

# ارزیابی آیت‌های گوناگون فرایند اسمز معکوس به وسیله غشای پلی دی اگزانون و با استفاده از نرم افزار کامسول

محمد رادان، مصطفی نریمانی\*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، گروه مهندسی شیمی، امیدیه، ایران

علی ولی زاده

گروه مهندسی انرژی، بخش علوم مهندسی و ریاضیات، دانشگاه صنعتی لولنو، سوئد

**چکیده:** اسمز معکوس، یک فرایند غشایی برای نمک زدایی آب‌های شور، حذف ترکیب‌های آلی طبیعی، حذف آلاینده‌های خاص و نرم‌سازی آب می‌باشد. از جمله مهم‌ترین مشکل‌های مرتبط با غشا، پلاریزاسیون غلظت و تشکیل رسوب می‌باشد که سبب کاهش شار فرآورده و افزایش عبور نمک از غشا می‌باشد که سرانجام افت فشار را به دنبال خواهد داشت. انتخاب صحیح جنس غشا برای تامین نیازهای مرتبط با فرایند جداسازی در اسمز معکوس امری ضروری است. در این مطالعه از پلیمر پلی دی اگزانون ۱۲ درصد وزنی برای ساخت غشای اسمز معکوس استفاده شد. همچنین بررسی پدیده انتقال جرم در فرایند تغلیظ با اسمز معکوس از مدل ریاضی بر مبنای جداسازی محلول آب-گلوکز در نظر گرفته شد. با در نظر گرفتن ساختار سطحی غشای ساخته شده، مدل ترمودینامیکی بازگشت ناپذیر Spiegler-Kedem برای بررسی انتقال جرم داخل غشا، و مدل پلاریزاسیون غلظتی با فرض جریان یک بعدی جریان برای بررسی انتقال جرم بیرون غشا مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه، جریان به صورت آرام دائم و تراکم‌پذیری با ویژگی‌های ثابت فرض شده است. نتیجه‌های مطالعه کنونی، نشان‌دهنده کاهش میزان شار آب خالص در امتداد غشا در اثر تجمع املاح، افت فشار و افزایش آن در عرض غشا با افزایش فشار و غلظت خوراک می‌باشند. همچنین، نتیجه‌های به دست آمده از توزیع غلظت گلوکز موجود در آب، نشان می‌دهد که با افزایش اختلاف فشار اعمال شده، پلاریزاسیون غلظت روی سطح غشا افزایش می‌یابد که عمدتاً سبب کاهش شار فرآورده شود ولی با توجه به ساختار غشای به دست آمده، افزایش فشار، منجر به افزایش شار فرآورده گشت.

**واژگان کلیدی:** اسمز معکوس، مدل‌سازی، پلی دی اگزانون، کامسول

**KEYWORDS:** Reverse Osmosis, Modeling, Polydioxanone, Comsol

## مقدمه

با توجه به مسئله جهانی بحران آب، مطالعه فرایندهای جداسازی و نمک‌زدایی آب، جایگاه ویژه‌ای یافته است و نقش مهمی در کیفیت فرآورده تولیدی و ارزیابی اقتصادی فرایند تولید ایفا می‌کنند، چرا که از یک سو برای دستیابی به فرآورده‌های

\*Email: most.nariman@gmail.com

\*عهدہ دار مکاتبات

با خلوص مطلوب استفاده از فرایندهای جداسازی ضرورتی انکارناپذیر است و از سوی دیگر بیش از نیمی از هزینه‌های تولید به فرایندهای جداسازی و خالص‌سازی اختصاص می‌یابد [۱]. از این رو انتخاب روشی مناسب برای جداسازی که علاوه بر کارایی بالا، مقرون به صرفه نیز باشد، از اهمیت خاصی برخوردار است. در روش‌های جداسازی متداول مانند تقطیر، استخراج و برودت می‌بایست انتقال جرم بین دو یا سه فاز انجام شود [۲] نیاز به تغییر فاز و یا استفاده از فاز کمکی، منشأ بسیاری از مشکل‌ها می‌باشد. از مهم‌ترین مشکل‌ها می‌توان به صرف انرژی زیاد برای تغییر فاز، تجهیزات بزرگ، هزینه بر بودن و آلوده کردن محیط زیست اشاره نمود. در حالی که در فرایندهای غشایی، با انتقال جرم درون یک فاز و عدم نیاز به تغییر فاز به‌طور چشمگیری در مصرف انرژی صرفه‌جویی می‌شود. یکی از فرایندهای غشایی، اسمز معکوس (Reverse Osmosis) است. اسمز معکوس (RO)، فرایند تصفیه آبی است که در آن از فشار برای معکوس نمودن جریان اسمزی آب از درون یک غشای نیمه‌تراوا برای تولید آب خالص و حذف یون‌ها، مولکول‌ها و ذره‌های بزرگ‌تر حل شده در آب استفاده می‌شود. در این روش آب با فشار از میان غشا گذرانده می‌شود که نیترات و سایر مواد معدنی و بسیاری از مواد شیمیایی و میکروارگانیزم‌ها را حذف می‌کند [۳]. بررسی ویژگی‌های غشا از لحاظ پیش‌بینی چگونگی انجام فرایند جداسازی توسط آن‌ها مفید است. این ویژگی‌ها با توجه به موادی که در ساخت غشا به کار گرفته شده است، روش ساخت و اصلاحات بعدی به‌دست می‌آید. یکی از بزرگ‌ترین مشکل‌های فناوری پیشرفته تصفیه غشایی مورد استفاده در صنایع، گرفتگی زود هنگام غشاهای پلیمری توسط رسوب مواد موجود در خوراک بر سطوح و منافذ آن‌ها می‌باشد. ویژگی‌های یک فرایند اسمز معکوس بهینه از نظر مکانیکی، مقاوم بودن در برابر حملات مواد میکروبی و شیمیایی در طول دوره‌های عملیاتی، پایدار بودن ساختار و داشتن ویژگی‌های جداسازی مطلوب برای هر سامانه‌ای می‌باشد. امروزه، غشا در صنایع شیمیایی جایگاه بسیار مهمی دارد و دارای کاربردهای فراوانی از جمله اسمز معکوس، می‌باشد. ویژگی اساسی مورد توجه در انتخاب غشاها، کنترل سرعت تراوایی و مقاومت به مواد شیمیایی می‌باشد [۴]. در سامانه اسمز معکوس غشا مهم‌ترین و حساس‌ترین قسمت دستگاه می‌باشد. غشای دی پلی اگزانون، به دلیل نرخ جریان فراورده بالا و مقاومت بالایی که به کلر آزاد و کلروآمین‌ها در مطالعه پیلوت از خود نشان داده است، در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. انتخاب چنین

سامانه غشایی برای استفاده در مکان‌هایی که پتانسیل بالای بیوفولینگ دارد، بسیار مناسب می‌باشد. زیرا در این موارد امکان تزریق کلر تا غلظت ۱ ppm به آب خوراک RO به‌منظور کاهش رشد مواد زیستی بدون تغییر در عمر مورد نظر غشا امکان پذیر می‌باشد. تاکنون مطالعه‌ای با استفاده از این پلیمر برای ساخت غشاهای اسمز معکوس صورت نگرفته است. مدل‌های ریاضی و مکانیکی زیادی برای بررسی انتقال جرم و تراوش پذیری هیدرودینامیکی مورد بررسی قرار گرفته است. در جداسازی غشایی، پدیده انتقال جرم عمدتاً توسط انتقال جرم درون غشا و بیرون غشا پوشش داده می‌شود. در این مطالعه، انتقال جرم در داخل غشا، توسط مدل نفوذ-محلول که توسط لاندال ارائه شده است، مورد بررسی قرار گرفته است. مهم‌ترین مسئله برای نشان دادن انتقال جرم بیرون غشا، بررسی پلاریزاسیون غلظت می‌باشد. تاکنون تلاش‌های زیادی برای درک پدیده پلاریزاسیون غلظتی توسط آنالیزهای ریاضی انجام شده است. مهم‌ترین مدل‌ها بر مبنای تئوری فیلم نظیر Kimura-Sourirajan [۵، ۶] و Spiegler-Kedem [۷] هستند که هر دو وابسته به ضریب انتقال جرم هستند.

بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی پدیده انتقال جرم در فرایند تغلیظ با RO می‌باشد. مدل ریاضی بر مبنای جداسازی محلول آب-گلوکز در نظر گرفته شده است. با در نظر گرفتن ساختار سطحی غشای ساخته شده، مدل ترمودینامیکی بازگشت‌ناپذیر Spiegler-Kedem برای بررسی انتقال جرم داخل غشا و مدل پلاریزاسیون غلظتی با فرض جریان یک بعدی جریان برای بررسی انتقال جرم بیرون غشا در نظر گرفته شده است.

