

ملاحظات فنی در طراحی فرمولاسیون پاک کننده های غشاهای اسمز معکوس (RO)

سعید ایرانپور^{۱*}، فرحناز ایرانپور^۲

iranpour@ut.ac.ir

^{۱*} گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی، جهاد دانشگاهی دانشکده فنی دانشگاه تهران

^۲ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی، اتوبان تهران- کرج، بلوار پژوهش.

چکیده

امروزه استفاده از تکنولوژی اسمز معکوس (Reverse Osmosis) به عنوان یکی از روشهای مهم جهت خالص سازی آب به کار می رود. یکی از معضلات عمده در استفاده از غشاهای اسمز معکوس گرفتگی و آلودگی غشاء بر اثر تجمع مواد است. در این مقاله پس از معرفی انواع غشاهای متداول در فرآیند اسمز معکوس (RO) با بیان عوامل ایجاد کننده آلودگی ها و روشهای جلوگیری و حذف آلودگی های حاصل پرداخته میشود. در مبحث نهایی ضمن بررسی عوامل موثر در طراحی فرمولاسیون پاک کننده های غشاهای اسمز معکوس نکاتی جهت ساخت یک پاک کننده مناسب جهت غشاهای اسمز معکوس بیان میشود. و در پایان به بحث و بررسی میپردازیم.

کلمات کلیدی

اسمز معکوس، غشاء، پاک کننده، RO.

۱- مقدمه

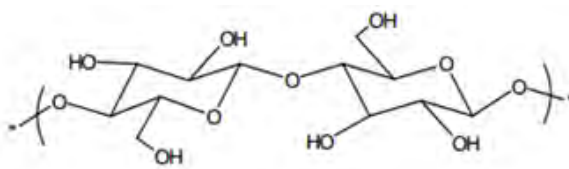
اسمز معکوس (RO) یک روش جداسازی مبتنی بر استفاده فشار بالا جهت جداسازی آب است که در آن از فشار برای معکوس نمودن جریان اسمزی آب از درون غشاء نیمه تراوا استفاده میشود. با توجه به سهولت نسبی این روش نسبت به روشهای دیگر و همچنین توسعه ساخت غشاء های پیشرفته استفاده از اسمز معکوس یکی از بهترین روشهای نمکزدایی آب دریاست و عمدتاً جهت نمکزدایی آب دریا از این روش استفاده میشود. غشاءهای RO و سایر سیستمهای غشایی نیاز به پاکسازی دوره ای و سرویس دارند. جهت عملکرد بهینه غشاء ها مواد شیمیایی خاص براساس نوع و علت آلودگی مورد نیاز است. [۱-۲]

۲- غشاءهای اسمز معکوس

اولین غشاء اسمزی در سال ۱۸۶۷ توسط موریز تراپه (Moritz Traube) به ثبت رسید. او پس از رسوب دادن لایه نازکی از فرو سیانید مس آنرا جهت بررسی به عنوان غشاء اسمزی مورد مطالعه قرار داد. در سال ۱۹۶۳ لوب (Loeb) و سوربجان (Sourijan) غشاء های استات سلولز را به عنوان غشاء اسمز پیشنهاد دادند که اساس غشاء های صنعتی گردید. امروزه غشاءهای استات سلولز و غشاءهای کامپوزیتی لایه نازک به عنوان غشاء های پلیمری در فرآیند اسمز معکوس مورد استفاده قرار میگیرند. [۳]

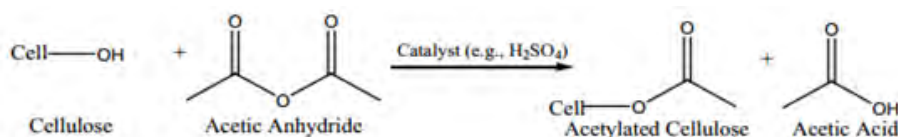
۱-۲- غشاءهای سلولزی

استات سلولز به عنوان اولین غشاء RO مورد استفاده قرار گرفت. غشاءهای استات سلولز از سلولز استیل شده حاصل از واکنش سلولز با انیدرید استیک تهیه میشوند. شکل ۱- ساختار شیمیایی پلیمر طبیعی سلولز را نشان میدهد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی واحدهای تکرار شونده سلولز

سلولز که پلیمری طبیعی است و در گیاه پنبه وجود دارد دارای ساختار خطی و میله مانند است که در صورت استیل شدن به غشاءهای با قدرت مکانیکی بالا تبدیل میشود. شکل ۲- واکنش استیلاسیون سلولز و تشکیل استات سلولز را نشان می دهد.



