصفیه به حساب می آید. امروزه با اصلاح غشاهای پلیمری و کمک گرفتن از مواد مختلف، مثل نانوذراتی مانند نقره و تیتانیم دی اکسید یا ترکیباتی مانند کربن غشاهای نانوکامپوزیتی تولید می شوند که



11th International Conference on Sustainable Development & Urban Construction

۴- منابع مورد استفاده

1. Ambrosio, R., A. Carrillo, M. L. Mota, K. De la Torre, R. Torrealba, M. Moreno, H. Vazquez, J. Flores and I. Vivaldo (2018). Polymeric Nanocomposites Membranes with High Permittivity Based on PVA-ZnO Nanoparticles for Potential Applications in Flexible Electronics.
2. barzegari, f., j. morshedian and m. razavi-nouri (2018). Preparation of Porous Polyolefin Films or Membranes through Stretching Method.
3. Bassyouni, M., M. H. Abdel-Aziz, M. S. Zoromba, S. M. S. Abdel-Hamid and E. Drioli (2019). A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification.
4. Ben-Sasson, M., K. R. Zodrow, Q. Genggeng, Y. Kang, E. P. Giannelis and M. Elimelech (2014). Surface functionalization of thin-film composite membranes with copper nanoparticles for antimicrobial surface properties.
5. Chan, W.-F., E. Marand and S. M. Martin (2016). Novel zwitterion functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for improved RO performance and surface anti-biofouling resistance.
6. Chen, Y., J. Liu, H. Zhang and K. Wang (2012). Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions.
7. Das, M. R., R. K. Sarma, R. Saikia, V. S. Kale, M. V. Shelke and P. Sengupta (2011). Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity.
8. De Volder, M. F., S. H. Tawfick, R. H. Baughman and A. J. Hart (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications.
9. Denny Jr., M. S. and S. M. Cohen (2015). In Situ Modification of Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes.
10. Faria, A. F., C. Liu, M. Xie, F. Perreault, L. D. Nghiem, J. Ma and M. Elimelech (2017). Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites for biofouling control.
11. Gui, W., J. Liu, X. Song, H. Zhang, J. Lin and B. Luan (2021). "A new microfiltration membrane with three-dimensional reticular architecture for Nano-pollutants removal from wastewater.
12. Guo, W., H.-H. Ngo and J. Li (2012). A mini-review on membrane fouling.
13. Hoseini, S. N., A. K. Pirzaman, M. A. Aroon and A. E. Pirbazari (2017). Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by Co-doped TiO₂ (Co/TiO₂) nanoparticles and Co/TiO₂ containing mixed matrix membranes.
14. Hou, J., G. Dong, Y. Ye and V. Chen (2014). Enzymatic degradation of bisphenol-A with immobilized laccase on TiO₂ sol–gel coated PVDF membrane.
15. Hou, S., J. Xing, X. Dong, J. Zheng and S. Li (2017). Integrated antimicrobial and antifouling ultrafiltration membrane by surface grafting PEO and N-chloramine functional groups.
16. Jin, L., Z. Wang, S. Zheng and B. Mi (2018). Polyamide-crosslinked graphene oxide membrane for forward osmosis.
17. Kang, G.-d. and Y.-m. Cao (2014). Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review.
18. Khan, A. U. H., Z. Khan and I. H. Aljundi (2017). Improved hydrophilicity and anti-fouling properties of polyamide TFN membrane comprising carbide derived carbon.
19. Kim, J. F., J. T. Jung, H. H. Wang, S. Y. Lee, T. Moore, A. Sanguineti, E. Drioli and Y. M. Lee (2016). Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods.
20. Kim, S., X. Lin, R. Ou, H. Liu, X. Zhang, G. P. Simon, C. D. Easton and H. Wang (2017). Highly crosslinked, chlorine tolerant polymer network entwined graphene oxide membrane for water desalination.
21. Kochkodan, V. and N. Hilal (2015). A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation.
22. Kochkodan, V., D. J. Johnson and N. Hilal (2014). Polymeric membranes: surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling.
23. Kumar, H. V., K. Y. Huang, S. P. Ward and D. H. Adamson (2017). Altering and investigating the surfactant properties of graphene oxide.