## بخش تجربی

### مواد مورد استفاده در بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل، ۱،۲،۲-تترا کلرو اتان ( $Cl_2CHCHCl_2$ ) به عنوان حلال از شرکت Samchun Pure Chemical، پلی دی اگزانون به عنوان پلیمر سازنده از شرکت Sigma Aldrich، متانول به عنوان ضد حلال از شرکت Merck خریداری شدند. همچنین تجهیزات مورد نیاز در فرایند ساخت غشای اسمز در این مطالعه عبارت‌اند از، آون مدل UFE500 برای رطوبت‌زدایی از نمونه پودر پلیمرها و غشا، ترازی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم (برای توزین دقیق پلیمرها، حلال و افزودنی) مدل BL120S تهیه شده از شرکت Sartorius. دستگاه فیلم‌کش، همزن مغناطیسی مجهز به گرم‌کن (دور متغیر،

**روش‌های تعیین مشخصه‌ها غشا****میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)**

برای آماده سازی غشا برای ثبت تصویر SEM، ابتدا غشاها به مدت ۳۰ ثانیه درون نیتروژن با دمای ۱۷۰- درجه سلسیوس قرار داده شدند تا به طور کامل منجمد گردند. غشاهای منجمد، بدون این که تغییری در ساختار آن‌ها ایجاد شود بلافاصله شکسته شدند. تکه‌های شکسته شده روی یک نگهدارنده مخصوص چسبانده و برای پوشش با ذره‌های طلا، در دستگاه مخصوص پوشاننده تحت خلاء قرار داده شدند. اتم‌های طلا روی سطح مقطع و بالایی غشا یک لایه نازک و رسانا تشکیل می‌دهند بدون این که تغییری در ساختار غشا ایجاد کنند. در نهایت برای ثبت تصویر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

**طیف سنجی با استفاده از اشعه‌ی فرورسرخ (FT-IR)**

روش FT-IR گروه‌های عاملی موجود بر سطح غشا را شناسایی و اطلاعاتی مانند، نوع پیوندهای موجود و نیز طول و قدرت آن‌ها ارائه می‌دهد. گروه‌های عاملی CO و CN به ترتیب طول موج‌های  $1640 \text{ cm}^{-1}$  و  $2240 \text{ cm}^{-1}$  را جذب کرده و به عبارتی در چنین طول موج‌هایی پیک ارائه می‌کنند. اطلاعات به دست آمده از این روش مربوط به ضخامتی از غشا، حداکثر به میزان ۱ میکرومتر از سطح فوقانی آن می‌باشد.

**دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس**

در مطالعه حاضر، زاویه‌ی تماس بین غشاهای ساخته شده و آب مقطر، در آزمایشگاه دانشکده علوم دانشگاه فردوسی توسط دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس شرکت KRUSS از کشور آلمان، مدل G10 اندازه‌گیری شد. این دستگاه به منظور بررسی میزان آب‌دوستی سطح غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد. به این منظور، ۵ نقطه به صورت تصادفی از سطح غشا انتخاب شدند. به کمک این دستگاه و با استفاده از یک سوزن بسیار ظریف یک قطره آب بر روی نقطه مشخص شده پاشیده و سپس زاویه خط مماس بر قطره‌ها نسبت به سطح افق تعیین شد.

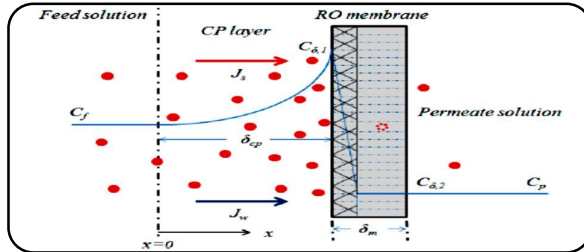
**استحکام کششی**

یکی از موارد مهم در ارزیابی غشاها بررسی میزان استحکام کششی آن‌ها می‌باشد. آزمون مقاومت کششی غشاها در این پروژه، در دانشکده دندان پزشکی دانشگاه فردوسی توسط دستگاه

مدل (R-50)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، مدل C-26 DEM، ساخت شرکت NanoSurf Jobin Yvon، سوئیس، راکتور و فتومتر مخصوص COD (مدل ET-108، ساخت شرکت Aqaalytic، آلمان)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل EM3200، ساخت شرکت KYKY، ژاپن)، دستگاه هدایت‌سنج (مدل ۲۲۲ ۶۶۶، ساخت شرکت LEYBOLD، آلمان)، دستگاه همگن‌ساز فراصوت (مدل Binbirdirek mah. No: 70/1، ساخت شرکت Alex machine، ترکیه)، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس (مدل G10، ساخت شرکت KRUSS، آلمان)، دستگاه کشش (برای اندازه‌گیری استحکام کششی) مدل SANTAM 20KN ساخت انگلیس، همچنین دستگاه FT-IR (Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR) برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در غشا، دستگاه آنالیز توزین گرمایی (مدل TGA-50، ساخت شرکت Shimudza، ژاپن) و سیستم ارزیابی عملکرد غشاهای صفحه‌ای جریان عرضی مورد استفاده قرار گرفتند.

**روش تهیه آزمایشگاهی غشاها**

در ابتدا، پلیمر مورد نیاز در آون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت خشک شد. سپس برای تهیه غشاها با ترکیب درصد مورد نظر (پلیمر ۱۲ درصد وزنی، ۱۶ درصد وزنی و ۱۸ درصد وزنی) حجم مورد نیاز حلال محاسبه و PDO به تدریج به حلال اضافه شد. مخلوط حلال و پلیمر برای مدت حداقل ۴۸ ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس به مدت ۴۸ ساعت حباب‌زدایی صورت گرفت. پس از شکل‌گیری محلول همگن، برای تبدیل محلول به فیلم، ارتفاع تیغه فیلم کش بر روی عدد ۲۵۰ میکرومتر تنظیم و فیلم کش روی شیشه قرار داده شد. سپس محلول پلیمری به آرامی روی شیشه و حد فاصل بین ریل‌های فیلم کش، ریخته‌گری شد و فیلم کش بر روی محلول حرکت داده شد که سبب ایجاد فیلمی نازک بر روی سطح شیشه شد. برای شکل‌گیری غشا، صفحه‌ی شیشه‌ای حامل فیلم پس از ریخته‌گری به درون حمام دارای ضدحلال فرو برده شد و پس از دقایقی با خروج حلال از فیلم و نیز نفوذ ضدحلال به درون آن، غشا اولیه شکل گرفت و برای اطمینان از خروج کامل حلال از غشا، به مدت ۲ ساعت در داخل حمام اولیه حفظ شده و با آب مقطر شستشو داده شد. سپس نمونه خشک شد و برای انجام آزمون‌های ارزیابی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲ - شماتیکی از مکانیزم انتقال جرم در غشای RO ساخته شده در مطالعه حاضر

در ابتدای کار با پایلوت، برای دقایقی جریان آب بدون فشار از روی غشا عبور و سپس آب مقطر در ظرف خوراک گرفته و به روی غشا پمپ شد. پس از آن فشار تا ۱۵ بار افزایش یافت. در پایان، میزان شار تراوه یا به عبارتی شار آب خالص عبوری از غشا در شرایط پایدار محاسبه شد.

### روش طراحی آزمایش

در انجام آزمایش‌ها از روش طرح عاملی به شیوه‌ی سطح پاسخ (طراحی مرکب مرکزی) استفاده شده است. در این روش کلیه حالت‌های ممکن در نظر گرفته می‌شوند.

### مدل‌سازی (تئوری مدل و شبیه‌سازی)

نرم‌افزار مورد استفاده

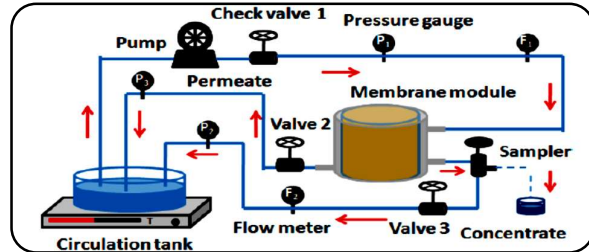
در این مطالعه از نرم‌افزار COMSOL Multiphysics برای شبیه‌سازی جداسازی گلوکز از محلول آبی به وسیله غشا اسمز معکوس ساخته شده از PDO استفاده شده است.

### مرحله‌های مدل‌سازی

مرحله‌های مدل‌سازی بخش‌های اصلی مورد نیاز برای شبیه‌سازی در این مطالعه شامل، مدل‌سازی هندسه بستر مورد مطالعه، تولید شبکه، تشخیص اطلاعات ضروری/داده مربوط به جریان تحت بررسی، حل معادله‌های مدل برای شبکه تولید شده و سرانجام آنالیز نتیجه‌های جریان شبیه‌سازی می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی توسط ابزار محاسبه‌ای شامل، پیش پردازنده‌ها، حل کننده‌ها و پس پردازنده‌ها تحلیل شد.

### تئوری در نظر گرفته شده برای پژوهش حاضر

در جداسازی توسط فرایند RO، انتقال جرم در لایه مرزی خوراک و غشا اتفاق می‌افتد. فرایند اصلی انتقال جرم به صورت شماتیکی در شکل ۲ قرار داده شده است.



شکل ۱ - پایلوت مورد استفاده در پژوهش حاضر

تست کشش ستام با ظرفیت 20 KN با سرعت پیستون ۱mm/min انجام گرفت. به این منظور، نمونه‌ها در اندازه ۸x۸cm برش زده شد و سپس به فاصله یک سانتی‌متر از لبه غشاهای برش خورده با سمباده پوشانده شد. هدف از این کار جلوگیری از لغزش غشا در حین کشش درون فک‌های دستگاه کشش بود. درصد افزایش طول غشا با توجه به معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{Elongation}(\%) = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

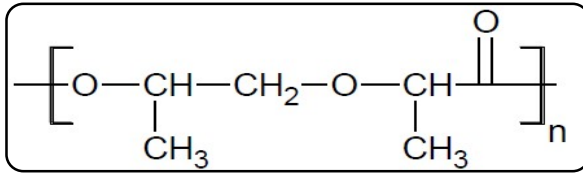
مدول الاستیسیته (E) یا همان مدول یانگ برابر است با نسبت تنش بر کرنش ایجاد شده به واسطه تنش وارده بر جسم در حالتی که جسم در ناحیه الاستیک قرار گرفته باشد. واحد مدول الاستیسیته در SI پاسکال (هم واحد با تنش) می‌باشد.

### پایداری گرمایی

برای ارزیابی گرمایی نمونه‌های غشایی از روش گرمایی-وزنی (TGA) استفاده شد. در این روش گرمادهی به نمونه غشایی با یک نرخ مشخص در یک اتمسفر کنترل شده (نیتروژن) به انجام رسیده و سپس تغییرهای جرم نمونه بر حسب دما یا زمان رسم شد. در پژوهش حاضر از دستگاه TGA-50 ساخت شرکت Shimadzu برای تست گرمایی-وزنی غشاها استفاده شد. نمونه‌ها با نرخ ثابت 10°C/min در بازه دمایی ۲۵-۷۰۰ درجه سلسیوس در محیط نیتروژن گرما داده شدند.

