



آینده پژوهی سنتز غشاءهای پلیمری مورد استفاده در فرآیند اسمز معکوس



مدیر پروژه: مرتضی فقیهی

مجری: سید احمد احمدی

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

آینده پژوهی سنتز غشاءهای پلیمری مورد استفاده در

فرآیند اسمز معکوس

مدیر پروژه: مرتضی فقیهی

همکار: محسن اسماعیل پور

مجری: سید احمد احمدی

انتشارات پژوهشگاه نیرو

۱۴۰۰

کد گزارش: *NRI-ER-744-PPCPN34-00-L*

DOI: 10.30503/nripress.2020.236

ایران. وزارت نیرو. پژوهشگاه نیرو. گروه پژوهشی شیمی و فرآیند
آینده پژوهی سنتز غشاء های پلیمری مورد استفاده در فرآیند اسمز معکوس / مرتضی فقیهی.
ویراستار: نازنین محمدی نام. تهران: پژوهشگاه نیرو، ۱۴۰۰.

۱. همکار: محسن اسماعیل پور ۲. مجری: سید احمد احمدی. ۳. محور اصلی: تصفیه
آب. ۴. محور فرعی: ترکیبات شیمیایی



انتشارات پژوهشگاه نیرو
گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

کلیه حقوق قانونی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای بلوار شهید دادمان، پژوهشگاه نیرو، کد پستی: ۱۴۶۸۶۱۳۱۱۳

تلفن: ۸۸۰۷۹۴۰۱-۹

نمابر: ۸۸۰۷۸۲۹۶

وبگاه: www.nri.ac.ir

پست الکترونیک انتشارات: publications@nri.ac.ir

فرم تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب مرتضی فقیهی متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این گزارش حاصل کار پژوهشی اینجانب و همکاران به شرح زیر است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

همکاران :

۱. محسن اسماعیل پور

پیشگفتار

گزارش حاضر، مربوط به پروژه "آینده پژوهی سنتز غشاءهای پلیمری مورد استفاده در فرآیند اسمز معکوس" بوده و شامل گزارش نهایی پروژه است. نظارت پروژه بر عهده دکتر محمدرضا مقبلی می‌باشد و از همه عزیزان که ما را در تهیه این گزارش یاری کردند تشکر می‌گردد.

مرتضی فقیهی

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
فصل دوم: غشاء و فرآیندهای غشایی	۴
۱-۲- فرآیندهای غشایی	۶
۲-۲- غشاءهای پلیمری	۷
۳-۲- غشاءهای نانوکامپوزیتی پلیمری	۱۰
۴-۲- انواع ماژول های غشایی	۱۲
۵-۲- چالش های موجود در فرآیندهای غشایی	۱۵
فصل سوم: فرآیند اسمز معکوس	۱۸
۱-۳- کلیات فرآیند	۱۹
۲-۳- پیش تصفیه و نکات عملیاتی فرآیند اسمز معکوس	۲۱
فصل چهارم: انواع غشاءهای پلیمرهای مورد استفاده در فرآیند اسمز معکوس	۲۴
۱-۴- تاریخچه مواد پلیمری غشاء اسمز معکوس	۲۵
۲-۴- پلیمرهای پر کاربرد در ساخت غشاء اسمز معکوس	۲۶
۳-۴- غشاء کامپوزیتی فیلم نازک	۲۹
فصل پنجم: خواص و عملکرد غشاءهای پلیمری اسمز معکوس	۳۴
۱-۵- خواص و عملکرد غشاء کامپوزیت فیلم نازک	۳۵
۲-۵- کاربرد زیر لایه های مختلف بر روی غشاء فیلم نازک	۳۶
۳-۵- رسوب و راه های کاهش آن برای غشاء های اسمز معکوس	۳۷

