

کاربرد روش جدایی فازی القا شده توسط بخار برای ساخت غشای فراتصفیه بر پایه پلی فنیل سولفون

امین دهبان

آزمایشگاه تحقیقاتی فرآیندهای غشایی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

علی کارگری*⁺، فرزین ذکائی آشتیانی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش به بررسی اثر زمان جدایی فازی القا شده با بخار (VIPS) بر روی ساختار و عملکرد غشا پلی فنیل سولفون به عنوان یک پلیمر نوین برای ساخت غشا پرداخته شد. از محلول ۱۴ درصد وزنی پلیمر برای ساخت غشا استفاده شد. پس از ریخته گری محلول، فیلم پلیمری تشکیل شده برای مدت زمان مشخصی در معرض هوای مرطوب قرار داده شد تا ساختار متخلخل غشا تشکیل شود. ساختار و عملکرد غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، توزیع اندازه روزه ها، شار آب خالص و جداسازی آلبومین سرم گاوی (BSA) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده برای توزیع اندازه روزه ها نشان داد با افزایش زمان VIPS اندازه روزه های غشا افزایش یافت و تصاویر SEM نشان داد که با افزایش زمان VIPS ضخامت لایه چگال سطحی نازک تر شده و همچنین سطح غشا نخست صاف شده و سپس زیر شد. به هر حال، با افزایش زمان VIPS، شار آب خالص از $17/12$ تا $37/61$ L/(m².h) افزایش یافت. بررسی عملکرد غشا برای جداسازی آلبومین سرم گاوی (BSA) نشان داد که با افزایش زمان VIPS، جداسازی آلبومین سرم گاوی (BSA) از $71/3$ تا $52/7$ درصد کاهش یافته ولی شار محلول BSA از $6/94$ تا $17/36$ L/(m².h) افزایش می یابد. به طور کلی، فرایند جدایی فازی القا شده با بخار یک روش مؤثر برای ساخت غشا با ویژگی های متفاوت از یک محلول است. اگر غشای با ویژگی های ضد رسوب گرفتگی نیاز باشد باید از زمان VIPS کم استفاده شود و اگر غشای با شار بالا مورد نظر باشد، باید زمان VIPS بالا به کار گرفته شود.

واژه های کلیدی: غشا؛ فراتصفیه؛ پلی فنیل سولفون؛ جدایی فازی القا شده با بخار؛ آلبومین سرم گاوی.

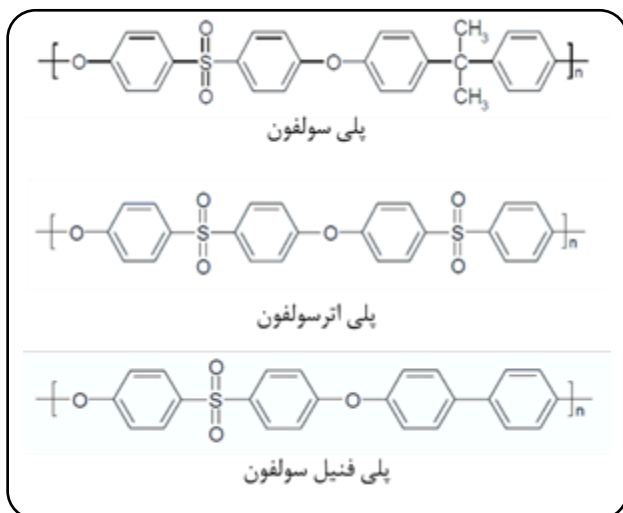
KEYWORDS: Membrane, Ultrafiltration, poly (phenyl sulfone), vapor induced phase separation, BSA.

مقدمه

غشا به عنوان یک مانع گزینش پذیر بین دو فاز تعریف می شود که با کنترل عبور مواد و کند کردن سرعت عبور برخی از مواد باعث جداسازی می شود و در واقع مهم ترین ویژگی غشاء توانایی کنترل نرخ نفوذ برای اجزاء گوناگون است. فناوری های غشائی به عنوان

*E-mail: kargari@aut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات



شکل ۱- ساختار زنجیره اصلی پلی آریل سولفون‌ها [۸].

یک ماده پلیمری برای ساخت غشاء مورد توجه قرار گیرد [۹، ۸]. در سال‌های اخیر توجه زیادی به ساخت غشاء با استفاده از PPSU برای استفاده در فرایندهای گوناگون در مقیاس آزمایشگاهی شده است [۸ - ۱۵] ولی هنوز ساخت غشا با استفاده از این پلیمر به صورت تجاری در نیامده است حال آنکه غشاءهای بر پایه‌ی PSF و PES به صورت گسترده‌ای تجاری شده‌اند. با مراجعه به فرآورده‌های تولیدی شرکت‌های بزرگ و معتبر غشائی مانند میلی‌پور و سارتوریوس می‌توان دید که هنوز غشایی که بر پایه‌ی PPSU باشد را به بازار عرضه نکرده‌اند [۱۷، ۱۶].

فنگ و همکاران [۱۸] به بررسی اثر افزودنی PEG بر روی ویژگی‌های غشاءهای ساخته شده از پلی فنیل سولفون و همچنین پلی فنیل سولفون سولفون شده (sPPSU) پرداختند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که افزودن PEG به محلول پلیمری دارای PPSU تأثیر چندانی بر ویژگی‌ها و ساختار غشاء ساخته شده ندارد. ولی افزودن آن به محلول دارای sPPSU بر روی ساختار و عملکرد غشا تأثیر می‌گذارد به طوری در غشاءهای بدون PEG، مقطع غشاء دارای ماکرومنفذ می‌باشد ولی با افزایش غلظت PEG در محلول، ماکرومنفذها کوچک‌تر شده تا اینکه سرانجام از بین رفته و ساختار اسفنجی جایگزین ساختار انگشتی غشاء می‌شود. همچنین افزایش غلظت PEG موجب کاهش شار آب خالص شده به طوری که شار آب در غلظت PEG برابر صفر برابر ۳۵/۸ LMH/bar بوده ولی وقتی غلظت آن در محلول به چهار درصد وزنی افزایش می‌یابد شار آب خالص به ۲۳/۰ LMH/bar کاهش یافته و در غلظت هشت درصد از PEG به ۲۴/۷ LMH/bar افزایش می‌یابد.

فرایندهای پیشرفته برای جداسازی و تغلیظ مواد استفاده می‌شوند. غشاءها جایگاه ویژه‌ای در صنایع شیمیایی دارند و به صورت گسترده برای کاربردهای گوناگون جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در فرایندهای جداسازی گازی از غشاءهای چگال استفاده می‌شود زیرا که جداسازی در این فرایندها به قدرت حل شدن و نفوذ در فیلم پلیمری بستگی دارد ولی در فرایندهای جداسازی فاز مایع از غشاءهای متخلخل استفاده می‌شود که با توجه به اندازه ذره‌ها که باید جدا شوند غشاءها با اندازه روزنه‌های گوناگون تهیه می‌شوند به عنوان نمونه غشاءهای میکروفیلتراسیون دارای اندازه روزنه‌ها بین ۰/۱ تا ۱۰ μm می‌باشند، غشاءهای فراتصفیه دارای اندازه روزنه‌ها در بازه‌ی ۲ تا ۱۰۰ nm می‌باشند و اندازه روزنه‌های غشا در فرایند نانوفیلتراسیون حدود ۱ nm است. فرایند فراتصفیه یکی از فرایندهایی است که برای جداسازی در فاز مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. فراتصفیه یک فرایند غشائی با نیرومحرکه فشاری است که مکانیسم جداسازی آن براساس غربالگری و اندازه ذره‌ها صورت می‌گیرد، به این ترتیب که ذره‌هایی که اندازه آن‌ها از روزنه‌های غشا کوچک‌تر است از روزنه‌های غشا عبور کرده ولی ذره‌هایی که اندازه آن‌ها از روزنه‌های غشا بزرگ‌تر است توسط غشاء پس‌زده می‌شوند [۱-۳]. از مهم‌ترین کاربردهای فرایند فراتصفیه استفاده در تصفیه آب، پساب‌های صنعتی، صنایع غذایی، صنایع پزشکی می‌باشد [۴-۶].

مواد پلیمری بسیاری برای ساخت غشا برای استفاده در فرایندهای غشایی به کار گرفته می‌شوند. از میان پلیمرهای گوناگون، پلی آریل سولفون‌ها به دلیل دسترسی آسان، پایداری گرمایی، استحکام بالا و توانایی کار کردن در بازه‌ی گسترده‌ای از pH برای ساخت غشا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سه عضو مهم پلی سولفون‌ها که برای ساخت غشا استفاده می‌شوند شامل پلی سولفون (PSF)، پلی اترسولفون (PES) و پلی فنیل سولفون (PPSU) می‌باشند که به ترتیب دارای دمای انتقال شیشه‌ای ۱۸۵، ۲۲۰ و ۲۲۰ سلسیوس می‌باشند [۷]. ساختار زنجیر اصلی پلی آریل سولفون‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. پلی فنیل سولفون عضو تازه‌تر پلی آریل سولفون‌ها است که دارای دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر از پلی سولفون و برابر پلی اترسولفون می‌باشد. پلی فنیل سولفون نسبت به دو عضو دیگر دارای ویژگی‌های بهتری است از جمله می‌توان به مقاومت در برابر هیدرولیز شدن، مقاومت شیمیایی و مکانیکی بالاتر، مقاومت در برابر لوله‌ای شدن و ... اشاره کرد. داشتن چنین ویژگی‌هایی موجب شده است تا پلی فنیل سولفون به عنوان

قدشستگی و همکاران [۲۳] با روش VIPS غشاهای میکروفیلتراسیون از جنس PES تهیه کردند و با استفاده از روش طراحی آزمایش RSM-CCD اثر همزمان تغییر زمان VIPS و رطوبت نسبی را بر روی عملکرد غشا بررسی کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که در زمان VIPS بالا و رطوبت نسبی زیاد و همچنین در زمان VIPS کم و رطوبت نسبی پایین شار عبوری از غشا بیش‌تر است.