### ارزیابی غشاها با استفاده از پایلوت غشایی

به منظور ارزیابی عملکرد غشاهای ساخته شده از یک پایلوت غشایی استفاده شد. به این منظور، پایلوت ابتدا به طور کامل و در چندین مرحله شسته شد. سپس با توجه به اندازه مدول، غشا بریده شده و درون مدول، بر روی یک نگهدارنده فلزی مشبک قرار داده شد. سرانجام، قسمت فوقانی مدول بر روی قسمت زیرین آن قرار داده شد و به این ترتیب غشا داخل مدول قرار گرفت.



شکل ۳ - ساختار شیمیایی غشای اسمز معکوس ساخته شده

$$\ln\left(\frac{1-RO}{RO}\right) = \frac{Jv}{k} + \ln\left(\frac{1-Rr}{Rr}\right) \quad (10)$$

با بازنویسی معادله پیش داریم:

$$K = Jv / \ln\left(\frac{Rr(1-RO)}{RO(1-Rr)}\right) \quad (11)$$

با جایگذاری معادله (۹) و (۳) در (۲) معادله زیر به دست می‌آید:

$$Jv = Lp(\Delta p - \sigma\Delta\pi) = Lp[\Delta p - \sigma RT(Cf - Cp)e^{\left(\frac{Jv}{k}\right)}] \quad (12)$$

با جایگذاری معادله (۱۱) در (۱۲) داریم:

$$Jv = Lp[\Delta p - \sigma RT(Cf - Cp) \frac{Rr(1-RO)}{RO(1-Rr)}] \quad (13)$$

### نتیجه‌ها و بحث

مطالعه کنونی برای اولین بار به بررسی فرایند اسمز معکوس به وسیله غشای پلی دی اکزانون پرداخته است. پلی دی اکزانون<sup>۱</sup> یک پلی (استر-اتر) زیست تخریب پذیر می‌باشد که همان گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود دارای یک گروه اتری در زنجیره اصلی می‌باشد و کاربرد آن تاکنون در ساخت نخ‌های جراحی بوده است. این پلیمر از پلیمریزاسیون حلقه باز ۲ مونومر p-dioxanone به دست می‌آید. پلی دی اکزانون از خاصیت مکانیکی و کشسانی فوق العاده‌ای برخوردار است. دمای گذار شیشه‌ای آن ۱۰-۱۰- درجه سلسیوس و نقطه ذوب آن ۱۱۰ درجه سلسیوس می‌باشد. ترکیب‌هایی که با این پلیمر ساخته می‌شوند از انعطاف پذیری زیادی به دلیل وجود عامل اکسیژن اتری در زنجیره پلیمری، برخوردار می‌باشند.

### تعیین مشخصه‌های غشا

#### تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روشی

همان گونه که نتیجه‌های این مطالعه در تصویر ۴ نشان می‌دهد، کلیه غشاهای ساخته شده از PDO دارای حفره‌های انگشتی به طور کامل توسعه یافته در زیر لایه می‌باشند. به طور کلی، وقتی فیلم ریخته گری شده دارای پلیمر PDO به داخل حمام فرو برده می‌شود، تنها مکانیسم جدایش مایع- مایع بر سامانه حاکم می‌باشد.

به منظور استفاده از مدل انتقال جرم یک جریان یک بعدی در نظر گرفته شد. همچنین، لایه پلاریزاسیون غلظتی به طور کامل توسعه یافته در نظر گرفته شد. در پروژه حاضر از مدل ترمودینامیکی برگشت ناپذیر اسپیگلر-کدم برای تقریبی از فرایند جداسازی حل شونده از غشا استفاده شده است. بنابراین  $Jv$  توسط معادله (۲) داده می‌شود:

$$Jv = Lp(\Delta p - \sigma\Delta\pi) \quad (2)$$

که در آن  $Lp$  ثابت تراوش پذیری هیدرولیکی  $\Delta p$  اختلاف فشار دو طرف غشا و  $\Delta\pi$  اختلاف فشار اسمزی دو طرف غشا،  $\sigma$  ضریب برگشت می‌باشد. ضریب برگشت بیانگر توانایی جداسازی حل شونده توسط غشا می‌باشد. زمانی که این مقدار صفر است یعنی جداسازی صورت نگرفته و زمانی که این مقدار به یک می‌رسد یعنی جداسازی کامل صورت گرفته است. برای غشاهای تراوش پذیر این مقدار بین ۰ و یک می‌باشد. اختلاف فشار اسمزی توسط معادله (۳) داده می‌شود:

$$\Delta\pi = RT(C\delta, 1 - C\delta 2) = RT(C\delta, 1 - CP) \quad (3)$$

که در آن  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دما و  $C\delta, 1$  غلظت حل شونده در سطح غشا در سمت تراوه می‌باشد.

میزان دفع غشا توسط معادله (۴) داده می‌شود:

$$RO = \frac{Cf - C}{Cf} \quad (4)$$

میزان دفع واقعی توسط معادله (۵) داده می‌شود:

$$Rr = \frac{C\delta, 1 - C\delta, 2}{C\delta, 1} = \frac{C\delta, 1 - Cp}{C\delta, 1} \quad (5)$$

بر اساس معادله اسپیگلر-کدم میزان دفع واقعی توسط معادله (۶) داده می‌شود:

$$Rr = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (6)$$

$F$  در این معادله به صورت معادله (۷) تعریف می‌شود:

$$F = \exp[-Jv(1-\sigma)/Bs] \quad (7)$$

که در آن  $Bs$  ضریب انتقال جرم حل شونده می‌باشد.

با بازنویسی معادله اسپیگلر-کدم:

$$Jv = \frac{Bs}{1-\sigma} \ln \frac{\sigma(1-Rr)}{\sigma-Rr} \quad (8)$$

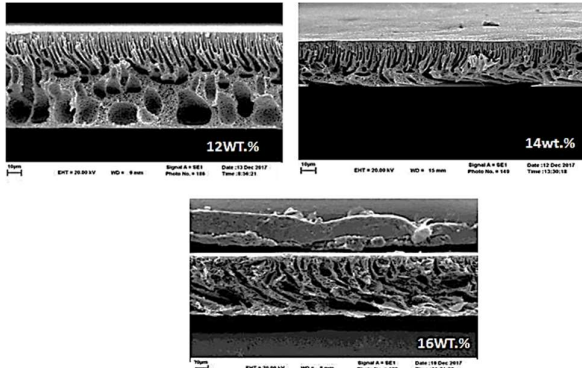
با جایگذاری معادله (۴) و (۵) در معادله (۹)

$$\frac{C\delta, 1 - Cp}{Cf - Cp} = e^{\frac{Jv\delta Cp}{D}} = e^{\frac{Jv}{k}} \quad (9)$$

به دست می‌آید:

(۱) Polydioxanone

(۲) Ring-opening



شکل ۴ - تصویرهای مقطع عرضی غشاهای ساخته شده

هنگام آغاز تبلور، دیگر این امکان فراهم نمی‌شود که بلورهای جمع شده، ساماندهی شده و سپس از قلمرو خود توزیع شوند تا حفره‌های درشت توان تشکیل داشته باشند. بلکه بر عکس، بلورها در مکان خود مستقر شده و سپس تمایل به جدایش مایع-مایع و در نتیجه تشکیل حفره‌های درشت را سرکوب می‌کنند. شکل‌ها نشان می‌دهند هر چه درصد PDO در غشا بالاتر رود لایه رویی چگال‌تر و تخلخل سطحی کم‌تر می‌شود. بنابراین در پژوهش حاضر از پلیمر با درصد وزنی ۱۲ برای ارزیابی شار و تراوه استفاده شده است.

#### استحکام مکانیکی غشاها

به منظور ارزیابی استحکام و پایداری مکانیکی غشاهای ساخته شده از آزمون مکانیکی استفاده شده است. از آن جایی که استحکام مکانیکی غشاهای اسمز معکوس بسیار مهم می‌باشد در نتیجه میزان نیروی کششی لازم برای شکست غشا در واحد سطح مقطع غشا (مقاومت کششی بر حسب MPa) به همراه سایر ویژگی‌های مکانیکی بر حسب درصد PDO در محلول پلیمری در جدول ۱ ارائه شده است. مطابق آن چه که در جدول به طور کیفی دیده می‌شود، به طور کلی غشاهای ساخته شده توسط PDO دارای استحکام مکانیکی بسیار بالایی می‌باشند. علت این امر مدول کشسانی فوق‌العاده زیاد و استحکام کششی فوق‌العاده زیاد PDO می‌باشد. از آن‌جا که PDO یک الاستومر می‌باشد مقدار تغییر شکل (کشیدگی) در نقطه‌ی شکست زیاد غشاهای ترکیبی با آن زیاد می‌باشد. با افزایش غلظت PDO در ساختار غشا، استحکام مکانیکی غشا افزایش می‌یابد. در سرعت کم نفوذ ضد حلال به فیلم و در نتیجه افزایش ویسکوزیته و چگالی محلول پلیمری تخلخل غشا پایین می‌آید و حفره‌های غشا کم می‌شوند. با تخلخل کم‌تر ویژگی‌های مکانیکی غشا بیش‌تر می‌شود.