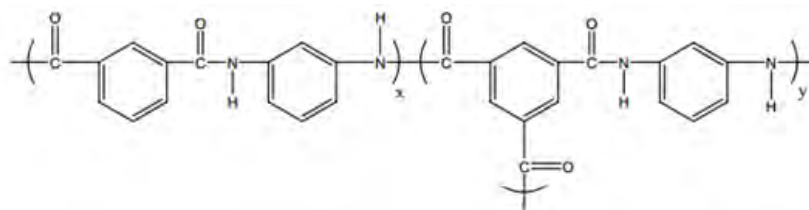
شکل ۲- استیلاسیون سلولز

درجه استیلاسیون نشان می دهد که چند گروه آویزان -OH در ساختار سلولز در شکل ۲- توسط گروههای استیل CH_3COO جایگزین شده است. درجه استیلاسیون میتواند بین صفر تا ۳ باشد که عدد صفر نشان دهنده عدم واکنش

سلولز و عدد ۳ نشان دهنده تکمیل واکنش استیلاسیون است. درجه استیلاسیون تاثیر زیادی در خواص نهایی غشاء دارد. درجه بالای استیلاسیون گزینش بالای نمک اما قابلیت تراوایی کم را میدهد. درجه پائین استیلاسیون درجه پائین تری از پس دادن اما تراوش بالاتر را می دهد. درجه استیلاسیون غشاءهای استات سلولز حدود ۲/۷ است تا تعادل نسبی بین پس دادن نمک و تراوش ایجاد شود. برخی از غشاء ها ترکیبی از استات سلولز و تری استات سلولز است تا پایداری مکانیکی و مقاومت در برابر هیدرولیز افزایش یابد و خصلت نفوذ کاهش پیدا کند. امروزه غشاءهای استات سلولز سهم مهمی در فروش غشاءهای اسمز معکوس دارند. این نوع غشاء ها نسبتا ساده تهیه میشوند و خواص مکانیکی مناسب دارند و همچنین دارای مقاومت نسبی در برابر گاز کلر هستند. غشاء های استات سلولز میتوانند تا ۵ ppm کلر آزاد را تحمل کنند که این میزان بالاتر از تحمل سایر غشاء ها همچون غشاء های پلی آمید آروماتیک است. غشاء های استات سلولز به مرور زمان هیدرولیز میشوند و انتخاب پذیری آنها کاهش پیدا میکند. همچنین اینوع غشاء ها به تغییرات pH بسیار حساس هستند و تنها در pH ۴ تا ۶ پایداری دارند. دفع نمک در غشاءهای استات سلولز با افزایش دما کاهش پیدا میکند بر این اساس آب ورودی نباید دمایی بیش از ۳۵°C داشته باشد. [۳-۴]

۲-۲- غشاءهای کامپوزیتی لایه نازک

غشاء های استات سلولز انتخاب اصلی برای غشاء های اسمز معکوس بوده اند تا اینکه در سال ۱۹۷۲ غشاء های کامپوزیتی لایه نازک معرفی شدند. پلی آمیدهای آروماتیک از لحاظ تراوش و دفع نسبت به غشاءهای استات سلولز پیشی گرفتند. شکل ۳ ساختار شیمیایی یک نوع غشاء پلی آمید تجاری را نشان میدهد. [۴]



شکل ۳- ساختار شیمیایی غشاء پلی آمید تجاری مورد استفاده در غشاء کامپوزیتی لایه نازک

۳- انواع آلودگی در غشاءهای RO

در طی یک دوره عملیاتی و در شرایط عادی، اجزا غشاءهای RO دچار رسوب گرفتگی ناشی از مواد سوسپانسیون و ی با کم محلول حاصل از آب تزریقی می شوند. مثالهای مشترک رسوبها عبارتند از: رسوب کربنات کلسیم، رسوب سولفات کلسیم، باریوم، استرانسیوم، اکسیدهای فلزی (آهن، منگنز، مس، نیکل، آلومینیوم و...) رسوبات پلیمری سیلیکا، تجمع ترکیبات معدنی کلوئیدی، مواد آلی طبیعی، مواد آلی افزودنی به آب (مانند ضد رسوب، مواد پخش کننده، پلی الکترولیت کاتیونی)، ترکیبات بیولوژیکی (قارچ، کپک و...). [۵]