فان و همکاران [۲۴] اثر زمان VIPS را بر روی غشاهای میکروفیلتراسیون PVDF بررسی کردند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش زمان VIPS از صفر تا پنج دقیقه، اندازه حفره‌های غشا از 0.17 به $0.51 \mu\text{m}$ افزایش یافته و شار عبوری از غشا نیز از $15/7$ به $22/4 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ افزایش یافته است. همچنین افزایش زمان VIPS در این بازه موجب افزایش زاویه تماس از $71/20$ به $145/70$ درجه شد.

پنگ و همکاران [۲۵] اثر زمان VIPS را در بازه صفر تا 40 ثانیه در رطوبت نسبی ثابت 68 درصد و غلظت پلیمر 15 درصد وزنی برای ساخت غشا PSF بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که غشای ساخته شده بدون قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب دارای ساختار دوتایی پیوسته^(۲) در لایه سطحی بالا است. با قرار گرفتن فیلم پلیمری در معرض هوای مرطوب و افزایش زمان VIPS تا 20 s ساختار دوتایی پیوسته با یک سطح چگال جایگزین شده که تعدادی روزه‌های بزرگ در سطح دیده می‌شود. با افزایش زمان VIPS به 30 s این حفره‌های بزرگ نیز از بین رفته و در زمان VIPS برابر 40 s ثانیه یک سطح به طور کامل چگال تشکیل می‌شود. همچنین آن‌ها دیدند که افزایش زمان VIPS موجب کاهش ضخامت لایه بالایی می‌شود.

در سال‌های اخیر، پلی‌فنیل سولفون به دلیل ویژگی‌های بسیار خوبی که دارد بسیار مورد توجه پژوهشگران برای ساخت غشا قرار گرفته است [۱۸، ۱۹، ۸] ولی شار آب کم عبوری از غشاء (حدود $1/12 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) [۱۹] یک مانع برای توسعه کاربردهای آن در سطح صنعتی است. از طرفی فرایند جدایی فازی القا شده با بخار، یک روش مناسب و کم هزینه برای ساخت غشا است چرا که در آن نیازی به استفاده از مواد شیمیایی و افزودنی به محلول پلیمری نمی‌باشد و همچنین با توجه به پژوهش‌های انجام شده استفاده از این روش در ساخت غشاء موجب افزایش شار غشا می‌شود [۲۳، ۲۴]. بنابراین در این پژوهش به بررسی عملکرد

درویش‌منش و همکاران [۸، ۱۰] از پلیمر PPSU برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون تحت و لیاف توخالی مقاوم در برابر حلال استفاده کردند. آن‌ها میزان شار و مقاومت غشاهای ساخته شده را در برابر تعدادی از حلال‌های مانند: اتیل استات، نرمال هگزان، تولوئن، دی‌اتیل اتر، ایزوپروپانول، استون، متانول، اتانول، متیل اتیل کتون و نرمال هپتان بررسی کردند. آن‌ها دید که با افزایش زمان قرار گرفتن حلال‌ها شار غشاء افزایش یافته ولی میزان جداسازی کاهش یافته است. غشاهای ساخته شده در برابر استون و تولوئن مقاومت نداشته و ساختار آن‌ها پس از تماس با استون و تولوئن از بین رفت [۸]. در مورد غشاهای لیاف توخالی، دیده شد که پس از در تماس قرار گرفتن غشا با حلال‌های نرمال هگزان، دی‌اتیل اتر، ایزوپروپانول، متانول، اتانول و نرمال هپتان طول غشا افزایش یافت در حالی که طول غشا پس از تماس با اتیل استات، استون و تولوئن کاهش یافت و غشایی که در تماس با متیل اتیل کتون قرار گرفت، ناپایدار شد [۱۰].

شار عبوری از غشاهای PPSU ساخته شده توسط سانی و همکاران [۱۹] برای آب و حلال‌های متانول، اتانول و پروپانول اندازه‌گیری شد. بر طبق این پژوهش شار به‌دست آمده برای غشاهای ساخته شده با 17 درصد وزنی پلیمر برای متانول، اتانول، ایزوپروپانول و آب به ترتیب برابر $40/0$ ، $15/07$ ، $10/14$ و $1/12 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ به‌دست آمد.

از میان روش‌های گوناگون ساخت غشاء، فرایند جدایی فازی به صورت گسترده برای تهیه غشاهای متخلخل استفاده می‌شود. در فرایند جدایی فازی، محلول پلیمری به صورت فیلم نازک یا لیاف توخالی ریخته‌گری می‌شود و سپس در حمام غیرحلال فروبرده شده تا جدایی فازی انجام شود و ساختار متخلخل غشاء تشکیل شود. فرایند جدایی فازی القا شده با بخار^(۱) (VIPS) یکی از این روش‌های جدایی فازی است. در این فرایند، محلول پلیمری ریخته‌گری شده پیش از قرار گرفتن در حمام غیرحلال، نخست برای مدت زمان مشخصی در معرض هوای مرطوب دارای بخارهای غیرحلال (به طور معمول بخار آب) قرار داده شده و سپس وارد حمام انعقاد می‌شود. با قرار گرفتن محلول پلیمری در معرض بخارات غیرحلال، جذب غیرحلال در سطح محلول انجام می‌شود. جذب بخار در سطح محلول می‌تواند به علت میعان بخار یا جذب غیرحلال توسط حلال، به دلیل میل ترکیبی زیاد بین حلال و غیرحلال، صورت گیرد. جذب بخار آب در این مرحله باعث تشکیل ساختار متخلخل در غشا می‌شود [۲۰-۲۲].

(۱) Vapor-induced phase separation

(۲) Bi-continuous

محلول ۱۴ درصد وزنی به مقدار از پیش وزن شده NMP افزوده شد. سپس مخلوط پلیمر و حلال برای مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن در دمای اتاق قرار داده شد تا پلیمر در حلال حل شده و محلول شفاف و یکنواختی ایجاد کند. به این محلول پلیمری به مدت ۲۴ ساعت استراحت داده شد تا به طور کامل حباب‌زدایی شود. پس از حباب‌زدایی کامل، محلول توسط فیلم کش به صورت فیلم نازک با ضخامت $200\ \mu\text{m}$ بر روی یک شیشه به طور کامل صاف و بدون خش ریخته‌گری شده و بلافاصله در معرض هوای مرطوب با رطوبت نسبی ۹۵ درصد و دمای ۳۵ سلسیوس در محفظه‌ی VIPS قرار داده شد. غلظت رطوبت در فاز بخار تأثیر زیادی بر اندازه‌ی هسته‌های اولیه بر روی سطح فیلم مرطوب دارد. در نزدیکی نقطه اشباعیت کامل، هسته‌های بسیار ریز ولی با تعداد زیاد روی سطح میعان می‌کنند که این هسته‌ها در حمام انعقاد رشد کم‌تری دارند ولی اگر درصد اشباعیت کاهش پیدا کند تعداد هسته‌های کم‌تری در سطح تشکیل می‌شود اما از نظر اندازه بزرگ هستند که در حمام انعقاد رشد بیش‌تری دارند و حفرات با اندازه‌ی بزرگ بر روی سطح تشکیل می‌شود. به همین دلیل در این پژوهش از رطوبت بالا نزدیک به نقطه‌ی اشباعیت استفاده شد تا روزهایی با اندازه تا حد امکان کوچک‌تر ولی به تعداد زیاد بر روی سطح تشکیل شود و به این ترتیب افزایش رطوبت موجب کاهش اندازه روزه‌ها می‌شود [۲۸-۲۶]. پس از مدت زمان مشخصی (۰، ۳۰ و ۶۰ ثانیه) که فیلم پلیمری در معرض هوای مرطوب قرار گرفت، آن را از دستگاه خارج کرده و به مدت ۲۴ ساعت در حمام آب خالص در دمای محیط قرار داده تا حلال آن به صورت کامل خارج شود و سرانجام به مدت یک روز به حالت آزاد در محیط قرار داده شد تا خشک شود.