جدول ۱ - ویژگی‌های مکانیکی غشای PDO

مدول یانگ (Mpa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	استحکام کششی (Mpa)	درصد پلی دی اگزانون (%)	ضد حلال
۹۶۷	۸۷/۷	۴۹/۴	۱۲	متانول
۱۵۰۱	۱۰۹/۲	۵۳/۲	۱۴	
۱۶۹۲	۱۳۷	۵۵/۶	۱۶	

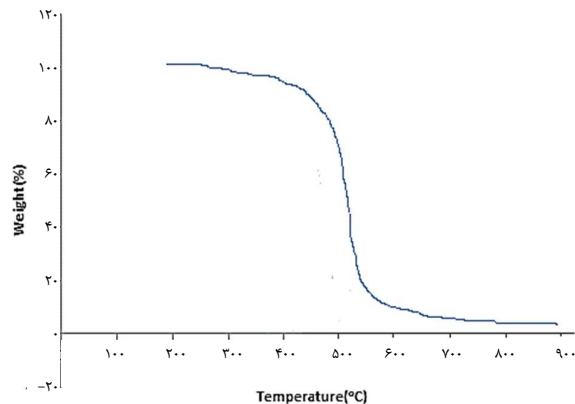
در این حالت، امتزاج پذیری بین حلال و ضد حلال باعث می‌شود ضد حلال در چندین نقطه از لایه‌ی فوقانی فیلم نفوذ کرده و با توجه به امتزاج ناپذیری با پلیمر، پلیمر موجود در این نقاط را پس بزند. در این حالت هسته‌های غنی از ضد حلال (فقیر از پلیمر) تشکیل می‌شوند. سپس این هسته‌ها به سرعت و بدون هیچ مانعی به رشد خود ادامه داده و تعداد محدودی از حفره‌های درشت یا حفره‌های انگشتی در برش عرضی غشا ایجاد می‌کنند. با افزایش غلظت پلیمر در محلول پلیمری، پدیده تبلور اهمیت پیدا می‌کند. در واقع در غلظت‌های بالاتر PDO زمان مورد نیاز برای انعقاد کامل فیلم افزایش می‌یابد. با توجه به کندی فرایند جامد-مایع می‌توان نتیجه گرفت افزایش مدت زمان ترسیب در نتیجه وجود این جدایش و یا به عبارتی هسته‌زایی و رشد تدریجی بلورها در نتیجه افزایش غلظت PDO می‌باشد. با توجه به شکل‌ها، آن‌چه که مشهود است در درصد‌های وزنی ۱۲ پدیده غالب جدایش مایع-مایع می‌باشد. به طوری که حضور حفره‌های انگشتی در کل ساختار به چشم می‌خورد. با افزایش غلظت پلیمر، تغییر ساختار غشاها و نیز رشد حفره‌های انگشتی کاهش می‌یابد. در بعضی نقاط می‌توان به پراکندگی ذره‌های بلورین پی برد. ساختار مشاهده شده مربوط به فرایندهای متوالی جدایش مایع-مایع و جدایش جامد-مایع می‌باشد. در این حالت ابتدا جدایش مایع-مایع رخ داده و سپس تبلور فرا رسیده و کنترل کننده فرایند ترسیب می‌باشد. در نتیجه فرایند جدایش مایع-مایع، هسته‌های فقیر از پلیمر در فاز غنی از پلیمر رشد کرده و حفره‌های درشت را تشکیل می‌دهند. حفره‌های درشت تا حدود میانی زیر لایه ادامه داشته ولی به علت وجود پدیده تبلور جامد می‌شوند. به عبارت دیگر رشد کامل نمی‌یابند و تا انتهای زیر لایه ادامه نمی‌یابند. پس از آن ساختار متخلخل تقریباً یکنواختی در انتهای مقطع عرضی مشاهده می‌شود. در واقع، این حفره‌ها باقی مانده فاز مایع تولید شده در مرحله‌ی جدایش مایع-مایع می‌باشند. در غلظت‌های بالاتر PDO پدیده‌ی جدایش جامد-مایع بیش از جدایش مایع-مایع در ساختار غشاها تکمیل می‌شود. در این حالت، ذره‌های بلورین به طور یکنواخت در غشا پخش می‌شوند. علاوه بر آن

### انجام بخش آزمایشگاهی

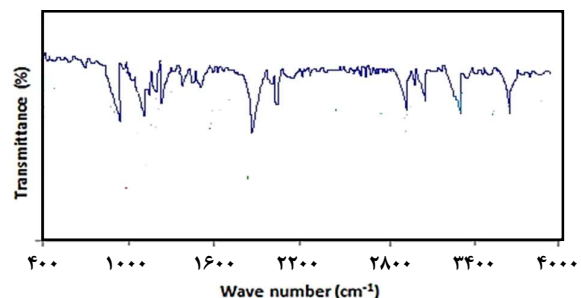
تهیه و تدوین صورت مسئله و هدف از انجام آزمایش‌ها در بررسی پارامترهای تاثیر گذار بر فرایند اسمز معکوس با استفاده از روش سطحی-پاسخ انجام گرفت. در ادامه مدل‌سازی جداسازی محلول گلوکز با استفاده از غشای PDO در فرایند اسمز معکوس انجام شد. برای انجام مدل‌سازی، معادله‌های مومنتوم و انتقال جرم استفاده و با نرم‌افزار کامسول حل شدند. در این مدل، تاثیر پارامترهای عملیاتی گوناگون مانند اختلاف فشار اعمال شده در دو طرف غشا، سرعت جریان عرضی و غلظت خوراک بر روی فلاکس عبوری از غشا، پس‌دهی، غلظت گلوکز در لایه کیک تشکیل شده و ضخامت لایه کیک مورد بررسی قرار گرفت.

### برنامه‌ریزی آزمایش

در طراحی آزمایش مورد نظر متغیرهای مدل عبارت‌اند از غلظت محلول گلوکز، دمای خوراک، سرعت جریان خوراک و فشار عملیاتی. فلاکس عبوری و میزان پس زنی به عنوان پاسخ در نظر گرفته می‌شوند. روش سطحی پاسخ با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی<sup>۱</sup> (CCD) برای بررسی اثر پارامترها بر پاسخ مورد استفاده قرار گرفت. بازه شرایط عملیاتی اعمال شده و سطوح آن‌ها در جدول ۲ و ۳ داده شده است. علاوه بر این نتیجه‌های مربوط به مقدارهای پاسخ‌ها (فلاکس عبوری و میزان دفع) بر اساس طراحی آزمایش، به صورت آزمایشگاهی اندازه‌گیری شد و در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است. ضریب‌های برازش مدل پاسخ با استفاده از روش برازش خطی چند گانه به منظور کمینه‌سازی مجموع مربعات مانده‌ها محاسبه شدند. از نرم‌افزار مینی‌تپ نسخه ۱۶.۱ برای محاسبه ضریب‌های مدل پیشنهادی و آنالیز آماری آن استفاده شد. با استفاده از داده‌های کدگذاری شده طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر و با توجه به داده‌های به‌دست آمده در جدول ۲ و ۳ ضریب‌های مربعات چندجمله‌ای با روش تخمین برازش غیر خطی با استفاده از نرم‌افزار آماری تخمین زده شد. تکرارها زمانی که نسبت واریانس برای فلاکس به مقدار ۰/۹۳ و ضریب همبستگی آن به مقدار ۰/۹۶ رسید خاتمه یافت. این تکرارها برای دفع، زمانی که نسبت واریانس ۰/۹ و ضریب همبستگی ۰/۹۴ می‌باشد خاتمه می‌یابد. نتیجه‌های به‌دست آمده از طراحی آزمایش نشان می‌دهد که چند جمله‌ای درجه دوم برای مدل غیر خطی مناسب بوده و برای هدف اصلی این مطالعه کافی می‌باشد. استفاده از توابع دیگر ممکن است محاسبه‌ها را پیچیده و دقت را کاهش دهد.



شکل ۵ - بررسی پایداری گرمایی غشای اسمز معکوس ساخته شده توسط PDO



شکل ۶ - آنالیز FT-IR مربوط به غشای اسمز معکوس ساخته شده

### پایداری گرمایی

روند تغییرهای جرم غشای PDO بر حسب دما در شکل ۵ آورده شده است. مطابق این شکل، غشای ساخته شده از پلیمر PDO (۱۲ درصد وزنی) از پایداری گرمایی خوبی برخوردار است، به طوری که Tmax یا دمایی که در آن بیش‌ترین کاهش جرم اتفاق می‌افتد از حدود ۴۶۵ درجه سلسیوس آغاز می‌شود. این پایداری گرمایی برای کاربرد اسمز معکوس مناسب می‌باشد.

### آنالیز FT-IR

شکل ۶ طیف FT-IR مربوط به غشای ۱۲ درصد وزنی PDO ساخته شده در حمام متانول را نشان می‌دهد. با توجه به طیف به‌دست آمده، ظهور پیک در ۱۲۲۰، ۱۰۸۷ و ۱۰۵۶  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به عامل اتتری پلی دی اگزانون می‌باشد. پیک‌های جذب در بازه  $2956$  و  $2932$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}$ - و  $3600$  و  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به عامل OH موجود در زنجیره پلی‌دی‌اگزانون می‌باشند.