فصل ششم: پیشرفت های تحقیقاتی و فنی در جهان در غشاءهای پلیمرهای اسمز معکوس..	۴۰
فصل هفتم: روشهای کلی ساخت غشاء.....	۴۵
فصل هشتم : سنتز غشاء اسمز معکوس: روشهای اصلاحی، خواص و عملکرد.....	۴۹
۸-۱- روش ساخت غشاء کامپوزیت فیلم نازک	۵۰
۸-۲- روش پلیمریزاسیون بین سطحی به عنوان روش بهینه سنتز غشاء	۵۲
۸-۳- بهبود مقاومت غشاء اسمز معکوس در برابر کلر	۵۶
۸-۴- نقش افزودنی ها در ساخت غشاء	۵۸
۸-۵- پیوند زنی و اصلاح سطح غشاء کامپوزیت فیلم نازک	۶۰
۸-۶- منومرهای جدید برای واکنش <i>IP</i>	۶۴
فصل نهم: جمع آوری اطلاعات داخل کشور در خصوص فرآیند اسمز معکوس	۶۷
فصل دهم: مستند سازی جامع و هدفمند نتایج مطالعات انجام شده به نحو قابل استفاده برای آینده نگاری و تهیه نقشه راه فعالیت های تحقیقاتی و توسعه ای در زمینه غشاء های اسمز معکوس	۸۸
۱۰-۱- جمع بندی در خصوص فرآیند اسمز معکوس و روش سنتز آن	۸۹
۱۰-۲- تحلیل اطلاعات دریافتی از نیروگاه های کشور	۹۰
۱۰-۳- فرصت ها و چالش های پیش رو در سامانه اسمز معکوس	۹۳
۱۰-۴- امکان سنجی و ارزیابی تولید داخل غشاء یا تامین سامانه اسمز معکوس	۹۵
۱۰-۵- اولویت های پژوهشی صنعت برق در خصوص فرآیند اسمز معکوس	۹۷
۱۰-۶- شناسایی مراکز پژوهشی و پژوهشگران و متخصصین مرتبط با موضوع پروژه (پایه گذاری اولیه شبکه متخصصین)	۹۸
جمع بندی	۱۰۰
مراجع	۱۰۲

فهرست شکل‌ها

- شکل ۲-۱- میزان ظرفیت نمک زدایی از سال ۱۹۶۰ تا ۲۰۱۶ میلادی 5
- شکل ۲-۲- توانایی حذف غشاهای مختلف بر اساس اندازه مواد محلول و آلاینده 6
- شکل ۲-۳- طرحواره از غشاء نانوکامپوزیتی پلیمری الف) مخلوط شده و ب) فیلم نازک ۱۰
- شکل ۲-۴- طرحواره انواع مازول برای اغلب کاربردهای غشائی 12
- شکل ۲-۵- عکس *SEM* از سطح مقطع غشاء *MF* الیاف توخالی پلی پروپیلنی 13
- شکل ۲-۶- طرحواره مازول غشاء مارپیچی 14
- شکل ۲-۷- غشاهای *RO* مازول مارپیچی در منطقه کالیفرنیا 14
- شکل ۲-۸- گرفتگی یا انسداد در غشاء به دلیل انباشت رسوب روی آن 16
- شکل ۲-۹- جریان های عمود و متقاطع در غشاءها 17
- شکل ۳-۱- طرحواره فرآیند اسمز و اسمز معکوس 19
- شکل ۳-۲- جریان های اصلی در فرآیند اسمز معکوس 20
- شکل ۳-۳- غشای رسوب گرفته و شمای میکروسکوپی رسوبات 22
- شکل ۳-۴- سیستم فیلترهای چند بستری صنعتی 22
- شکل ۴-۱- چینش غشاء *RO TFC* با لایه فعال پلی آمیدی 30
- شکل ۸-۱- طرحواره واکنش *IP* برای تولید لایه فعال پلی آمیدی غشاء از منومرهای *TMC* و *MPD* 52
- شکل ۸-۲- طرحواره روش تهیه غشاء *PA-TFC* بر روی لایه نگهدارنده پلی سولفون 53
- شکل ۸-۳- تاثیر انتخاب حلال آلی در واکنش *IP* در خواص عملکردی غشاء 53
- شکل ۸-۴- واکنش *IP* برای تولید پلی آمید آروماتیکی از منومرهای *TMC* و *MPD* 54
- شکل ۸-۵- جلوگیری از کلرینه شدن با جایگزینی هیدروژن با گروه‌های متیل و فنیل 57
- شکل ۸-۶- اصلاح سطحی غشاء *RO* پلی آمیدی از طریق واکنش شیمیایی بین گروه‌های آمینی و بهبود دهنده‌های دارای گروه انتهایی اپوکسی 63
- شکل ۸-۷- واکنش تهیه فیلم نازک پلی آمید از منومرهای *TMC* و *MPD* از طریق واکنش *IP* 64