11th International Conference on Sustainable Development & Urban Construction

24. Kuvarega, A. T., N. Khumalo, D. Dlamini and B. B. Mamba (2018). Polysulfone/N,Pd co-doped TiO₂ composite membranes for photocatalytic dye degradation.
25. Lau, W.-J. and A. F. Ismail (2009). Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control — a review.
26. Li, Q. and M. Elimelech (2004). Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms.
27. Li, Q., S. Pan, X. Li, C. Liu, J. Li, X. Sun, J. Shen, W. Han and L. Wang (2015). Hollow mesoporous silica spheres/polyethersulfone composite ultrafiltration membrane with enhanced antifouling property.
28. Liang, S., K. Xiao, Y. Mo and X. Huang (2012). A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling.
29. Liu, X., H. Zhu and X. Yang (2011). An amperometric hydrogen peroxide chemical sensor based on graphene-Fe₃O₄ multilayer films modified ITO electrode.
30. María Arsuaga, J., A. Sotto, G. del Rosario, A. Martínez, S. Molina, S. B. Teli and J. de Abajo (2013). Influence of the type, size, and distribution of metal oxide particles on the properties of nanocomposite ultrafiltration membranes.
31. Nasir, A., F. Masood, T. Yasin and A. Hameed (2019). Progress in polymeric nanocomposite membranes for wastewater treatment: Preparation, properties and applications.
32. Orooji, Y., M. Faghih, A. Razmjou, J. Hou, P. Moazzam, N. Emami, M. Aghababae, F. Nourisfa, V. Chen and W. Jin (2017). Nanostructured mesoporous carbon polyethersulfone composite ultrafiltration membrane with significantly low protein adsorption and bacterial adhesion.
33. Otitoju, T. A., M. Ahmadipour, S. Li, N. F. Shoparwe, L. X. Jie and A. L. Owolabi (2020). Influence of nanoparticle type on the performance of nanocomposite membranes for wastewater treatment.
34. Pan, Y., Z. Yu, H. Shi, Q. Chen, G. Zeng, H. Di, X. Ren and Y. He (2017). A novel antifouling and antibacterial surface-functionalized PVDF ultrafiltration membrane via binding Ag/SiO₂ nanocomposites.
35. Pourjafar, S., A. Rahimpour and M. Jahanshahi (2012). Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO₂ nanoparticles for better performance and surface properties.
36. R, S. K., G. Arthanareeswaran, D. Paul and J. Kweon (2015). Modification methods of polyethersulfone membranes for minimizing fouling – Review.
37. Ramezani, H., M. Sharif and A. Khorram Shokoo (2015). Graphene-Based Polymer Nanocomposites.
38. Ravishankar, H., F. Roddick, D. Navaratna and V. Jegatheesan (2018). Preparation, characterisation and critical flux determination of graphene oxide blended polysulfone (PSf) membranes in an MBR system.
39. Rezakazemi, M., A. Dashti, H. Riasat, N. Hajilari and Inamuddin (2018). Fouling-resistant membranes for water reuse.
40. Rezakazemi, M., K. Shahidi and T. Mohammadi (2012). Hydrogen separation and purification using crosslinkable PDMS/zeolite A nanoparticles mixed matrix membranes.
41. Samaei, S. M., S. Gato-Trinidad and A. Altaee (2020). Performance evaluation of reverse osmosis process in the post-treatment of mining wastewaters: Case study of Costerfield mining operations, Victoria, Australia.
42. Urosevic, T. and K. Trivunac (2020). Achievements in low-pressure membrane processes microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) for wastewater and water treatment.
43. Vilgis, T. A., G. Heinrich and M. Klüppel (2009). Reinforcement of Polymer Nano-Composites: Theory, Experiments and Applications, Cambridge University Press.
44. Vrijenhoek, E., S. Hong and M. Elimelech (2001). Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes.
45. Wang, N., T. Liu, H. Shen, S. Ji, J.-R. Li and R. Zhang (2016). Ceramic tubular MOF hybrid membrane fabricated through in situ layer-by-layer self-assembly for nanofiltration.
46. Wu, Y., X. Liu, J. Cui, M. Meng, J. Dai, C. Li and Y. Yan (2017). Bioinspired synthesis of high-performance nanocomposite imprinted membrane by a polydopamine-assisted metal-organic method.