کم بودن زمان VIPS باعث می‌شود که تأثیر VIPS بر ساختار نهایی غشاء ناچیز شود و حمام انعقاد تعیین‌کننده‌ی ساختار و مشخصات غشاء نهایی شود. از سوی دیگر نیز افزایش بیش از حد زمان VIPS باعث بزرگ شدن نامطلوب اندازه‌ی روزه‌ها می‌شود [۲۳]. با توجه به اطلاعات موجود و نیز نتیجه‌های آزمون‌های مقدماتی، بازه‌ی زمانی بین ۳۰ تا ۶۰ ثانیه به عنوان مناسب‌ترین بازه‌ی زمانی برای انجام آزمایش‌ها تشخیص داده شد.

طرح‌واره‌ی از سامانه‌ی مورد استفاده برای ایجاد هوای مرطوب (VIPS) در شکل ۲ نشان داده شده است. نخست آب درون مخزن گرم‌ا داده می‌شود تا بخار شود پس از این که اتاقک از رطوبت اشباع شد،

و ویژگی‌های ساختاری غشاء ساخته شده از پلی فنیل سولفون با استفاده از روش جدایی فازی القاء شده با بخار پرداخته می‌شود. استفاده از این روش برای ساخت غشاهای فراتصفیه از پلیمر PPSU برای اولین بار است که صورت می‌گیرد. بررسی ریخت‌شناسی و عملکردی غشاءهای ساخته شده به کمک تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، تعیین توزیع اندازه حفرات، شار آب خالص و تخلخل انجام می‌شوند. همچنین عملکرد غشاءهای ساخته شده در جداسازی آلبومین سرم گاوی (BSA) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

مواد

پلی فنیل سولفون (Radel R-5000 NT) از شرکت Solvay آمریکا خریداری شد. از NMP با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به عنوان حلال برای تهیه محلول‌های پلیمری استفاده شد که از شرکت مرک خریداری شد. آلبومین سرم گاوی (BSA) دارای ۹۸ درصد پروتئین از شرکت Equitech-Bio آمریکا خریداری شد. ایزوبوتانول با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و متانول با خلوص ۹۸ درصد به ترتیب از شرکت مرک و پتروشیمی فناوریان تهیه شدند. نمک‌های NaCl، KCl ، Na_2HPO_4 و KH_2PO_4 به صورت فوق خالص^(۱) در ساخت بافر استفاده شدند و از شرکت امرتات شیمی ایران تهیه شدند. از آب مقطر به عنوان غیرحلال در حمام انعقاد و همچنین در اتاقک VIPS استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای انجام جدایی فازی به روش VIPS از یک اتاقک شیشه‌ای که بر روی مخزن آب مقطر قرار گرفته استفاده شد. برای اندازه‌گیری ضخامت غشاء از میکرومتر دیجیتالی (مدل MDC-25SB، ساخت Mitutoyo ژاپن) استفاده شد. برای اندازه‌گیری شار آب خالص از مدول غشائی از جنس پلکسی‌گلاس با سطح فعال $15/90\ \text{cm}^2$ و برای جداسازی BSA از یک مدول از جنس استیل ضد زنگ با سطح فعال $15/20\ \text{cm}^2$ استفاده شد. از دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل Lambda-25، شرکت Perkin-Elmer آمریکا) برای آنالیز BSA استفاده شد.

تهیه محلول و ساخت غشاء

مقدار مشخصی از گرانول‌های پلی فنیل سولفون برای تهیه

(۱) Extra Pure

$$J_w = \frac{V}{A.t} \quad (2)$$

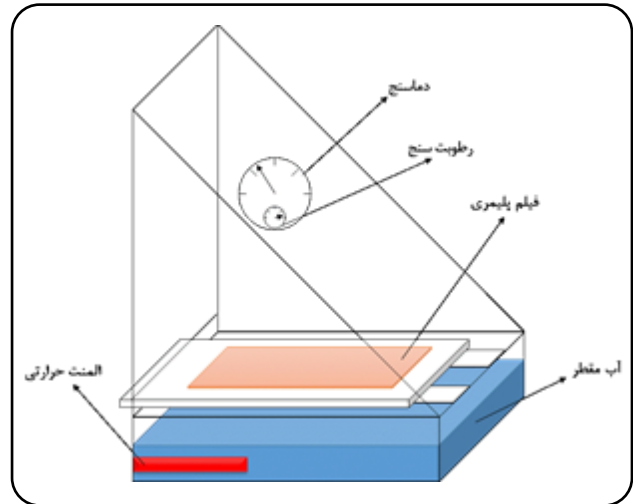
که در این معادله J_w شار آب خالص ($L/(m^2.h)$)، V حجم آب تراویده شده از غشاء (L)، A سطح غشا (m^2) و t زمان (h) است. متوسط اندازه روزنه‌های غشا براساس شار آب خالص با استفاده از معادله گراوت-الفورد-فری (معادله‌ی (۳)) محاسبه شد [۲۹، ۱۳].

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.90 - 1.75\varepsilon) \times 8\mu l Q}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (3)$$

که معادله‌ی فوق r_m شعاع متوسط روزنه‌ها (m)، μ گرانیوی آب در دمای $25^\circ C$ ($10^{-4} Pa.s$)، Q شدت جریان آب خالص (m^3/s) و ΔP اختلاف فشار بین دو سمت غشاء (Pa) می‌باشد.

توزیع اندازه روزنه‌ها

برای به دست آوردن توزیع اندازه روزنه‌ها در این غشاء فراتصفیه از روش جایگزینی مایع - مایع^(۱) (LLDP) استفاده شد. در این روش نخست روزنه‌های غشا با یک مایع مشخص پر شده و سپس از مایع دیگری که با مایع اول قابل امتزاج نمی‌باشد برای بیرون راندن مایع اول از درون روزنه‌ها استفاده می‌شود. این روش از نظر مفهومی بسیار شبیه اندازه‌گیری توزیع روزنه‌ها با روش فشار حباب است با این تفاوت که به فشار بسیار کم‌تری برای بیرون راندن مایع از درون روزنه‌ها نیاز است زیرا کشش بین سطحی مایع/مایع بسیار کم‌تر از کشش بین سطحی مایع/گاز می‌باشد. برای این کار، نخست مخلوطی از آب/متانول/ایزوبوتانول با نسبت ۱۵/۷/۲۵ تهیه شد که پس از هم‌زدن کامل و دادن زمان اقامت طولانی به صورت دو فاز می‌آید. یک فاز غنی از الکل و فاز دیگر غنی از آب می‌باشد. برای به دست آوردن توزیع اندازه روزنه‌ها، نخست نمونه غشا به مدت یک روز درون فاز غنی از الکل قرار داده شد تا روزنه‌های آن از مایع پر شوند. سپس از فاز غنی از آب به عنوان مایع جایگزین به درون حفرات تزریق شد. با تغییر فشار مایع ورودی به غشا (مایع جایگزین) و اندازه‌گیری شدت جریان مایع خروجی از غشا می‌توان فشار تسلیم روزنه‌ها با اندازه‌های گوناگون را به دست آورد. سپس با استفاده از معادله‌ی یانگ - لاپلاس (معادله‌ی (۴)) می‌توان ارتباط اندازه حفره‌ی غشاء با فشار تسلیم را به دست آورد [۳۱، ۳۰].



شکل ۲- طرح‌واره‌ای از سامانه مورد استفاده در فرایند VIPS.

رطوبت‌سنج مقدار ۹۵ درصد رطوبت را نشان می‌دهد. در این حالت فیلم ریخته‌گری شده درون اتاقک قرار داده می‌شود.

تعیین مشخصات غشا

ضخامت و تخلخل

ضخامت غشاء با استفاده از یک میکرومتر دیجیتالی (مدل MDC-25SB، ساخت Mitutoyo ژاپن) با دقت ± 1 میکرومتر در چندین نقطه اندازه‌گیری شد و میانگین آن‌ها گزارش شده است. تخلخل حجمی کل غشا با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود [۸].

$$\varepsilon = \left(\frac{A.I - \left(\frac{m}{\rho_p} \right)}{A.I} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله ε درصد تخلخل کل، A سطح غشاء، I ضخامت کل غشاء، m وزن نمونه غشاء و ρ_p دانسیته پلیمر است.

شار آب خالص و متوسط اندازه حفره‌ها

برای اندازه‌گیری شار آب خالص از یک سامانه بن‌بستی استفاده شد. برای این منظور نخست غشا را برای یک ساعت زیر فشار ۶ بار قرار داده سپس فشار به ۵ بار کاهش داده شده و در فشار ۵ بار شار آب خالص اندازه‌گیری شد. شار آب خالص با استفاده از معادله‌ی (۲) محاسبه شد.

(۱) Liquid-liquid displacement porosimetry

مدرج قرار گرفته بر روی یک ترازوی دیجیتال استفاده شد به این ترتیب همزمان هم حجم و هم وزن تراوه قابل تعیین بود.

برای بررسی توانایی غشا در جداسازی BSA، نخست محلولی با غلظت ۲۰۰ ppm از BSA در محلول بافر نمک فسفات (PBS، pH=۷/۴) حل شد. جداسازی BSA در فشار ۵ bar و شدت جریان خوراک ۱۸ L/h انجام شد.