۴- روشهای جلوگیری و حذف آلودگی در غشاءهای RO

جهت جلوگیری و یا حذف آلودگیهای موجود در سطح غشاء ابتدا باید نوع آلودگی را تشخیص دهیم. بطور کلی منشا آلودگی غشاءهای اسمز معکوس را میتوان به چهار دسته کلی رسوبات کربنات کلسیم، رسوبات حاصل از تشکیل بیوفیلم، رسوبات آهن و رسوبات ناشی از مواد آلی تقسیم بندی نمود. امروزه جهت جلوگیری از تشکیل رسوب و حذف آلودگی های روی غشاء از روشهای مختلفی نظیر ایجاد ضربان یا پالس، ایجاد پالس حباب، امواج التراسونیک و مواد شیمیایی استفاده میشود. در این مقاله به روش حذف رسوب با استفاده از محلولهای شیمیایی میپردازیم. [۵-۸]

۴-۱- استفاده از محلولهای شیمیایی

یکی از متداولترین روشهای حذف آلودگی از سطح غشاء استفاده از محلولهای شیمیایی است. امروزه تحقیقات گسترده ای بر روی ارائه فرمولاسیونهای پیشرفته و با عملکرد بالا صورت میگیرد. یکی از مهمترین نکات جهت استفاده از محلولهای شیمیایی شناخت نوع رسوب تشکیل شده بر روی غشاء است. جدول ۱ راه حل برطرف کردن انواع رسوبات غشاء را با استفاده از روشهای شیمیایی نشان میدهد. همچنین جدول ۲ مواد شیمیایی مورد استفاده در فرمولاسیون پایه ترکیبات پاک کننده غشاء را بر اساس نوع آلودگی نشان میدهد. [۹]

جدول- ۱ روشهای شیمیایی برطرف کردن رسوب از سطح غشاء بر اساس نوع رسوب

ردیف	نوع رسوب	علت ایجاد رسوب	راه حل
۱	رسوبات کربنات کلسیم	عمدتا در آب سخت ایجاد میشود	استفاده از مواد ضد رسوب
۲	تشکیل بیوفیلم	رشد میکرو ارگانیسم بر روی غشاء	استفاده از ترکیبات ضد عفونی کننده
۳	رسوبات آهن	تجمع رسوبات حاوی آهن	استفاده از ترکیبات شیمیایی حذف کننده آهن
۴	رسوبات مواد آلی	تجمع ترکیبات آلی و روغنها	ترکیبات شیمیایی کمکی پاک کننده

جدول- ۲ مواد شیمیایی مورد استفاده در چرخه پاک کردن غشاء

ردیف	مواد شیمیایی	هدف
۱	مخلوط اسیدی در $pH=1.8$ دمای $49^{\circ}C$	پاک کردن نمکهای معدنی محلول (کاربرد pH پائین)
۲	سورفکتانتهای فرموله شده قلیایی در $pH=10.8$ دمای $49^{\circ}C$	پاک کردن پروتئین ها، لیپیدها (در برخی موارد نیاز به دو مرتبه شستشو)
۳	آنزیم، محیط قلیایی در $pH=9$ دمای $49^{\circ}C$	تفکیک مواد پروتئین دار و رسوبات پلیمری
۴	کلر، محیط قلیایی در $pH=10.8$ دمای $49^{\circ}C$ (جایگزین پر استیک اسید)	احیاء مواد آلی، از بین بردن میکرو ارگانیسمها
۵	نگهدارنده در $pH=3.5$ دمای متعارفی	پایداری، جلوگیری از رشد باکتری (مانند اسید سیتریک)

عوامل متعددی در طراحی فرمولاسیون مواد پاک کننده غشاء وجود دارد که عبارتند از: شناخت نوع غشاء، شناخت نوع و منشا آلودگی، pH محلول پاک کننده، ترکیب درصد مواد فعال سطحی، غلظت مواد کی لیت کننده (مانند EDTA). جهت طراحی فرمولاسیون پاک کننده پس از تعیین نوع آلودگی در سطح غشاء، لازم است مشخص شود غشاء مورد نظر از لحاظ شیمیایی دارای چه ساختاری می باشد. بر این اساس با توجه به ساختار شیمیایی میتوان مشخص نمود ماتریس مورد نظر در