فهرست جدول‌ها

۹	جدول ۱-۲- مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاء
27	جدول ۱-۴- مواد شیمیایی به همراه ساختار آنها مورد استفاده در ساخت غشاء اسمز معکوس
30	جدول ۲-۴- ترکیبات شیمیایی تشکیل دهنده غشاءهای اسمز معکوس کامپوزیت فیلم نازک پلیمری
42	جدول ۱-۶- مقایسه کارکرد غشاءهای RO چهار شرکت عمده سازنده این نوع غشاء در جهان
66	جدول ۱-۸- منومرهای پرکاربرد در تولید غشاء کامپوزیتی فیلم نازک
69	جدول ۱-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی جهرم
70	جدول ۲-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی قم
72	جدول ۳-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه رامین اهواز
73	جدول ۴-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی رودشور
74	جدول ۵-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی علی آباد کتول
75	جدول ۶-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی گیلان
76	جدول ۷-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه شهید بهشتی لوشان
77	جدول ۸-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه بعثت
78	جدول ۹-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های تبریز و دماوند
79	جدول ۱۰-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های شازند اراک و سیکل ترکیبی فارس
81	جدول ۱۱-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های شهید منتظری اصفهان و زرنند کرمان
82	جدول ۱۲-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های سیکل ترکیبی کهنوج و یزد
83	جدول ۱۳-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های بیستون کرمانشاه و شهید مفتح همدان
84	جدول ۱۴-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های سیکل ترکیبی سنندج و چابهار
86	جدول ۱۵-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های شهید رجایی قزوین و اسلام آباد اصفهان
89	جدول ۱-۱۰- مزایا و معایب فرآیندهای اصلی در صنعت شیرین سازی آب

- 92 جدول ۱۰-۲- اطلاعات عملیاتی فرآیند اسمز معکوس از نیروگاه های کشور
- 98 جدول ۱۰-۳- اولویت بندی موضوعات پیشنهادی جهت زمینه تحقیقاتی اسمز معکوس
- 99 جدول ۱۰-۴- لیستی از متخصصین و اعضای کمیته راهبری در حوزه تصفیه آب و فرآیند اسمز معکوس

فصل اول: مقدمه

بحث کیفیت آب و میزان مصرف آن در صنایع نیروگاهی از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به فشار و دمای بالای بخار در اجزای مختلف توربین بخار و همچنین آب در گردش در سیستم سیکل بخار و مبدل ها، کیفیت آب بسیار مهم می باشد. وجود ناخالصی می تواند موجب آسیب رساندن به پره توربین و یا باعث خوردگی در بخش های مختلف سیکل (مبدل ها، درام ها، مخازن و لوله های ارتباطی) گردد. وجود هر نوع ناخالصی از جمله یون ها می تواند موجب آسیب به بخش های مختلف سیکل و یا توربین گردد. از این رو خالص سازی آب ورودی و بازیابی آب مصرفی سیکل از اهمیت بسزایی برخوردار است.