شرایط عملیاتی برای این آزمایش به گونه‌ای انتخاب شد که مقادیر پس زنی به واقعیت نزدیک باشد به همین دلیل محلول به صورت رقیق انتخاب شد تا ایجاد پلاریزاسیون شدید نکرده و موجب تشکیل کیک ضخیم بر روی سطح غشاء نشود. فشار عملیاتی هم به گونه‌ای انتخاب شد که شدت جریان تراوه به حدی نباشد که ایجاد پلاریزاسیون غلظتی شدید نماید زیرا در هر دو حالت، غلظت واقعی حل شونده در سطح غشاء با غلظت آن در توده‌ی مایع یکسان نخواهد شد و پس زنی محاسبه شده واقعی نخواهد بود. شدت جریان خوراک نیز به همین دلایل در بیش‌ترین مقدار خود قرار داده شد.

به منظور تأیید درستی نتیجه‌ها، هر آزمایش سه مرتبه تکرار شد و میانگین نتیجه‌ها گزارش شد.

غلظت BSA به روش اسپکتروفوتومتری و با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر Perkin-Elmer مدل Lambda-25 در طول موج ۲۷۸ nm تعیین شد [۳۲، ۳۳]. درصد جداسازی BSA با استفاده از معادله‌ی (۵) محاسبه شد.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

که در این معادله R درصد جداسازی، C_p و C_f به ترتیب غلظت BSA در سمت فراورده تراوه و خوراک می‌باشد. همچنین برای بررسی اثر فشار بر روی شار محلول BSA، شار غشاء در سه فشار ۳، ۴ و ۵ bar برای مدت پنج ساعت اندازه‌گیری شد و شار تراوه با معادله‌ی (۶) محاسبه شد.

$$J_v = \frac{V}{A.t} \quad (6)$$

که در آن J_v شار تراوه بر حسب $L/(m^2.h)$ است.

نتیجه‌ها و بحث

اثر زمان VIPS بر روی ویژگی‌های غشاء

برای بررسی اثر زمان VIPS بر ساختار و عملکرد غشاها، سه نمونه غشا با ترکیب و شرایط به طور کامل یکسان ساخته شده و

$$r_p = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (4)$$

که در آن r_p شعاع حفره، σ کشش بین سطحی دو مایع و ΔP اختلاف فشار اعمالی در دو سمت غشا می‌باشد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی

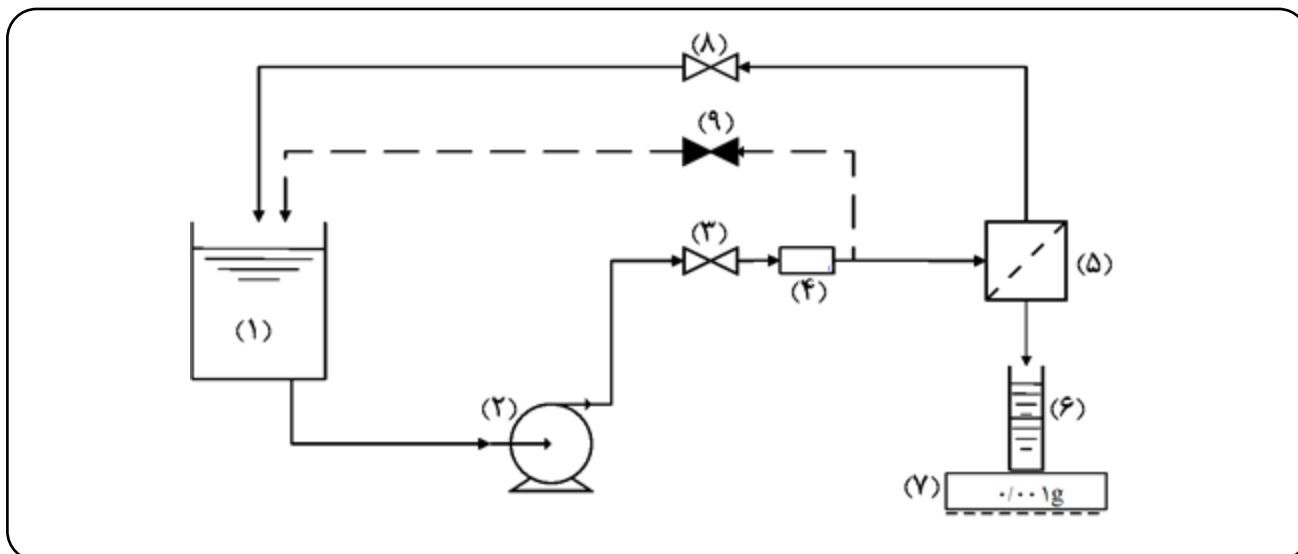
برای بررسی ریخت شناسی سطح مقطع و سطح غشا میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل KYKY-EM3200) استفاده شد. پیش از عکس برداری، نخست نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شد و با یک لایه از فلز طلا پوشش داده شد و سپس از نمونه عکس SEM گرفته شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس

زاویه تماس آب با غشاء با استفاده از یک دستگاه اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس مجهز به یک دوربین Canon از نوع CCD عکس برداری شد. از هر غشاء بین ۴-۸ نقطه به صورت تصادفی برای عکس برداری انتخاب شد. برای این کار نخست قطره آب به مقدار ۵ μL بر روی سطح غشاء به آرامی چکانده شده و سپس با استفاده از دوربین از قطره آب بر روی سطح غشاء عکس گرفته شد. زاویه تماس بین آب و سطح غشاء با استفاده از نرم افزار ImageJ تعیین شد.

بررسی عملکرد غشاء

عملکرد غشای فراتصفیه در یک سامانه جریان متقاطع مطابق با شکل ۳ مورد ارزیابی قرار گرفت. مدول غشائی مورد استفاده از جنس استیل ضد زنگ (AISI-316L) بوده و دارای دو نیمه (فک) است که غشاء با سطح فعال $15/20 \text{ cm}^2$ در بین آنها قرار می‌گیرد. در زیر غشا از توری با اندازه روزنه‌ها یک میلی‌متر به عنوان ساپورت غشا استفاده شد. فک بالا دارای حفرات دایره‌ای به قطر ۲mm برای ورود خوراک به سطح غشاء است و فاصله فضای خوراک در بالای غشاء نیز برابر ۲mm است. خوراک از مخزن به حجم ۲L توسط پمپ دیافراگمی به سمت مدول غشائی پمپاژ می‌شود. قبل از وارد شدن به مدول، نخست شدت جریان خوراک اندازه‌گیری می‌شود. برای تنظیم شدت جریان از شیر سوزنی (۳) استفاده شد. پس از ورود خوراک به مدول غشائی، بخشی از خوراک از غشا عبور کرده (تراوه) و مابقی (پسماند) از سمت دیگر مدول خارج شده و به مخزن برمی‌گردد. تنظیم فشار عملیاتی با استفاده از یک شیر رگولاتور جریان برگشتی انجام شد. برای جمع‌آوری تراوه، از یک استوانه‌ی



شکل ۳- طرح‌واره‌ای از سامانه فراتصفیه با جریان متقاطع. (۱) مخزن خوراک، (۲) پمپ دیافراگمی، (۳) شیر کنترل جریان، (۴) جریان سنج، (۵) مدول غشایی، (۶) استوانه مدرج برای جمع‌آوری محصول، (۷) ترازوی دیجیتال، (۸) شیر کنترل فشار، (۹) جریان کنار گذر.