(۱) Central composite design

جدول ۲ - نتیجه‌های به‌دست آمده از طراحی آزمایش برای فلاکس خروجی به روش طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر

شماره آزمایش	متغیرهای کد گذاری شده				متغیرهای اصلی				فلاکس نفوذی به‌دست آمده از آزمایش $(\text{Kg}/\text{m}^2.\text{s}) * 10^{-5}$	فلاکس نفوذی پیش‌بینی شده $(\text{Kg}/\text{m}^2.\text{s}) * 10^{-5}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	غلظت (گرم بر لیتر)	دما (درجه سلسیوس)	سرعت جریان (لیتر بر ساعت)	فشار (بار)		
۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۲۲/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۱۵/۲۹۶	۲۰/۳۳۳
۲	۱	-۱	-۱	-۱	۳۷/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۶/۷۴	۸/۰۱۴
۳	-۱	۱	-۱	-۱	۲۲/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۲۳/۰۲۳	۲۸/۱۷۲
۴	۱	۱	-۱	-۱	۳۷/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۱۲/۶۵۶	۱۱/۶۷۸
۵	-۱	-۱	۱	-۱	۵.۲۲	۲۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۱۷/۸۱۹	۲۲/۶۷۹
۶	۱	-۱	۱	-۱	۳۷/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۷/۵۷۱	۷/۳۷۰
۷	-۱	۱	۱	-۱	۲۲/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۲۱/۸۸۹۸	۲۹/۹۸۸
۸	۱	۱	۱	-۱	۳۷/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۱۳/۱۷۶۷	۱۰/۵۰۰
۹	-۱	-۱	-۱	۱	۲۲/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۴۰/۶۸۲۷	۴۵/۴۷۹
۱۰	۱	-۱	-۱	۱	۳۷/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۱۳/۵۵۴	۹/۶۵۱
۱۱		۱	-۱	۱	۲۲/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۵۶/۷۹۶۳	۶۰/۹۲۷
۱۲	۱	۱	-۱	۱	۳۷/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۲۳/۶۵۸۴	۲۰/۹۱۹
۱۳	-۱	-۱	۱	۱	۲۲/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۴۳/۲۲۴	۴۸/۲۱۶
۱۴	۱	-۱	۱	۱	۳۷/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۱۲/۶۸۷	۹/۳۹۲
۱۵	-۱	۱	۱	۱	۲۲/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۶۲/۲۸۲	۶۳/۱۲۹
۱۶	۱	۱	۱	۱	۳۷/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۲۱/۲۲۹	۲۰/۱۲۶
۱۷	-۲	.	.	.	۱۵	۳۰	۱۷۵	۱۰	۹۵/۲۴۱	۷۹/۳۱۱
۱۸	۲	.	.	.	۴۵	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۴/۱۱۸۰	۲۳/۹۹۴
۱۹	.	-۲	.	.	۳۰	۱۰	۱۷۵	۱۰	۱۰/۴۱	۶/۶۵۹
۲۰	.	۲	.	.	۳۰	۵۰	۱۷۵	۱۰	۲۷/۵۳۶	۲۵/۲۳۷
۲۱	.	.	-۲	.	۳۰	۳۰	۱۰۰	۱۰	۲۱/۰۶۵	۱۶/۷۵۰
۲۲	.	.	۲	.	۳۰	۳۰	۲۵۰	۱۰	۲۰/۰۴۶	۱۸/۳۰۸
۲۳	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۵	۸/۸۳۷۳	۱/۶۲۴
۲۴	.	.	.	-۲	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۵	۳۵/۲۴۱۱	۳۶/۴۰۱
۲۵	.	.	.	۲	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۹/۴۲۷	۱۹/۳۰۳
۲۶	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۲۰/۶۱۷	۱۹/۳۰۳
۲۷	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۹/۹۷	۱۹/۳۰۳
۲۸	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۲۱/۰۷۳	۱۹/۳۰۳
۲۹	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۷/۳۶۸	۱۹/۳۰۳
۳۰	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۸/۳۸۳	۱۹/۳۰۳
۳۱	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۸/۲۷۵	۱۹/۳۰۳

$$Y = 19.303 - 13.82X_1 + 4.664X_2 + 8.69X_4 + 8.08X_1^2 - 5.87X_1X_4 \quad (۱۴)$$

برای میزان پس‌زنی این معادله به صورت زیر می‌باشد:

$$Y = 33.6216 - 10.1408X_1 - 3.175X_2 + 7.162X_4 - 2.22X_1^2 \quad (۱۵)$$

در معادله‌ها

$$-\alpha \leq x_j \leq +\alpha; j = 1, 2, 3, 4$$

معادله‌های (۱۴) و (۱۵) ضریب‌های مدل پیشنهادی برای فلاکس عبوری و میزان پس‌زنی را نشان می‌دهند. بنابراین مدل برازش درجه دوم (با متغیرهای کد گذاری شده) بر اساس طراحی آزمایش توسعه داده شد.

مدل ریاضی پاسخ درجه دوم برای فلاکس عبوری توسط

معادله (۱۳) نشان داده می‌شود:



جدول ۳ - نتیجه‌های به‌دست آمده از طراحی آزمایش برای میزان دفع به روش طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر

شماره آزمایش	متغیرهای کد گذاری شده				متغیرهای اصلی				میزان دفع (%)	میزان دفع پیش‌بینی شده (%)
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	غلظت (گرم بر لیتر)	دما (درجه سلسیوس)	سرعت جریان (لیتر بر ساعت)	فشار (بار)		
۱	-۱	-۱	-۱	-۱	۲۲/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۴۱/۹۹۸	۳۷/۶۵۲
۲	۱	-۱	-۱	-۱	۳۷/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۲۲/۶۸۱	۲۴/۱۲۱
۳	-۱	۱	-۱	-۱	۲۲/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۳۶/۴۷۲۰	۳۳/۰۶۷
۴	۱	۱	-۱	-۱	۳۷/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۷/۵	۱۴/۴۶۳	۱۵/۲۹۵
۵	-۱	-۱	۱	-۱	۲۲/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۴۳/۳۹۳	۳۷/۵۳۰
۶	۱	-۱	۱	-۱	۳۷/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۲۲/۶۹۴	۲۲/۹۴۳
۷	-۱	۱	۱	-۱	۲۲/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۳۶/۸۰۰	۳۳/۰۲۸
۸	۱	۱	۱	-۱	۳۷/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۷/۵	۱۳/۴۲۱	۱۴/۲۱۱
۹	-۱	-۱	-۱	۱	۲۲/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۶۰/۲۱۷	۵۵/۸۳۲
۱۰	۱	-۱	-۱	۱	۳۷/۵	۲۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۳۳/۷۴۸	۳۴/۰۹۶
۱۱		۱	-۱	۱	۲۲/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۵۵/۵۱۵	۵۱/۸۵۱
۱۲	۱	۱	-۱	۱	۳۷/۵	۴۰	۱۳۷/۵	۱۲/۵	۲۳/۶۱۰	۲۵/۸۷۵
۱۳	-۱	-۱	۱	۱	۲۲/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۵۹/۸۴۲	۵۵/۵۹۸
۱۴	۱	-۱	۱	۱	۳۷/۵	۲۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۳۲/۹۹۹	۳۲/۸۰۷
۱۵	-۱	۱	۱	۱	۲۲/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۵۶/۷۴۶	۵۱/۷۱۰۷
۱۶	۱	۱	۱	۱	۳۷/۵	۴۰	۲۱۲/۵	۱۲/۵	۲۳/۷۳۹	۲۴/۶۷۹۰
۱۷	-۲	۰	۰	۰	۱۵	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۱/۱۷۴	۳۳/۳۴
۱۸	۲	۰	۰	۰	۴۵	۳۰	۱۷۵	۱۰	۱۱/۳۰۰۲	۴/۴۴۵
۱۹	۰	-۲	۰	۰	۳۰	۱۰	۱۷۵	۱۰	۳۸/۶۹۶	۴۳/۶۸۱
۲۰	۰	۲	۰	۰	۳۰	۵۰	۱۷۵	۱۰	۲۸/۹۵۵	۳۰/۹۶۸
۲۱	۰	۰	-۲	۰	۳۰	۳۰	۱۰۰	۱۰	۳۷/۸۸۹	۳۹/۸۳۵
۲۲	۰	۰	۲	۰	۳۰	۳۰	۲۵۰	۱۰	۳۳/۴۶۳	۳۸/۵۱۶
۲۳	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۵	۱۸/۴۹۲	۲۲/۰۱۶
۲۴	۰	۰	۰	-۲	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۵	۴۷/۱۹۰	۵۰/۶۶۴
۲۵	۰	۰	۰	۲	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۱/۳۵۴	۳۳/۶۲۱
۲۶	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۳/۵۶۱۱	۳۳/۶۲۱
۲۷	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۲/۸۱۰	۳۳/۶۲۱
۲۸	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۵/۴۶۸	۳۳/۶۲۱
۲۹	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۶/۸۱۷	۳۳/۶۲۱
۳۰	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۱/۲۴۲	۳۳/۶۲۱
۳۱	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۱۷۵	۱۰	۳۴/۰۹۹	۳۳/۶۲۱

مدل نهایی تجربی فلاکس نفوذی و میزان دفع به صورت زیر می‌باشد:

$$Y=37.29006-6.45146X_1+0.6875X_2+10.654X_4+0.14377X_1^2-0.3131X_1X_4 \quad (16)$$

$$Y=48.593-0.97933X_1-1.3157X_2+3.2985X_4+0.14377X_1^2-0.0157X_1^2 \quad (17)$$

$X_1, X_2, X_3$  و  $X_4$  سطوح کدگذاری شده متغیرهای فرایندی می‌باشند.  $\alpha = 2$  نقطه حد در طراحی مرکب مرکزی می‌باشد که بازه آزمایشی معتبر را مشخص می‌کند.

معناداری ضریب‌های برازش با استفاده از آزمون F-Test تعیین می‌شود. با توجه به جدول‌های ۴ و ۵ ضریب‌های معادله‌های (۱۴) و (۱۵) دارای سطح معنادار می‌باشند.