افزایش روز افزون مصارف آب و کاهش منابع آبی در کشور موجب شده که بحث بازیابی و تصفیه آب در سال های اخیر مورد توجه ویژه قرار گیرد. یکی از روش های تصفیه آب روش اسمز معکوس است. روش اسمز معکوس میزان مصرف انرژی کمتری در مقایسه با روش های حرارتی دارد. همچنین از منظر محیط زیستی، روش اسمز معکوس در مقایسه با روش های حرارتی برتری دارد. همچنین واحد اسمز معکوس فضای کمتری را در مقایسه با واحدهای حرارتی اشغال می کند. میزان سرمایه گذاری اولیه فرآیند اسمز معکوس در مقایسه با روش های حرارتی کمتر است و امکان گسترش آن به راحتی امکان پذیر است. به علاوه فرآیند غشاء اسمز معکوس در دماهای پایین تری نسبت به روش های حرارتی کار می کند. سهم ظرفیت تولید آب به روش RO در سال های اخیر روند رو به رشدی داشته و در برخی منابع به سهمی بالاتر از ۶۵٪ از تولیدات کل آب شیرین تولیدی دنیا را به فرآیند غشائی RO در سال ۲۰۱۹ تخصیص داده است.

قسمت اصلی و تکنولوژیکی فرآیند اسمز معکوس، غشاء می باشد. از مهم ترین موادی که در ساخت غشا مورد استفاده قرار می گیرند مواد آلی نظیر پلیمرها و یا ماکرومولکول ها هستند. انتخاب نوع پلیمر برای ساخت غشا، بر اساس معیارهای مختلفی نظیر خصوصیات حرارتی، شیمیایی و مکانیکی پلیمرها و همچنین عواملی که بر روی میزان تراوش پذیری پلیمرها تأثیر دارند انجام می گردد. انتخاب نوع پلیمر مصرفی در ساخت غشاها از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرا انتخاب مواد پلیمری به طور مستقیم بر عملکرد غشا و به خصوص بر دمای انتقال شیشه ای و بلورین که از عوامل مهم در عملکرد غشا است، تأثیر می گذارد. از مهمترین پلیمرهای استفاده شده در غشاء اسمز معکوس می توان به سلولز استات، پلی آمیدها و کامپوزیت های پلیمری فیلم نازک اشاره کرد [۱].

یکی از راهکارهایی که برای کاهش آب مصرفی نیروگاه ها می توان بکار برد، استفاده مجدد از پساب تولیدی نیروگاه می باشد. برای تصفیه پساب تولیدی نیروگاه ها استفاده از روش ترکیبی اسمز معکوس به همراه اولترافیلتراسیون یکی از پربازده ترین روش ها هست. اگر همه نیروگاه های کشور از سامانه های تصفیه پساب استفاده کنند، سالانه چندین میلیون مترمکعب آب صرفه جویی خواهد شد.

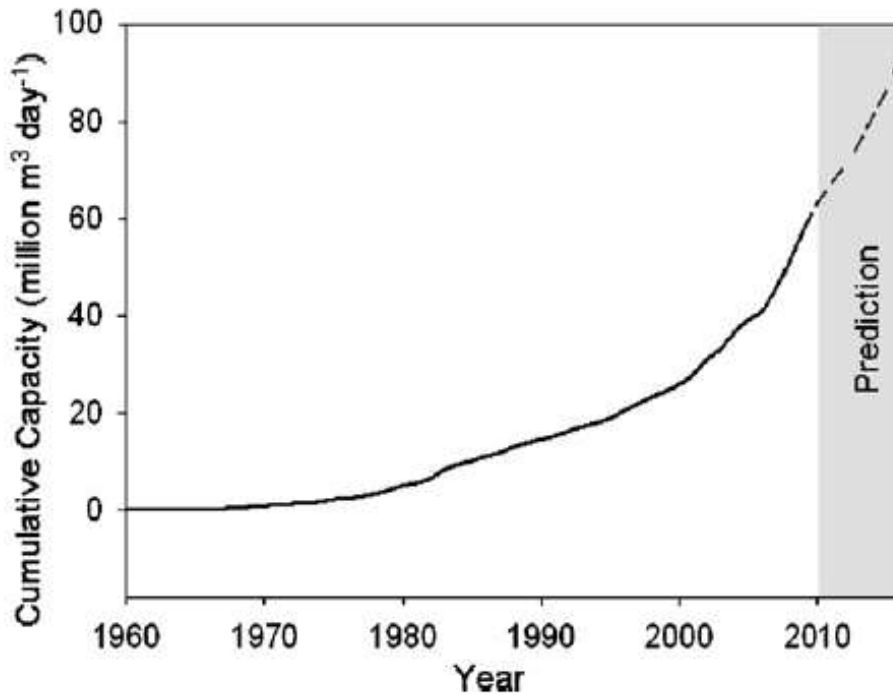
تمام غشاءهای اسمز معکوس در داخل کشور به صورت وارداتی می باشند و شرکت های داخلی پس از واردات غشاء اسمز معکوس، فرآیند ماژول سازی و مونتاژ سیستم غشاء انجام می گیرد. لذا به نظر می رسد که انجام تحقیق جامعی بر روی انواع پلیمرهای مورد استفاده در غشاء اسمز معکوس در داخل کشور حیاتی باشد. نتایج حاصل از این تحقیق می تواند به عنوان یکی از مراجع در زمینه تولید و بومی سازی غشاءهای مورد استفاده در فرآیند اسمز معکوس مورد استفاده قرار گیرد.