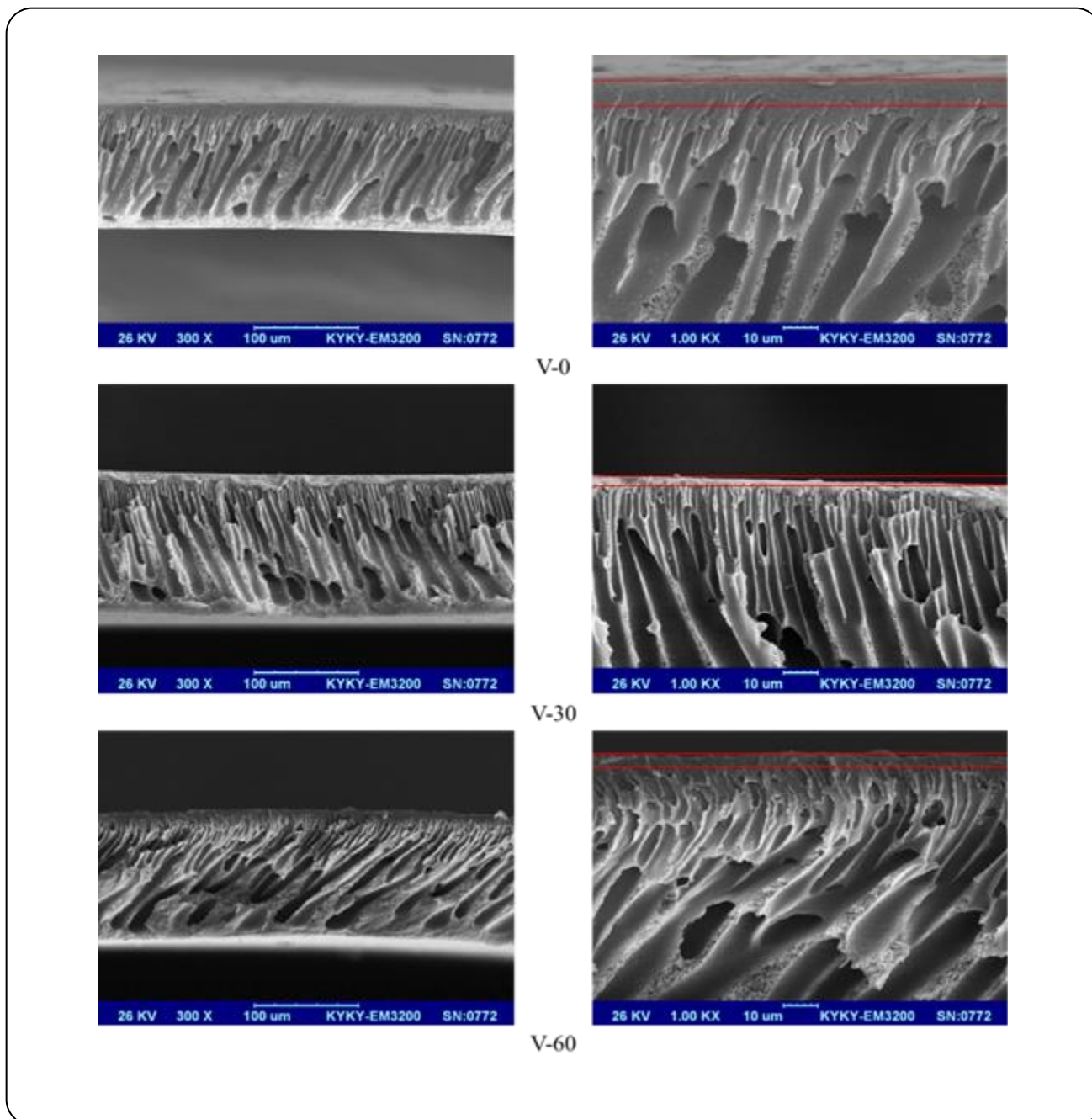
از صفر تا ۴۰ ثانیه، متوسط اندازه حفره‌های غشاء کاهش پیدا کرد و همچنین ساختار شبکه‌ای سطح غشاء از بین رفته و یک سطح صاف تشکیل شد [۲۵]، که این نتیجه‌ها با نتیجه به‌دست آمده برای پژوهش حاضر تا زمان VIPS برابر ۳۰ ثانیه همخوانی خوبی دارد. ولی با افزایش زمان VIPS تا ۶۰ ثانیه و از بین رفتن لایه ژل، به دلیل افزایش جذب آب، اندازه حفره‌ها افزایش یافت.

با قرار دادن فیلم محلول پلیمری در معرض هوای مرطوب در محیط VIPS، بخار آب در سطح فیلم جذب می‌شود. جذب آب در سطح فیلم باعث وارونگی فازی جزئی در سطح فیلم شده به طوری که هنگام ورود به حمام انعقاد سطح فیلم به سرعت جامد شده و مانع انتقال سریع حلال از محلول پلیمری به حمام انعقاد می‌شود. در این حالت، از انتقال زنجیره‌های پلیمر به همراه حلال از عمق فیلم به سطح کاسته شده و در نتیجه ضخامت لایه چگال سطحی کاهش پیدا می‌کند. شکل ۵ اثر زمان VIPS بر ساختار سطحی این غشاها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، غشا ساخته شده با زمان VIPS برابر ۳۰ ثانیه، دارای سطح صاف‌تری در مقایسه با سایر غشاها می‌باشد. علت این است که با قرار گرفتن فیلم محلول پلیمری در معرض بخار آب، نخست یک لایه ژل مانند غنی از پلیمر در سطح غشا تشکیل می‌شود [۳۴] که تشکیل این لایه ژل مانند باعث تاخیر در فرایند جدایی فازی در حمام انعقاد شده و در نتیجه زنجیره‌های پلیمری زمان بیشتری برای آرایش یافتن پیدا می‌کنند. این لایه ژل تا هنگامی که

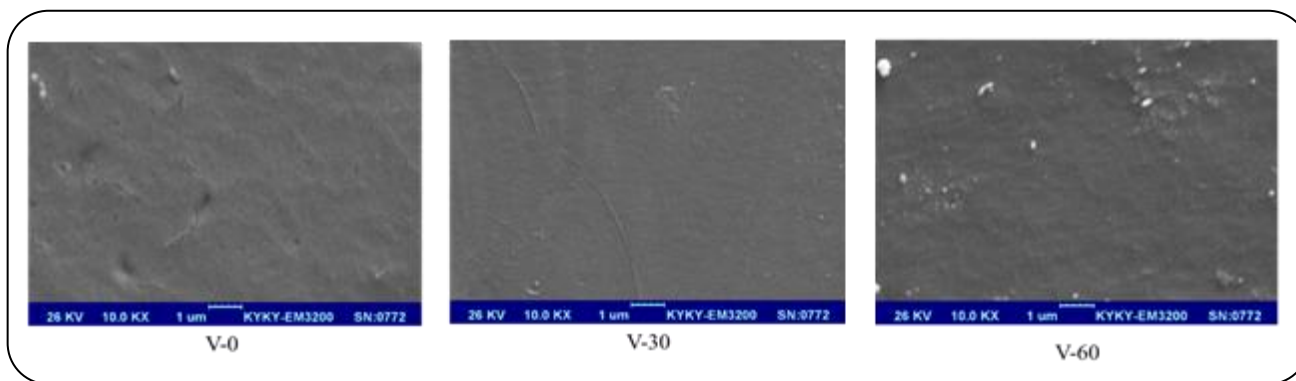
اثر زمان VIPS بر روی ساختار آن‌ها با تنظیم زمان اقامت در VIPS در زمان‌های صفر، ۳۰ و ۶۰ ثانیه بررسی شد. شکل ۴، تصویرهای SEM از مقطع عرضی این سه غشا را نشان می‌دهد. همه این غشاها دارای ساختار شبه انگشتی می‌باشند. وقتی زمان VIPS برابر صفر است یعنی فیلم پلیمری بی‌درنگ پس از ریخته‌گری وارد حمام آب شده است، غشا دارای یک لایه به نسبت چگال ضخیم در سطح است زیرا هنگامی که غشا به صورت مستقیم وارد حمام انعقاد می‌شود، به علت میل ترکیبی زیاد بین حلال (NMP) و غیرحلال (آب)، حلال به سرعت از فیلم پلیمری خارج شده و وارد حمام انعقاد می‌شود. خروج سریع حلال از محلول پلیمری به سمت حمام انعقاد، موجب می‌شود که زنجیره‌های پلیمری همراه با حلال به سطح فیلم کشیده شوند و یک سطح چگال با ضخامت زیاد در سطح تشکیل دهند [۲]. همچنین در شکل ۴ (سمت راست) تصویرهای لایه متراکم سطحی نشان داده شده است. به طور کامل مشخص است که لایه متراکم ایجاد شده در زمان صفر ثانیه با یک لایه نازک و متخلخل در زمان ۳۰ ثانیه جایگزین شده است که اندازه حفره‌های آن با افزایش زمان VIPS به ۶۰ ثانیه بزرگ‌تر شده است. همان‌گونه که در جدول ۱ مشخص است با افزایش زمان VIPS از صفر به ۳۰ ثانیه متوسط اندازه روزنه‌ها تغییر چندانی نمی‌کند ولی با افزایش زمان به ۶۰ ثانیه متوسط اندازه روزنه‌ها به ۵/۸۰ nm رسیده است. پنگ و همکاران بر روی جدایش فازی پلی سولفون با روش VIPS پژوهش نمودند و دیدند که با افزایش زمان VIPS

جدول ۱- اثر زمان VIPS بر ویژگی‌های غشاهای ساخته شده.

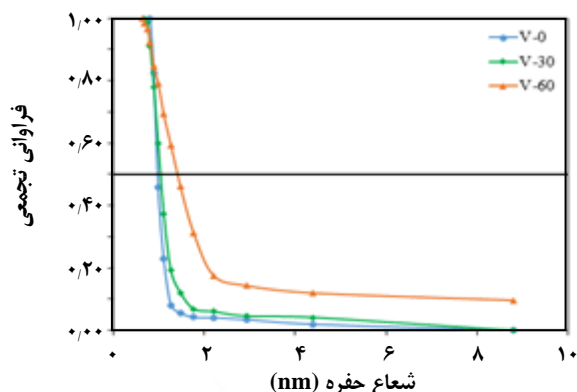
نام اختصاری	زمان VIPS (s)	ضخامت پایانی غشا (μm)	تخلخل کل (%)	متوسط اندازه روزنه‌ها (nm)	زاویه تماس آب ($^\circ$)
V-0	۰	5 ± 10.6	76.2 ± 27.23	۳/۸۳	$63/5 \pm 49/28$
V-30	۳۰	3 ± 117	$76.1 \pm 31/43$	۳/۸۶	$58/5 \pm 14/09$
V-60	۶۰	4 ± 113	$77.1 \pm 49/20$	۵/۸۰	$49/2 \pm 38/99$



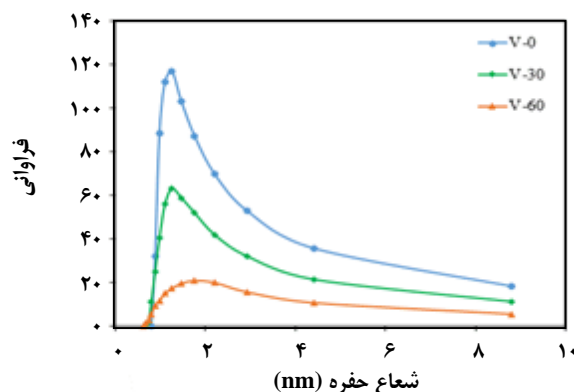
شکل ۴- اثر زمان VIPS بر ریخت شناسی و ساختار روزنه‌های شبه انگشتی.