جدول ۴ - آنالیز واریانس (ANOVA) (پاسخ: میزان فلاکس)

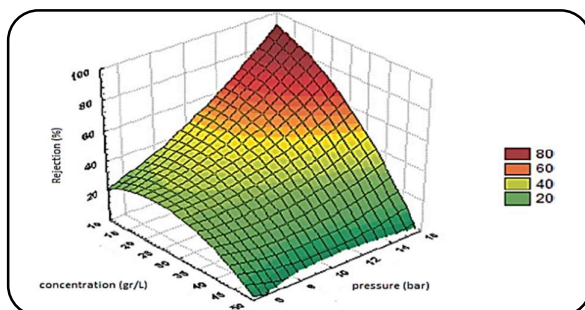
	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F <sub>value</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Regression (model) SS <sub>R</sub>	۹۵۶۸	۴	۲۳۹۲	۸۵	۳/۰۳	۰/۹۶۵۷	۰/۹۳۵۶
Error (residual) SS <sub>E</sub>	۷۰۴	۲۶	۲۸				
Total S <sub>VV</sub>	۱۰۲۷۲/۷	۳۰					

جدول ۵ - آنالیز واریانس (ANOVA) (پاسخ: میزان دفع)

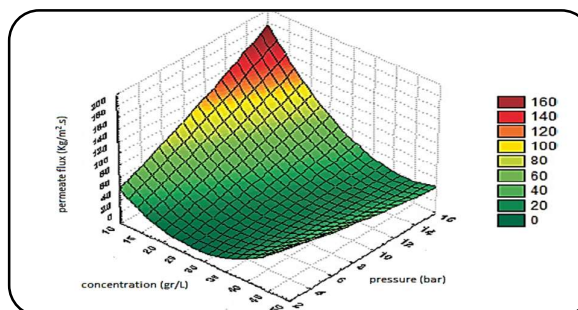
	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F <sub>value</sub>	F <sub>tab</sub>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Regression (model) SS <sub>R</sub>	۵۸۲۸/۰۱۴	۴	۱۴۵۷	۷۴/۱۴	۲/۵	۰/۹۱۹۳	۰/۹۰۶۹
Error (residual) SS <sub>E</sub>	۵۱۱/۰۹۹	۲۶	۱۹/۶۵				
Total S <sub>VV</sub>	۶۳۳۹/۱۱۳	۳۰					

جدول ۶ - بیشینه مقدارهای کدگذاری و واقعی متغیرها

متغیر	بیشینه مقدار کدگذاری شده برای فلاکس	بیشینه مقدار واقعی برای فلاکس	بیشینه مقدار کدگذاری شده برای دفع	بیشینه مقدار واقعی برای دفع
غلظت خوراک (گرم بر لیتر)	X <sub>1</sub> =-2	X <sub>1</sub> =15	X <sub>1</sub> =-2	X <sub>1</sub> =15
دمای خوراک (درجه سلسیوس)	X <sub>2</sub> =2	X <sub>2</sub> =50	X <sub>2</sub> =-2	X <sub>2</sub> =10
سرعت جریان خوراک (لیتر بر ساعت)	X <sub>3</sub> =2	X <sub>3</sub> =250	X <sub>3</sub> =2	X <sub>3</sub> =250
فشار عملیاتی (بار)	X <sub>4</sub> =2	X <sub>4</sub> =15	X <sub>4</sub> =2	X <sub>4</sub> =15



شکل ۸ - نمودار سطح-پاسخ برای بررسی اثرهای فشار و غلظت بر میزان دفع غشا



شکل ۷ - نمودار سطح-پاسخ برای بررسی اثرهای فشار و غلظت بر فلاکس عبوری از غشا

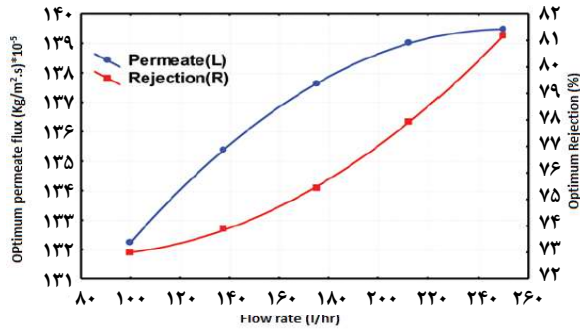
در این شکل نیز اثرهای تقابلی بین این دو پارامتر دیده می‌شود. بیشینه مقدار متغیرهای مورد مطالعه توسط فناوری بهینه سازی هوک به دست آمد. جدول ۶ بیشینه مقدار این متغیرها را به صورت کد گذاری و واقعی نشان می‌دهد.

#### اثرهای بیشینه شرایط حاکم بر میزان فلاکس عبوری و میزان پس زنی یا دفع

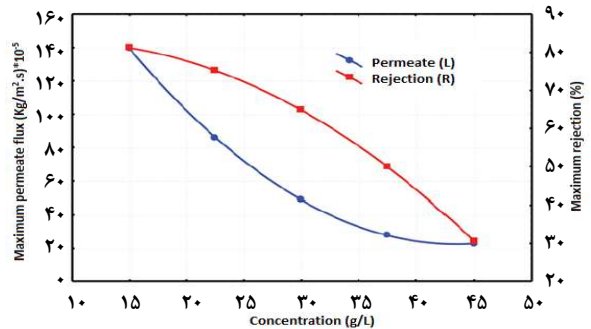
شکل ۹ اثر غلظت خوراک را بر فلاکس و میزان پس زنی در شرایط بهینه (دما ۵۰ درجه سلسیوس، سرعت جریان خوراک ۲۵۰ لیتر بر ساعت و فشار ۱۵ بار) نشان می‌دهد. همان گونه که

#### بهینه سازی شرایط عملیاتی در غشای اسمز معکوس

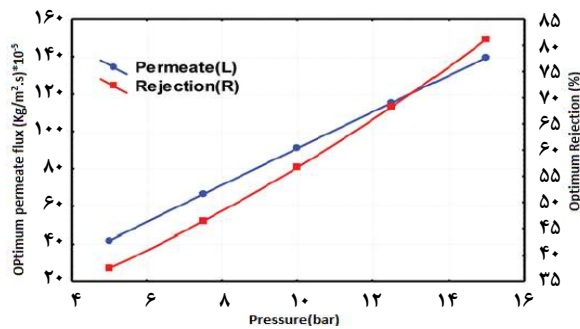
شکل ۷ اثرهای فشار و غلظت گلوکز را زمانی که دما و سرعت جریان در سطح مرکزی نگه داشته می‌شوند، نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود افزایش فشار تا ۱۵ بار سبب افزایش فلاکس تا بیشینه مقدار خود می‌شود. فاکتور غلظت اثر کاهشی بر پاسخ داشته است به طوری که مقدار شار به طرز چشمگیری در بازه تغییرهای غلظت تغییر می‌کند. همچنین سطح پاسخ نشان داده شده در شکل ۷ بیانگر اثرهای تقابلی بین فشار و غلظت می‌باشد. شکل ۸ اثرهای همزمان فشار و غلظت گلوکز را بر میزان دفع نشان می‌دهد. بیشترین مقدارهای میزان دفع در فشار ۱۵ بار دیده می‌شود.



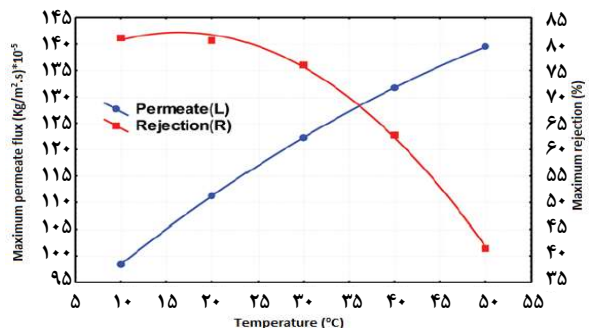
شکل ۱۱ - اثر سرعت جریان بر شار تراوه و میزان دفع در شرایط بهینه (غلظت: ۱۵ گرم بر لیتر، دما: ۵۰ درجه سلسیوس و فشار: ۱۵ بار)



شکل ۹ - اثر غلظت گلوکز در شار تراوه و میزان دفع در شرایط بهینه (دما: ۵۰ درجه سلسیوس، سرعت جریان: ۲۵۰ لیتر بر ساعت و فشار: ۱۵ بار)



شکل ۱۲ - اثر فشار بر شار تراوه و میزان دفع در شرایط بهینه (غلظت: ۱۵ گرم بر لیتر، دما: ۵۰ درجه سلسیوس و سرعت جریان: ۲۵۰ لیتر بر ساعت)



شکل ۱۰ - اثر دما بر شار تراوه و میزان دفع در شرایط بهینه (غلظت: ۱۵ گرم بر لیتر، سرعت جریان: ۲۵۰ لیتر بر ساعت و فشار: ۱۵ بار)

شکل ۱۲ اثر فشار عملیاتی را بر میزان دفع و تراوه نشان می‌دهد. بر اساس معادله (۱۷) میزان شار تراوه با افت فشار دو طرف غشا معادله مستقیم دارد. با این وجود فشار بر غلظت فرآورده اثر مخالف دارد. با کاهش فشار در سمت خوراک گلوکز بر روی سطح غشا انباشته می‌شود و منجر به افزایش فشار اسمزی می‌شود. به دنبال کاهش فشار اسمزی، نیروی محرکه (P - π) کاهش یافته، بنابراین تراوه کاهش می‌یابد. در فشار بالا پلاریزاسیون غلظتی بیشتر بوده و منجر به تجمع بیشتر مولکول‌ها در سطح غشا شده، بنابراین دفع افزایش می‌یابد.