چه محدوده pH دارای پایداری قابل توجه است تا pH محلول پاک کننده به درستی انتخاب شود. با توجه به اینکه برخی از حلالهای آلی میتوانند اثر تخریبی بر روی غشاء داشته باشند لازم است اثر حلال مورد استفاده در فرمولاسیون بر روی غشاء بطور عملی آزمایش شود. در اکثر فرمولاسیونهای پاک کننده از ترکیبات فعال سطحی جهت سهولت در امر پاک کنندگی استفاده میشود. انتخاب مناسب ماده فعال سطحی و مشخص نمودن غلظت بهینه این ترکیبات یکی از موارد مهم در طراحی فرمولاسیون پاک کننده های غشاء است. بر این اساس لازم است از مواد فعال سطحی با ظرفیت آبدوست آنگریزی (HLB) بالا استفاده شود. به عنوان مثال از ترکیباتی نظیر آلکیل بنزن سولفونات خطی (LABS)، سدیم لوریل سولفات (SLS) و... به عنوان ماده فعال سطحی با نقش پاک کنندگی مورد استفاده قرار میگیرند. استفاده از ترکیباتی نظیر EDTA، NTA، به عنوان جزء مهم در فرمولاسیون این ترکیبات به کار میروند. [۱۰-۱۱]

۴-۱-۱-آزمایشات مورد نیاز جهت تهیه پاک کننده غشاء :

علاوه بر بررسی کتب و مقالات و اختراعات ثبت شده، برخی از اطلاعات مفید را میتوان از نمونه های تجاری و از طریق شناسایی سیستماتیک اجزاء این ترکیبات بدست آورد. پس از مطالعات اولیه و انتخاب مواد، لازم است آزمایشات متعددی مانند فعالیتهای زیر صورت گیرد. [۱۲]

- ✓ بررسی اثر حلال انتخابی در فرمولاسیون بر روی غشاء،
- ✓ تهیه روش ساخت غشاء آلوده بصورت استاندارد جهت بررسی عملکرد محلولهای پاک کننده،
- ✓ تهیه غشاء های آلوده یکسان مطابق دستور العمل تهیه شده،
- ✓ ساخت نمونه های پاک کننده:
- ✓ بررسی عملکرد پاک کنندگی نمونه های تهیه شده بر روی غشاء های آلوده استاندارد
- ✓ بهینه سازی فرمولاسیون و انتخاب پاک کننده مناسب با تکرار آزمایش عملکرد پاک کنندگی بر روی غشاء های آلوده استاندارد

جهت ساخت نمونه های پاک کننده ابتدا لازم است محلولهای هر یک از اجزاء فرمولاسیون بطور مجزا و با غلظتهای مختلف مورد ارزیابی قرار گیرند تا عملکرد مناسب در غلظتهای مختلف بررسی شود. سپس با اضافه کردن اجزاء به صورت دو به دو این بررسی صورت گیرد. تا مشخص گردد کدام دو جزء دارای اثر هم افزایی بیشتری در غلظت مشخص هستند. با بررسی عملکرد پاک کنندگی هر یک از فرمولاسیونها بر روی غشاء های آلوده که بطور یکسان تهیه شده اند میتوان به نتایج مفیدی دست یافت. آزمایشات انجام شده بر این اساس توسط محققین نشان میدهد که عملکرد مواد به صورت دو تایی نسبت به عملکرد یک جزئی هم افزایی بیشتری دارد. همچنین زمان پاک کنندگی نقش مهمی در فرآیند پاکسازی غشاء آلوده دارد. روند طراحی فرمولاسیون ساده پاک کننده غشاء در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳- مشخصات روند طراحی فرمولاسیون ساده پاک کننده غشاء

ردیف	نوع نمونه	جزء ۱	جزء ۲	توضیحات
1	یک جزئی	SDS	-	در غلظتهای ۲ و ۵ و ۸ و ۱۰ میلی مول و در pH=11
2	یک جزئی	محلول سود	-	در غلظتهای ۲ و ۵ و ۸ و ۱۰ میلی مول و در pH=11
۳	یک جزئی	EDTA		در غلظتهای ۲ و ۵ و ۸ و ۱۰ میلی مول و در pH=11
۴	دوجزئی	سود	EDTA	با توجه به نمونه های ردیف ۲ و ۳ غلظت بهینه سود و EDTA نسبت به عملکرد مورد استفاده قرار میگیرد.
۵	دوجزئی	سود	SDS	با توجه به نمونه های ردیف ۱ و ۲ غلظت بهینه سود و SDS نسبت به عملکرد مورد استفاده قرار میگیرد.