شکل ۵- اثر زمان VIPS بر ویژگی‌های سطحی غشاءها.



شکل ۷- اثر زمان VIPS بر متوسط اندازه روزنه‌های غشاءها.



شکل ۶- اثر زمان VIPS بر توزیع اندازه روزنه‌های غشاءها.

غشاء با استفاده از معادله (۳) بر اساس شار آب عبوری از غشا محاسبه شد. دیده می‌شود که با افزایش زمان VIPS از صفر به ۳۰ ثانیه، متوسط اندازه روزنه‌ها از ۳/۸۳ به ۳/۸۶ نانومتر افزایش یافته که بسیار ناچیز می‌باشد ولی با افزایش زمان VIPS به ۶۰ ثانیه، افزایش چشمگیری در اندازه‌ی روزنه‌ها دیده شد به طوری که در این حالت متوسط اندازه‌ی روزنه‌ها ۵/۸۰ نانومتر شد. شایان ذکر است که اختلاف چشمگیری بین متوسط اندازه روزنه‌های به دست آمده از معادله (۳) و نتیجه‌های به دست آمده از روش LLDP وجود دارد. در همه موارد متوسط اندازه حفره‌های پیش بینی شده از معادله (۳) بیش‌تر از نتیجه‌های روش LLDP می‌باشد. با این حال نتیجه‌های به دست آمده از روش LLDP دارای دقت بیشتری نسبت به معادله (۳) است زیرا که این معادله یک روش سریع و آسان برای تخمین متوسط اندازه روزنه‌ها است که در آن از جنس مواد غشا، پیچ و خم روزنه‌ها^(۱)، ریخت شناسی و ساختار غشا صرف نظر شده است. بنابراین در این جا بر نتیجه‌های به دست آمده

غلظت آب در آن از حد معینی پایین تر باشد، پایدار است و بنابراین با افزایش زمان VIPS از بین رفته و به شکل یک جامد متخلخل در می‌آید. در این حالت، جدایی فازی در حمام انعقاد دوباره به سرعت انجام می‌شود. و زنجیره‌های پلیمری زمان کافی برای آرایش یافتن را ندارند که این فرایند موجب می‌شود که سطح غشا با افزایش زمان VIPS از ۳۰ ثانیه به ۶۰ ثانیه زیرتر شود.

تأثیر زمان VIPS بر توزیع اندازه روزنه‌های غشا در شکل ۶ نشان داده شده است. متوسط اندازه روزنه‌های غشا برای توزیع اندازه روزنه‌ها در شکل ۶ با نمودارهای توزیع تجمعی در شکل ۷ به دست می‌آید. در این توزیع تجمعی محل برخورد خط افقی برابر ۰/۵ (خط $y=0/5$) با هر کدام از نمودارها، مقدار متوسط اندازه روزنه‌ها را به دست می‌دهد. متوسط اندازه روزنه‌ها برای غشاءهای V-0، V-30 و V-60 به ترتیب برابر ۰/۹۶، ۱/۰۳ و ۱/۳۹ نانومتر به دست آمد. با این حال، با افزایش زمان VIPS، منحنی توزیع اندازه روزنه‌های غشاء پهن‌تر شده است. همچنین متوسط اندازه روزنه‌های

(۱) Tortuosity

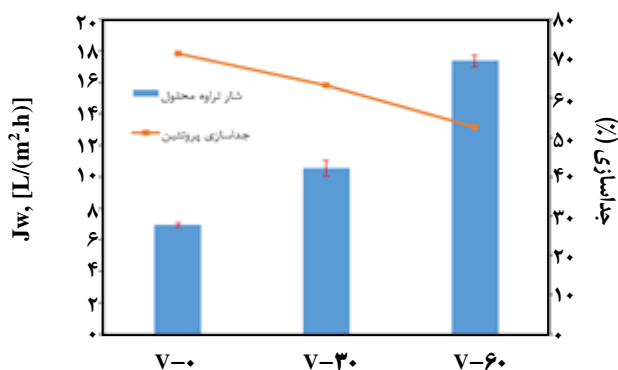
همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود با افزایش زمان VIPS ضخامت غشاهای ساخته شده نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد. برای غشاء V-0 به علت جدایی فازی تند در حمام انعقاد، زنجیره‌های پلیمری زمان کافی برای انتقال و آرام شدن (منظم شدن) را ندارند بنابراین یک لایه ضخیم شامل تعداد زیادی از زنجیره‌های پلیمری فشرده و متراکم تشکیل می‌شود [۲۵، ۲]. وقتی فیلم پلیمری در محیط VIPS قرار می‌گیرد زنجیره‌های پلیمری زمان کافی برای منظم آرام شدن را دارند بنابراین یک لایه نازک در سطح غشا تشکیل می‌شود. در این شرایط تعداد زیادی از زنجیره‌های پلیمری به توده غشاء مهاجرت کرده و موجب افزایش ضخامت غشا می‌شوند [۲۵]. در زمان‌های VIPS زیاد، به علت تماس زیاد آب با سطح فیلم، زمان کافی برای نفوذ آب در توده غشا وجود دارد و جامد شدن در سطح غشا اتفاق می‌افتد که موجب به تأخیر انداختن جدایی فازی در حمام انعقاد می‌شود. بنابراین جدایی فازی در حمام انعقاد به صورت تأخیری انجام می‌شود که موجب کاهش تدریجی ضخامت غشا و تشکیل ساختار اسفنجی می‌شود [۳۴، ۲۸، ۲۷].

نتیجه‌های به دست آمده برای تخلخل غشاءها که در جدول ۱ آورده شده است نشان می‌دهد که تخلخل کلی غشا با افزایش زمان VIPS اندکی افزایش یافته است ولی این افزایش چندان چشمگیر نیست به طوری که تخلخل کلی غشاء از ۷۶/۲۷ به ۷۷/۴۹ درصد افزایش یافته است. در واقع این تغییرها نشانه‌ای از تغییر در جدایی فازی و مکانیزم جامد شدن در زمان‌های VIPS گوناگون است. همچنین این نتیجه‌ها در توافق با نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش مارینو و همکاران [۳۷] برای غشاءهای میکروفیلتراسیون و فراتصفیه برای غشاءها ساخته شده از جنس PES می‌باشد به طوری که برای غشاءهای میکروفیلتراسیون نخست با افزایش زمان VIPS از صفر تا پنج دقیقه، تخلخل از ۸۰/۹ به ۸۲/۰ درصد افزایش یافته و سپس با افزایش زمان VIPS به ۷/۵ دقیقه تخلخل به ۷۸/۳ درصد کاهش یافته است. برای غشاءهای فراتصفیه نیز نخست با افزایش زمان VIPS از صفر تا ۲/۵ دقیقه تخلخل از ۷۵/۰ به ۷۷/۲ درصد افزایش یافته و سپس با افزایش زمان VIPS به ۷/۵ دقیقه تخلخل به ۷۳/۲ درصد کاهش یافته است. در واقع می‌توان گفت که علت تغییرهای اندک تخلخل این است که ساختار انگشتی غشا تغییر نکرده است و بزرگ‌تر شدن اندازه حفره‌ها در لایه بالا و همچنین در زیر لایه موجب بیش‌تر شدن فضای خالی در غشا و در نتیجه افزایش تخلخل شده است.

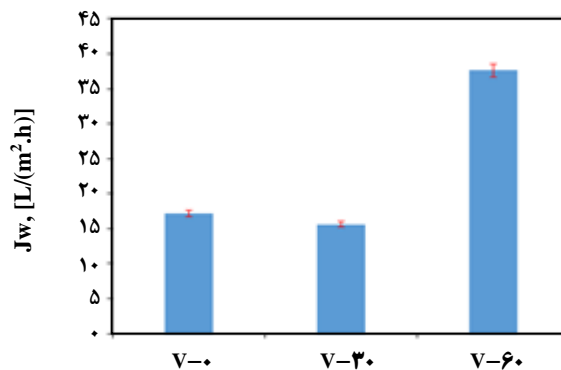
از روش LLDP اعتماد کرده هرچند که در هر دو روش با افزایش زمان VIPS، متوسط اندازه حفره‌ها افزایش یافته است.