### نتیجه‌ها به دست آمده از شبیه‌سازی با کامسول

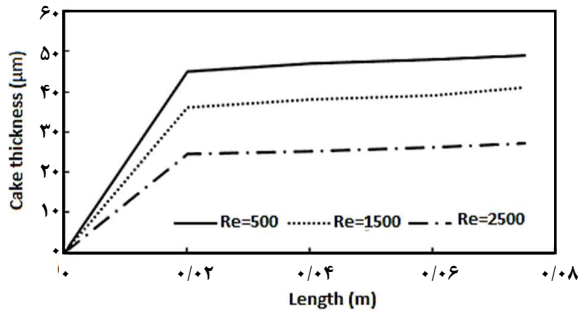
#### هندسه مسئله

همان‌گونه ذکر شد، لایه‌های خمیده یک المان مارپیچ سامانه اسمز معکوس که خوراک از بین آن‌ها عبور می‌کند، توسط یک کانال تخت تقریب زده می‌شود. اندازه‌های کانال و ویژگی‌های غشا برای این مسئله در جدول ۷ داده شده است. در این پژوهش جریان عمود

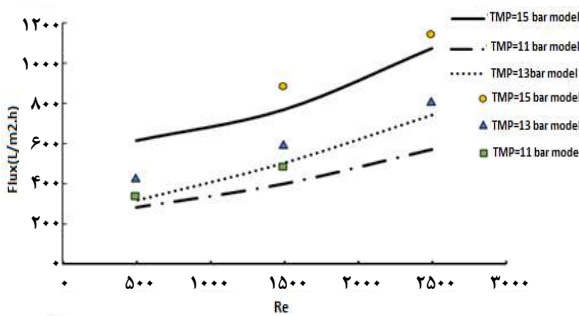
دیده می‌شود با افزایش غلظت گلوکز از ۱۵ تا ۴۵ گرم بر لیتر شار عبوری کاهش می‌یابد.

اثر دمای خوراک بر میزان تراوه و دفع گلوکز از غشا اسمز معکوس در شکل ۱۰ نشان داده شده است. افزایش دما بین ۱۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس در شرایط بهینه را افزایش می‌دهد و این در حالی است که میزان دفع گلوکز با افزایش دما کاهش می‌یابد. دمای بالا منجر به کاهش ویسکوزیته خوراک شده و ذره‌های محلول به راحتی از غشا انتقال می‌یابد. از سوی دیگر میزان دفع به جنس غشای اسمز معکوس و تخلخل آن نیز بستگی دارد. غشای ساخته شده در پژوهش حاضر توانایی افزایش دفع در دمای بالا را ندارد.

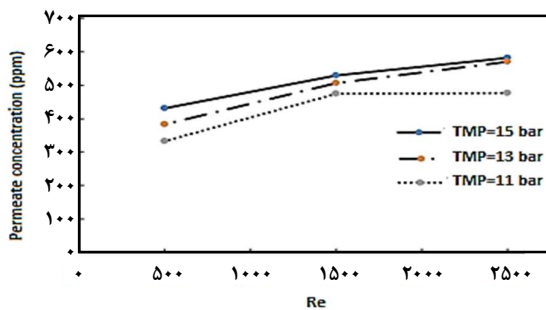
اثر سرعت جریان خوراک بر میزان تراوه و دفع در شکل ۱۱ نشان داده شده است. با افزایش سرعت میزان تراوه و دفع افزایش می‌یابد. به طور کلی ایجاد جریان توربولنتی به وسیله پمپ، همزن یا حرکت غشا اثر چشمگیری بر تراوه دارد. علاوه بر سرعت بالای جریان منجر به انتقال ذره‌ها چسبیده به غشا شده و مقاومت هیدرولیکی مربوط به یک تشکیل شده کاهش می‌یابد.



شکل ۱۴ - ضخامت لایه کیک تشکیل شده با تغییرهای سرعت



شکل ۱۵ - تغییرهای فلاکس با تغییرهای سرعت و فشار



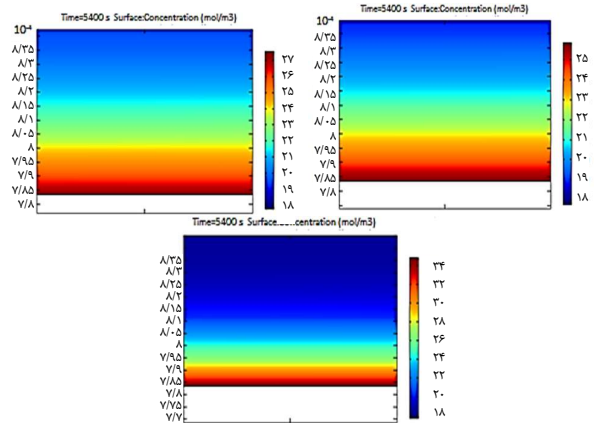
شکل ۱۶ - اثر سرعت بر میزان غلظت تراوه

همان گونه که در شکل ۱۴ دیده می شود افزایش سرعت منجر به کاهش ضخامت کیک تشکیل شده می شود. از سوی دیگر با افزایش سرعت شار عبوری از غشا نیز افزایش می یابد (شکل ۱۵). همان گونه که دیده می شود تطابق خوبی بین داده های به دست آمده آزمایشگاهی و مدل وجود دارد.

در سرعت های پایین، در زمان کمتر از ۱۰ دقیقه شار به حالت پایدار می رسد ولی در سرعت های بالاتر این افت شار با شیب کمتری صورت می گیرد که علت آن پدیده پلاریزاسیون غلظت در سرعت های کمتر می باشد.

جدول ۷ - مشخصه های هندسی و ویژگی های غشای ساخته شده

$L=300 \text{ mm}, H=2.5 \text{ mm}$	اندازه های هندسی
$1,36 \text{ ms}^{-1} \text{ Pa}^{-1} * 10^{-12}$	Lp
3-9	pH بازه
$0.85 * 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$	Bs
0.9981	$\sigma$



شکل ۱۳ - توزیع غلظت در صفحه غشای مورد نظر

بر صفحه، مقارن در نظر گرفته شده است. ابتدا آزمایش با آب خالص انجام شده و با اندازه گیری شار آب، ضریب نفوذپذیری غشا به دست آمده است. سپس آزمایش با محلول آب و گلوکز با بازه غلظت بین ۱۵ تا ۴۵ انجام شده است. فشار بیشینه اعمال شده به سامانه ۱۵ بار می باشد.

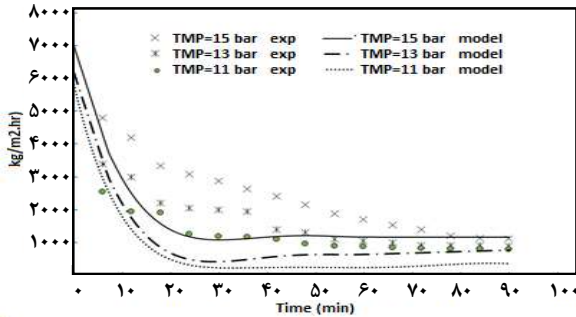
### اعتبار سنجی مدل

در این بخش اعتبار سنجی انجام شد. برای نشان دادن تطابق داده های آزمایشگاهی با مدل داده شده انجام شد. به این منظور در ابتدا برخی از پارامترهای مدل تخمین زده شد. روش تخمین غیر خطی پارامتر لونبرگ<sup>۱</sup> به همراه روش الگوریتم نیوتن-گوسین مورد استفاده قرار گرفت [۱۰-۸]. مقدارهای Bs و  $\sigma$  به ترتیب  $0.85 * 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  و  $0.9981$  می باشد. همچنین مقدارهای Lp در جدول ۷ نشان داده شده است. با استفاده از این جدول و فرمول محاسبه جزء دفع واقعی محاسبه می شود.

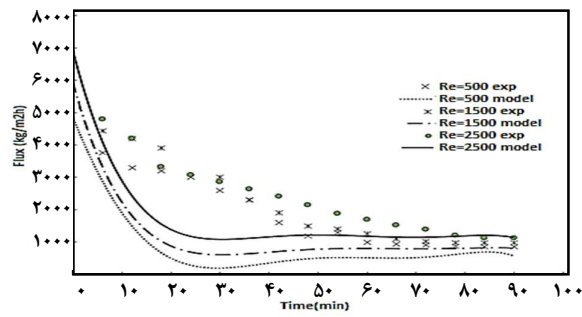
### تأثیر سرعت خوراک

نتیجه های مربوط به شبیه سازی با نرم افزار در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان گونه که کانتور توزیع غلظت نشان می دهد مقدار غلظت در سطح غشا به دلیل پلاریزاسیون غلظتی بیشتر می باشد.

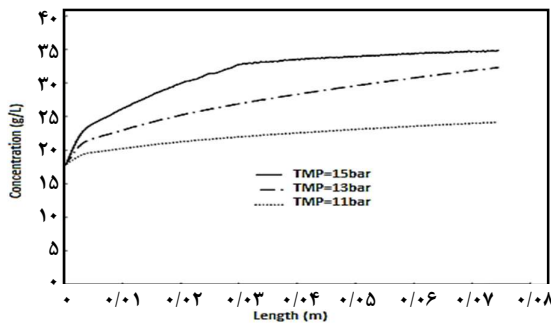
(1) Levenberg



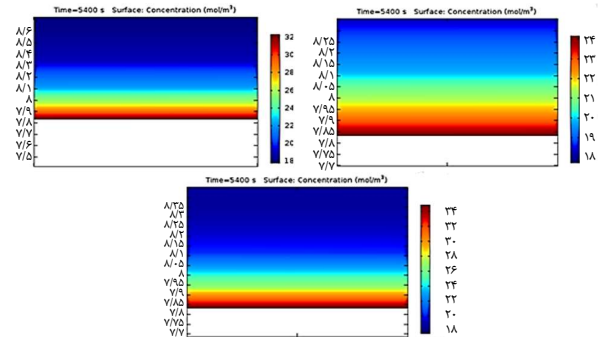
شکل ۱۹ - تغییرهای شار با زمان در فشارهای گوناگون



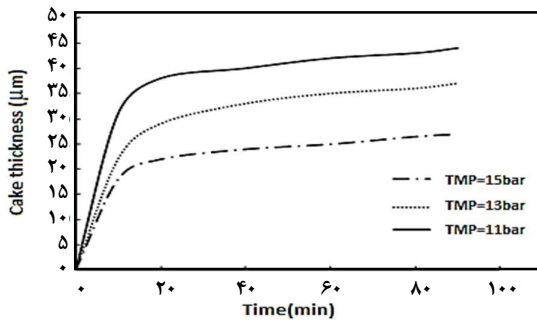
شکل ۱۷ - تغییرهای شار با زمان در سرعت‌های گوناگون