نتایج حاصل از این جدول اطلاعات اولیه مناسبی در زمینه غلظت بهینه و اثر هم افزایی مواد نسبت به یکدیگر را مشخص میکند. در تهیه فرمولاسیون با اجزاء بیشتر میتوان با استفاده از نتایج اولیه و با استفاده از روشهای اماری نظیر فاکتوریل، تاگوچی و... تعداد بیشتری از فرمولاسیون پاک کننده های غشاء را جهت تست عملکرد طراحی نمود. [۱۱-۱۳]

نتیجه گیری

بهره گیری از غشاء های اسمز معکوس با توجه به مزایای قابل توجه آن، گسترش زیادی پیدا کرده اند. یکی از چالشهای عمده این روش جداسازی، آلودگی این غشاء ها میباشد که عملکرد بهینه آن را تحت تاثیر قرار داده و باعث کاهش بازده آن میگردد. امروزه استفاده از مواد پاک کننده غشاء به عنوان یکی از روشهای موثر جهت رفع این معضل به شمار میرود. در این مقاله ضمن معرفی انواع آلودگی های غشاء های اسمز معکوس، روش طراحی فرمولاسیون پاک کننده مناسب غشاء اسمز معکوس مورد بررسی قرار گرفت.

مراجع

- [1] Kaustubha Mohanty, Mihir K. Purkait, Membrane Technologies and Applications, CRC Press, 2011.
- [3] Amjad, Z., Ed. Reverse Osmosis: Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications; Van Nostrand Reinhold: New York, 1993.
- [4] Alyson Sagle, Benny Freeman, Fundamentals of Membranes for Water Treatment, A Sagle, B Freeman - the future of desalination in Texas, 2004.
- [5] Foulants and cleaning procedures for composite polyamide RO Membrane Elements, Technical service bulletin TSB 107.21, october 2011.
- [6] Fazel, et al. Reverse Osmosis and Nanofiltration Membrane Cleaning, 2014, U.S Patent 2014/0238936.
- [7] D.Feng, J.S.J.van Deventer, C.Aldrich, Ultrasonic defouling of reverse osmosis membranes used to treat wastewater effluents, Separation and Purification Technology 50 (2006) 318-323.
- [8] Chesters, Stephen P.; Armstrong, Matthew W.; Fazel, Maqsood, Microbubble RO membrane cleaning reduces fouling on WWRO plant Desalination and Water Treatment; 2014.
- [9] Application Bulletin, Application of a Cleaning Regime to Crossflow Membrane, Koch Membrane Systems, 2015.

[۱۰] سعید ایرانپور، رضا ثقفی، پوریا بنی اردلان، آلکیل بنزن خطی (LAB) در فرمولاسیون شوینده ها، اولین همایش ملی شناخت مواد فعال سطحی بر پایه آلکیل بنزن خطی، شرکت سرمایه گذاری صنایع شیمیایی ایران، اصفهان، آذر ۱۳۸۴.



سازمان تهران

[11] Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No.141, Optimization of Chemical Cleaning of Organic-Fouled Reverse Osmosis Membranes, U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation 2009.

[۱۲] سعید ایرانیپور، رضا ثقفی، مجید بغدادی، مهدی روزبهانی، شناسایی سیستماتیک مواد در فرمولاسیون فرآورده های

شوینده، سومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده، دانشگاه صنعتی شریف، ۲۰-۱۹ مهر، ۱۳۹۱.

[13] Zum Kolk, Christian; Hater, Wolfgang; Kempken, Niclas, Cleaning of reverse osmosis membranes Desalination and Water Treatment; vol. 51; nb. 1-3; (2013); p. 343 - 351.