بزرگ‌تر شدن اندازه روزنه‌های غشاء با افزایش زمان VIPS در شکل ۷ نیز به خوبی مشخص است. هنگامی که فیلم پلیمری بدون قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب و بی‌درنگ وارد حمام انعقاد آب می‌شود، به دلیل میل ترکیبی زیاد حلال و غیر حلال، جدایی فازی بین حلال و غیرحلال به سرعت انجام می‌شود. جدایی فازی تند موجب می‌شود که زنجیره‌های پلیمری همراه با جریان خروجی حلال به سطح پلیمر کشیده شوند و در نتیجه یک سطح چگال به روزنه‌های ریز تشکیل شود (جدایی فازی آبی) [۲۸]. هنگامی که جدایی که جدایی فازی با غیرحلال در فازی بخار آغاز می‌شود، از تشکیل سریع لایه چگال در سطح غشاء جلوگیری شده و فرایند هسته‌زایی و رشد (یعنی روزنه‌های غشا) آهسته انجام می‌شود (جدایی فازی تأخیری). طولانی شدن زمان جدایی فازی موجب می‌شود که هسته‌های تشکیل شده زمان بیش‌تری برای رشد کردن در سطح را داشته باشند و نیز موجب بزرگ‌تر شدن اندازه روزنه‌ها می‌شود [۳۵، ۲۴].

نتیجه‌های آزمون آب‌گریزی برای غشاءهای ساخته شده در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش زمان VIPS، زاویه تماس آب با غشا کاهش یافته است به طوری که زاویه تماس از مقدار $63/49^\circ$ برای نمونه V-0 به مقدار $49/38^\circ$ برای نمونه V-60 کاهش یافته است. زاویه تماس وابسته به ویژگی‌های فیزیکی ماده است. اندازه روزنه‌ها و زبری سطح غشا از مهم‌ترین پارامترهایی هستند که بر روی زاویه تماس آب با سطح غشا تأثیر گذار می‌باشند [۳۶] و همچنین نتیجه‌های همانندی برای کاهش زاویه تماس با افزایش زمان VIPS توسط پنگ و همکاران [۲۵] برای غشا PSF گزارش شده است. با توجه به این که متوسط اندازه روزنه‌ها در غشا V-30 به تقریب برابر با متوسط اندازه روزنه‌ها در V-0 است می‌توان گفت که کاهش زبری سطح غشا موجب کاهش زاویه تماس شده است در حالی که بزرگ‌تر شدن اندازه روزنه‌ها در غشاء V-60 دلیل اصلی برای کاهش بیش‌تر زاویه تماس بوده است. کاهش زاویه تماس به معنای آب‌دوستی بیش‌تر برای غشا است که این نیز موجب افزایش شار و بهبود عملکرد غشا در فرایند می‌شود و با افزایش زمان VIPS و کاهش زاویه تماس آب با غشا، شار آب خالص و همچنین شار محلول BSA در غشا افزایش یافته است.



شکل ۹- اثر زمان VIPS بر روی شار تراوه و میزان جداسازی BSA.



شکل ۸- اثر زمان VIPS بر روی شار آب خالص.

با غشای V-0 مربوط دانست. افزایش چشمگیر در شار تراوه غشای V-60 به دلیل بزرگتر بودن اندازه‌های روزنه‌های آن نسبت به دو غشای دیگر است.

اثر فشار عملیاتی بر روی شار تراوه

اثر فشار عملیاتی بر روی شار تراوه محلول BSA در غشاءهای ساخته شده با زمان‌های گوناگون VIPS در سه فشار ۳، ۴ و ۵ bar (شار تراوه پس از گذشت ۵ ساعت اندازه‌گیری شد) در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به این شکل دیده می‌شود که برای همه نمونه‌ها، با افزایش فشار عملیاتی، شار تراوه غشا افزایش می‌یابد. با افزایش زمان VIPS و بزرگتر شدن اندازه روزنه‌ها، شار تراوه در فشار ثابت افزایش یافته است.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش فشار از ۳ به ۴ بار و از ۴ به ۵ بار شار تراوه برای غشاء V-0 به ترتیب ۱۸/۲ و ۷/۶ درصد افزایش می‌یابد. درحالی که این مقادارها برای غشای V-30 به ترتیب برابر ۲۹/۲ و ۱۷/۷ درصد و برای غشاء V-60 به ترتیب برابر ۲۵/۲ و ۱۰/۸ درصد می‌باشد. این نتیجه‌ها به روشنی نشان می‌دهد که غشای V-30 هم از نظر ساختاری و هم از نظر عملکردی وضعیت بهتری نسبت به غشاهای V-0 و V-60 دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی اثر زمان قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب در فرایند جدایی فازی القا شده با بخار (VIPS) بر روی ساختار و عملکرد غشاء فراتصفیه پلی‌فیل سولفون پرداخته شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش زمان VIPS اندازه روزنه‌های غشا بزرگتر می‌شود و ضخامت لایه متراکم سطحی

بررسی عملکرد غشا

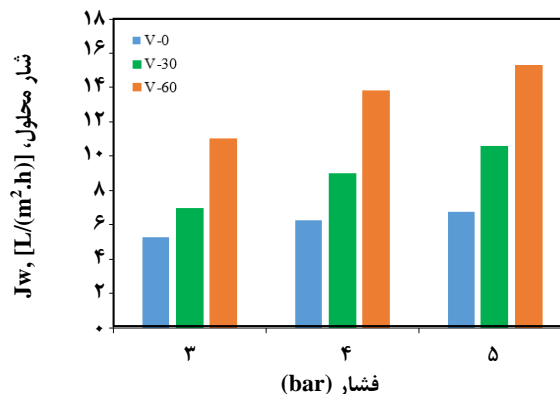
اثر زمان VIPS بر روی شار و میزان جداسازی BSA

عملکرد غشا برای شار آب خالص (PWF) در فشار ۵ bar و زمان‌های VIPS گوناگون مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۸ دیده می‌شود که با افزایش زمان VIPS از صفر به ۳۰ ثانیه شار آب خالص اندکی کاهش یافته و از ۱۷/۱۲ به ۱۵/۶۰ L/(m².h) رسیده است که علت آن ضخامت بیش‌تر غشاء V-30 نسبت به غشاء V-0 می‌باشد ولی با افزایش زمان VIPS از ۳۰ به ۶۰ ثانیه، شار آب خالص از ۱۵/۶۰ به ۳۷/۶۱ L/(m².h) افزایش یافته است. شار عبوری از غشا برای محلول BSA در فشار ۵ bar اندازه‌گیری شد که نتیجه‌های به‌دست آمده برای شار و همچنین میزان جداسازی BSA در شکل ۹ آورده شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است، با افزایش زمان VIPS، شار افزایش یافته در حالی که میزان جداسازی BSA کاهش می‌یابد، به طوری که شار محلول از ۱۷/۳۶ L/(m².h) برای غشای V-0 به ۱۷/۳۶ L/(m².h) برای غشای V-60 افزایش یافته است ولی میزان جداسازی از ۷۱/۳۲ درصد به ۵۲/۷۰ درصد کاهش یافته است. بزرگتر شدن اندازه روزنه‌ها و همچنین افزایش آب‌دوستی غشا (کاهش زاویه تماس آب با سطح غشا) با افزایش زمان VIPS، علت اصلی افزایش شار آب خالص و محلول BSA و همچنین کاهش میزان جداسازی BSA می‌باشد.

همان‌گونه که در شکل ۵ و جدول ۱ نشان داده شده است، با افزایش زمان VIPS اندازه روزنه‌ها افزایش می‌یابد، بنابراین شار تراوه افزایش ولی میزان جداسازی کاهش می‌یابد ولی شار تراوه غشا V-30 نسبت غشا V-0 مقداری کاهش یافته است. علت این رفتار را می‌توان به بزرگتر بودن ضخامت غشاء V-30 در مقایسه

همچنین میزان جداسازی BSA از ۷۱/۳ تا ۵۲/۷ درصد کاهش می‌یابد در حالی که شار محلول پروتئین از ۶/۹۴ تا ۱۷/۳۶ افزایش یافته است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فرایند جدایی فازی القا شده از طریق بخار یک روش مناسب برای ساخت غشای با شار بالا می‌باشد ولی با افزایش زمان VIPS میزان جداسازی کاهش می‌یابد. نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد که می‌توان با تنظیم زمان VIPS غشاهای با ویژگی‌های متفاوت برای استفاده در فرایندهای گوناگون به دست آورد. در واقع هرگاه از فرایندی استفاده شود که گرفتگی غشاء در آن دارای اهمیت باشد و به غشاهای با سطح صاف نیاز باشد باید از زمان‌های VIPS کم برای ساخت غشا استفاده کرد و هرگاه در فرایند نیاز به غشاهای با شار بالا باشد بایستی زمان VIPS را افزایش داد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/ / تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/ /



شکل ۱۰- اثر فشار عملیاتی و زمان VIPS بر شار تراوه محلول BSA.

کاهش می‌یابد، که این موجب افزایش شار و کاهش میزان جداسازی می‌شود به طوری که با افزایش زمان VIPS از صفر تا ۶۰ ثانیه، شار آب خالص از ۱۷/۱۲ تا ۳۷/۶۱ L/(m².h) افزایش می‌یابد.