شکل ۲۰ - غلظت گلوکز در کیک تشکیل شده در فشارهای گوناگون



شکل ۱۸ - کانتور توزیع غلظت با افزایش فشار



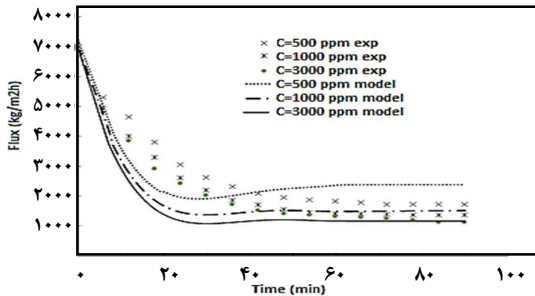
شکل ۲۱ - ضخامت لایه کیک وابسته به زمان با افزایش فشار

### تأثیر فشار عملیاتی

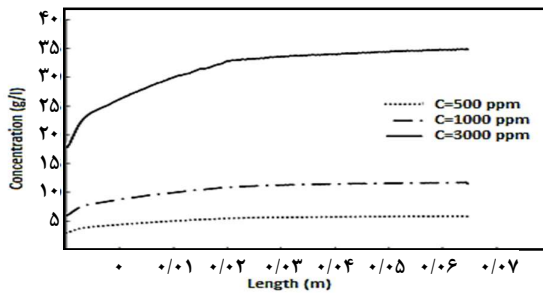
شکل‌های ۱۸ تا ۲۱ نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی را نشان می‌دهد. فشار اعمال شده به سامانه باعث می‌شود تا سیال ورودی بر فشار اسمزی غشا غلبه کرده و بر اساس مدل فشار اسمزی جریان از غشا عبور کند. کانتور توزیع غلظت افزایش غلظت را در ناحیه‌های نزدیک به سطح غشا با افزایش فشار نشان می‌دهد. نتیجه‌های این پژوهش نشان داده است که شار تراوه فرایند اسمز معکوس محلول در فشارهای پایین مورد بررسی در این پروژه از همان دقایق اولیه به شدت افت می‌کند. اما در فشارهای بالاتر، ۱۵ بار این افت شار در دقایق اولیه کم‌تر می‌باشد (شکل ۱۹). همچنین میزان شار عبوری از غشا در فشار ۱۵ بار از مقدار آن در ۱۱ بار بیش‌تر است. همان‌گونه که از شکل ۲۰ مشهود است با افزایش فشار، غلظت گلوکز در کیک تشکیل شده بیش‌تر می‌شود که علت آن افزایش میزان تراوه و دفع گلوکز از سطح غشا می‌باشد. همچنین با افزایش فشار میزان دفع یا پس زنی افزایش می‌یابد. افزایش فشار تا حد زیادی منجر به نفوذ اجباری آب در ساختار غشا می‌شود. با توجه به تخلخل غشاهای ساخته شده، میزان دفع افزایش می‌یابد (شکل ۲۲).

### تأثیر غلظت خوراک

نتیجه‌های مربوط به اثر غلظت خوراک بر عملکرد غشا در شکل‌های ۲۲ تا ۲۴ نشان داده شده است. کانتور نشان داده شده توزیع یکنواخت غلظت را در سطح غشا نشان می‌دهد به طوری که مقدار آن در غلظت‌های بالاتر خوراک بیش‌تر است. با افزایش غلظت خوراک در اثر افزایش فشار اسمزی به عنوان نیرو محرکه، میزان شار افزایش می‌یابد. در سرعت یکسان خوراک و فشار یکسان با افزایش غلظت خوراک کیک تشکیل شده و میزان گلوکز در آن افزایش می‌یابد.



شکل ۲۲ - تغییرهای شار با گذر زمان با افزایش غلظت خوراک



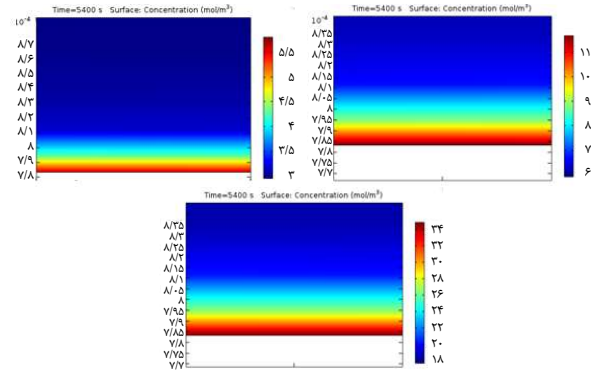
شکل ۲۳ - تغییرهای غلظت گلوکز در لایه کیک با افزایش غلظت ورودی

از مدل ترمودینامیکی غیر قابل برگشت اسپیگلر-کدم و با استفاده از نرم‌افزار کامسول ارزیابی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از شبیه‌سازی با نتیجه‌های تجربی که از یک سامانه اسمز معکوس (با غشای ساخته شده در این مطالعه) در مقیاس آزمایشگاهی و با همان سطح به‌دست آمده، مقایسه شده است. خطای موجود در بازه قابل قبولی می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که میزان شار عبوری از غشا در امتداد کانال کاهش می‌یابد. سرعت جریان خروجی در بازه‌های است که روی پروفایل کلی سرعت در کانال تاثیر زیادی نمی‌گذارد. با افزایش سرعت ورودی جریان، شار جریان تصفیه شده به میزان کمی افزایش می‌یابد. با افزایش فشار عملی به سامانه، شار فرآورده به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد و همچنین غلظت گلوکز روی دیواره (میزان دفع) نیز به همین ترتیب افزایش می‌یابد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۰

جدول ۸ - اثر افزایش غلظت ورودی بر ضخامت لایه کیک و غلظت گلوکز در آن

رینولدز	TMP (bar)	غلظت ورودی (ppm)	ضخامت لایه کیک ( $\mu\text{m}$ )	غلظت گلوکز در لایه کیک ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
۲۵۰۰	۱۵	۵۰۰	۲۴	۳-۵
۲۵۰۰	۱۵	۱۰۰۰	۲۶	۶-۱۲
۲۵۰۰	۱۵	۳۰۰۰	۲۷	۱۸-۳۶



شکل ۲۴ - کانتور توزیع غلظت با افزایش غلظت خوراک

## نتیجه‌گیری

به طور کلی، پیشرفت تکنولوژی اسمز معکوس از یک پدیده ساده آزمایشگاهی به یک روش بسیار مهم صنعتی برای تصفیه آب، مرهون پیشرفت تکنولوژی ساخت غشا بوده است. به طور معمول، غشای مورد استفاده در فرایند اسمز معکوس از استات سلولز، پلی آمید، پلی فنیل اکسید و غیره تهیه می‌شود. از آن جایی که هزینه غشاهای اسمز معکوس تجاری بالاست، در سال‌های اخیر، تهیه غشای اسمز معکوس که ویژگی‌های خوب یک غشای RO تجاری را داشته باشد، مورد توجه قرار گرفته است. در بخش اول مطالعه حاضر، از پلیمر پلی دی اگزانون به دلیل ویژگی‌های یگانه آن نظیر استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی، زیست تخریب پذیری و آبدوستی برای ساخت غشا استفاده شد. غشای ساخته شده دارای بازه ی عملکرد بالا در pH بالا و تحمل کلر می‌باشد. در بخش دوم، عملکرد غشا توسط پارامترهای دما، فشار، غلظت محلول خوراک و سرعت جریان خوراک به روش آزمایشگاهی و همچنین با استفاده

## مراجع

- [۱] ضامن م، رضاخانی ن، رجبی م، زینالی دانالو م.ا.، ارزیابی عملکرد سامانه ترکیبی آب گرم‌کن/آب شیرین‌کن خورشیدی خانگی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳): ۳۴ تا ۹۱ (۱۳۹۴).

- [۲] بیگم‌رادی ر.، صمیمی ع.ر.، محبی کلهری د.، مروری کوتاه بر غشاهای مرکب دارای نانولوله کربنی مورد استفاده در فرایند آب به ویژه نمک‌زدایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۴۰: ۱ تا ۲۲ (۱۴۰۰).
- [3] Murray-Gulde C., Heatley J.E., Karanfil T., Rodgers Jr.J.H., Myers J.E., Performance of a Hybrid Reverse Osmosisconstructed Wetland Treatment System for Brackish Oil Field, Produced Water, *Water Research*, **37**: 705–713 (2001).
- [4] Field R.W., Wu D., Howell J.A., Gupta B.B., Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling, *J. Membr. Sci.*, **100**: 259–272 (1995).
- [5] Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F., Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Anal. Chem.*, **28**: 350–356 (1956).
- [۶] مرادی ع.، "تعیین منحنی‌های عملکرد غشاهای اسمز معکوس با استفاده از مدل MD-SF-PF"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، بخش مهندسی شیمی (۱۳۷۱).
- [7] Spiegler K.S., Kedem, O., Thermodynamic of Hyperfiltration (Reverse Osmosis): Criteria for Efficient Membranes, *Desalination*, **1**: 311-326 (1966).
- [8] Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B., Separation of Binary Heavy Metals from Aqueous Solutions by Nanofiltration and Characterization of the Membrane using Spiegler–Kedem Model, *Chem. Eng. J.*, **150**: 181–187 (2009).
- [9] Ahmad A.L., Chong M.F., Bhatia S., Mathematical Modeling of Multiple Solutes System for Reverse Osmosis Process in Palm Oil Mill E Uent (POME) Treatment, *Chem. Eng. J.*, **132**: 183–193 (2007).
- [10] Al-Bastaki N., Removal of Methyl Orange Dye and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Salt from Synthetic Waste Water using Reverse Osmosis, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **43**: 1561–1567 (2004).