11th International Conference on Sustainable Development & Urban Construction

47. Yin, J. and B. Deng (2015). Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment.
48. Yu, Y., Q.-Y. Wu, H. Liang, L. Gu and Z. K. Xu (2016). Preparation and characterization of cellulose triacetate membranes via thermally induced phase separation.
49. Yu, Z., X. Liu, F. Zhao, X. Liang and Y. Tian (2015). Fabrication of a low-cost nano-SiO₂/PVC composite ultrafiltration membrane and its antifouling performance.
50. Zahid, M., A. Rashid, S. Akram, Z. A. Rehan and W. Razzaq (2018). A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment.
51. Zhang, A., Y. Zhang, G. Pan, J. Xu, H. Yan and Y. Liu (2017). In situ formation of copper nanoparticles in carboxylated chitosan layer: Preparation and characterization of surface modified TFC membrane with protein fouling resistance and long-lasting antibacterial properties.
52. Zhao, R., M. Lv, Y. Li, M. Sun, W. Kong, L. Wang, S. Song, C. Fan, L. Jia, S. Qiu, Y. Sun, H. Song and R. Hao (2017). Stable Nanocomposite Based on PEGylated and Silver Nanoparticles Loaded Graphene Oxide for Long-Term Antibacterial Activity.
53. Zhao, S., W. Yan, M. Shi, Z. Wang, J. Wang and S. Wang (2015). Improving permeability and antifouling performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane by incorporation of ZnO-DMF dispersion containing nano-ZnO and polyvinylpyrrolidone.
54. Zhu, J., J. Wang, J. Hou, Y. Zhang, J. Liu and B. Van der Bruggen (2017). Graphene-based antimicrobial polymeric membranes: a review.
55. Zinadini, S., A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi and V. Vatanpour (2016). Magnetic field-augmented coagulation bath during phase inversion for preparation of ZnFe₂O₄/SiO₂/PES nanofiltration membrane: A novel method for flux enhancement and fouling resistance.

Abstract

Membrane technology accounts for about half of the world's drinking water production processes and is an effective method of water and wastewater treatment due to its ease of implementation, no need to add chemicals, cost-effectiveness, simplicity of scale and high removal capacity. Membranes can be divided into four categories according to the material of the constituent structure: polymer, ceramic, metal and liquid. Among these four groups, polymer membranes have many applications due to their different chemical structures, optimal physical properties and low cost. Barriers such as membrane clogging, reduced mechanical stability, hydrophobicity and low chemical stability have prevented the use of polymer membranes on a large scale. Nanotechnology has revolutionized the water and wastewater treatment industry. Adding nanoscale additives to the polymer matrix leads to the formation of polymer nanocomposite membranes and gives them unique properties. Polymer nanocomposite membranes have become an ideal choice for water and wastewater treatment due to their excellent flexibility, less installation space, mechanical and chemical stability, permeability, selectivity to chemical species. It is also an environmentally friendly, low-cost and low-consumption technology, and in addition, can be significantly combined with other processes. In this study, recent advances in the use of polymer composites in the water and wastewater treatment process have been reviewed.

Key Words: Nanocomposite membrane, Polymer membrane, water treatment, Nanomaterials