مراجع

- [1] Hilal N., Ismail A.F., Wright C.J., "Membrane Fabrication": CRC Press, (215).
- [2] Mulder M., "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd ed.: Kluwer Academic Publishers, (1996).
- [3] Baker R.W., "Membrane Technology and Applications", second ed.: John Wiley and Sons, Ltd, (2004).
- [4] علوی، س.ع.، کارگری، ع.، کریمی، م.، سنایی پور، ح.، لاریجی، س.، اثر سرای ساخت بر شکل‌شناسی غشای پلی‌آکریلونیتریل میکروفرافیلتر کردن و کاربرد آن در جداسازی پروتئین و چربی از شیر، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، (۱) ۲۶: ۶۳ تا ۷۸ (۱۳۹۳).
- [5] Yan L., Hong S., Li M.L., Li Y.S., Application of the Al₂O₃-PVDF Nanocomposite Tubular Ultrafiltration (UF) Membrane for Oily Wastewater Treatment and its Antifouling Research, *Sep. Purif. Tech.*, **66** (2): 347-352 (2009).
- [6] Zhang X., Chen Y., Konsowa A.H., Zhu X., Crittenden J.C., Evaluation of an Innovative Polyvinyl Chloride (PVC) Ultrafiltration Membrane for Wastewater Treatment, *Sep. Purif. Tech.*, **70** (1): 71-78 (2009).
- [7] Mark H.F., "Polysulfones, Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 3rd ed.: John Wiley and Sons, Inc., (2004).
- [8] Darvishmanesh S., Jansen J.C., Tasselli F., Tocci E., Luis P., Degrève J., Drioli E., Van der Bruggen B., Novel Polyphenylsulfone Membrane for Potential Use In Solvent Nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **379** (1-2): 60-68 (2011).

- [9] Hwang L.-L., Tseng H.-H., Chen J.-C., [Fabrication of Polyphenylsulfone/Polyetherimide Blend Membranes for Ultrafiltration Applications: the Effects of Blending Ratio on Membrane Properties and Humic Acid Removal Performance](#), *J. Membr. Sci.*, **384** (1-2): 72-81 (2011).
- [10] Darvishmanesh S., Tasselli F., Jansen J.C., Tocci E., Bazzarelli F., Bernardo P., Luis P., Degréve J., Drioli E., Van der Bruggen B., [Preparation of Solvent Stable Polyphenylsulfone Hollow Fiber Nanofiltration Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **384** (1-2): 89-96 (2011).
- [11] Tang Y., Widjojo N., Shi G.M., Chung T.-S., Weber M., Maletzko C., [Development of Flat-Sheet Membranes For C1–C4 Alcohols Dehydration via Pervaporation from Sulfonated Polyphenylsulfone \(sPPSU\)](#), *J. Membr. Sci.*, **415-416**: 686-695 (2012).
- [12] Sani N.A.A., Lau W.J., Ismail A.F., [Morphologies and Separation Characteristics of Polyphenylsulfone-Based Solvent Resistant Nanofiltration Membranes: Effect of Polymer Concentration In Casting Solution and Membrane Pretreatment Condition](#), *Korea. J. Chem. Eng.*, **32** (4): 743-752 (2015).
- [13] Moideen K.I., Isloor A.M., Garudachari B., Ismail A.F., [The Effect of Glycine Betaine Additive on the PPSU/PSF Ultrafiltration Membrane Performance](#), *Desal. Wat. Treat.*, **57**(52): 24788-24798 (2016).
- [14] Kiani S., Mousavi S.M., Shahtahmassebi N., Saljoughi E., [Preparation and Characterization of Polyphenylsulfone Nanofibrous Membranes for the Potential Use in Liquid Filtration](#), *Desal. Wat. Treat.*, **57**(35): 16250-16259 (2016).
- [15] Yong W.F., Lee Z.K., Chung T.-S., Weber M., Staudt C., Maletzko C., [Blends of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Partially Sulfonated Polyphenylenesulfone for Gas Separation](#), *ChemSusChem*, **9**(15): 1-11 (2016).
- [16] "<https://www.merckmillipore.com>"./
- [17] "<https://www.sartorius.com>"./
- [18] Feng Y., Han G., Chung T.-S., Weber M., Widjojo N., Maletzko C., [Effects of Polyethylene Glycol on Membrane Formation and Properties of Hydrophilic Sulfonated Polyphenylenesulfone \(sPPSU\) Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **531**: 27-35 (2017).
- [19] Sani N.A.A., Lau W.J., Ismail A.F., [Influence of Polymer Concentration in Casting Solution And Solvent-Solute-Membrane Interactions on Performance of polyphenylsulfone \(PPSU\) Nanofiltration Membrane in Alcohol Solvents](#), *J. Polym. Eng.*, **34** (6): 489-500 (2014).
- [20] Su Y.S., Kuo C.Y., Wang D.M., Lai J.Y., Deratani A., Pochat C., Bouyer D., [Interplay of Mass Transfer, Phase Separation, and Membrane Morphology in Vapor-Induced Phase Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **308** (1-2): 17-28 (2009).
- [21] Shekari R., Kargari A., ["Preparation of a PVDF-Based Super-Hydrophobic Membrane for Membrane Distillation Applications"](#), M.Sc Thesis, Amirkabir University of Technology (Mahshahr Campus), (2016).

- [22] Chen G.-E., Li J.-F., Han L.-F., Xu Z.-L., Yu L.-Y., Preparation of Micro-Porous Polyethersulphone Hollow Fibre Membranes Using Non-Solvent Vapour-Induced Phase Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Tech.*, **19** (11): 863-873 (2010).
- [23] Ghandashtani M.B., Ashtiani F.Z., Karimi M., Fouladitajar A., A Novel Approach to Fabricate High Performance Nano-SiO₂ Embedded PES Membranes For Microfiltration of Oil-in-Water Emulsion, *Appl. Surf. Sci.*, **349**: 393-402 (2015).
- [24] Fan H., Peng Y., Li Z., Chen P., Jiang Q., Wang S., Preparation and Characterization of Hydrophobic PVDF Membranes by Vapor-Induced Phase Separation and Application in Vacuum Membrane Distillation, *J. Polym. Res.*, **20** (134): 1-15 (2013).
- [25] Peng Y., Dong Y., Fan H., Chen P., Li Z., Jiang Q., Preparation of Polysulfone Membranes Via Vapor-Induced Phase Separation and Simulation of Direct-Contact Membrane Distillation by Measuring Hydrophobic Layer Thickness, *Desalination*, **316**: 53-66 (2013).
- [26] Park H.C., Kim Y.P., Kim H.Y., Kang Y.S., Membrane Formation by Water Vapor Induced Phase Inversion, *J. Membr. Sci.*, **156** (2): 169-178 (1999).
- [27] Caquineau H., Menut P., Deratani A., Dupuy C., Influence of the Relative Humidity on Film Formation by Vapor Induced Phase Separation, *Poly. Eng. Sci.*, **43** (4): 798-808 (2003).
- [28] Sun H., Liu S., Ge B., Xing L., Chen H., Cellulose Nitrate Membrane Formation Via Phase Separation Induced by Penetration of Nonsolvent from Vapor Phase, *J. Membr. Sci.*, **295** (1-2): 2-10 (2007).
- [29] Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R., Zinadini S., Astinchap B., Novel Antibifouling Nanofiltration Polyethersulfone Membrane Fabricated from Embedding TiO₂ Coated Multiwalled Carbon Nanotubes, *Sep. Purif. Tech.*, **90**: 69-82 (2012).
- [30] Otero J.A., Mazarrasa O., Villasante J., Silva V., Pradanos P., Calvo J.I., Hernández A., Three Independent Ways to Obtain Information on Pore Size Distributions of Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **309** (1-2): 17-27 (2008).
- [31] Sinha M.K., Purkait M.K., Increase in Hydrophilicity of Polysulfone Membrane Using Polyethylene Glycol Methyl Ether, *J. Membr. Sci.*, **437**: 7-16 (2013).
- [32] Zhao W., Huang J., Fang B., Nie S., Yi N., Su B., LI H., Zhao C., Modification of Polyethersulfone Membrane by Blending Semi-Interpenetrating Network Polymeric Nanoparticles, *J. Membr. Sci.*, **369** (1-2): 258-266: (2011).
- [33] Shen J.-n., Ruan H.-m., Wu L.-g., Gao C.-j., Preparation and Characterization of PES-SiO₂ Organic-Inorganic Composite Ultrafiltration Membrane for Raw Water Pretreatment, *Chem. Eng. J.*, **168** (3): 1272-1278: (2011).
- [34] Tsai H.A., Kuo C.Y., Lin J.H., Wang D.M., Deratani A., Pochat-Bohatier C., Lee K.R., Lai J.Y., Morphology Control of Polysulfone Hollow Fiber Membranes Via Water Vapor Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **278** (1-2): 390-400 (2006).

- [35] Gençal Y., Durmaz E.N., Çulfaz-Emecen P.Z., [Preparation of Patterned Microfiltration Membranes and their Performance in Crossflow Yeast Filtration](#), *J. Membr. Sci.*, **476**: 224–233 (2015).
- [36] Hilal N., Ismail A.F., Matsuura T., Oatley-Radcliffe D., "[Membrane Characterization](#)": Elsevier, (2017)
- [37] Marino T., Blasi E., Tornaghi S., Nicolò E.D., Figoli A., [Polyethersulfone Membranes Prepared with Rhodiasolv®Polarclean as Water Soluble Green Solvent](#), *J. Membr. Sci.*, 549: 192-204 (2018).