در فاز اول این پروژه، سعی شد مطالعه کاملی بر روی انواع غشاءهای پلیمری اسمز معکوس صورت گیرد. در ابتدا فرآیندهای غشائی، غشاءهای پلیمری و نانوکامپوزیتی مورد مطالعه قرار گرفت. سپس کلیات روش اسمز معکوس بررسی شد و پس از آن انواع پلیمرهای مورد استفاده در ساخت غشاء اسمز معکوس مورد مطالعه قرار گرفت. در فاز دوم بحث سنتز غشاءهای پلیمری مورد استفاده در غشاء اسمز معکوس بررسی شده است. در این فاز منومرهای مختلف، روش های سنتز و عوامل موثر در کنترل سنتز و اثر آن بر عملکرد غشاء مورد بررسی قرار گرفته است. در فاز سوم اطلاعات اولیه در خصوص فرآیند اسمز معکوس از نیروگاه ها جمع آوری گردید. در فاز چهارم بررسی اطلاعات اسمز معکوس در نیروگاه ها انجام شد و زمینه های مصرف و آینده این صنعت در کشور مورد ارزیابی قرار گرفت.

فصل دوم : غشاء و فرآیندهای غشایی

بر اساس آمار سازمان جهانی (WHO) در حدود ۱/۱ میلیارد از مردم جهان دسترسی مناسبی به آب آشامیدنی تمیز ندارند. پیش بینی می‌شود که تا سال ۲۰۳۰ در حدود ۳/۹ میلیارد از مردم جهان می‌توانند در معرض نواحی کمبود آب واقع شوند. تنها ۰/۵٪ از منابع آب جهان برای اهداف شرب در دسترس است و در حدود ۹۷٪ منابع آب دنیا را آب دریا تشکیل می‌دهد. این در حالی است که تا سال ۲۰۵۰ در حدود ۷ تا ۱۰ میلیارد افزایش در جمعیت دنیا رخ خواهد داد. با توجه به این کمبود در منابع آب جهان و رشد جمعیت، تامین منابع جدید و حفاظت از منابع آبی موجود از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۳ و ۲].

در شکل ۱-۲ ظرفیت واحدهای نمک زدایی طی سالهای ۱۹۶۰ تا ۲۰۱۰ میلادی نشان داده شده است. در سال ۲۰۰۷ میزان ظرفیت واحد نمک زدایی حدود ۶/۸ میلیون متر مکعب بوده که نسبت به سال ۲۰۰۶ (با ظرفیت حدود ۴/۷ میلیون متر مکعب) افزایش ۴۳٪ را نشان می‌دهد. در نیمه اول سال ۲۰۰۸ میزان رشد ۳۹٪ در ظرفیت تصفیه آب ایجاد شده و کل ظرفیت نمک زدایی در سال ۲۰۰۹ به ۵۰ میلیون متر مکعب رسیده است. این نمودار نشان می‌دهد که میزان نمک زدایی در حال افزایش است [۴ و ۵].

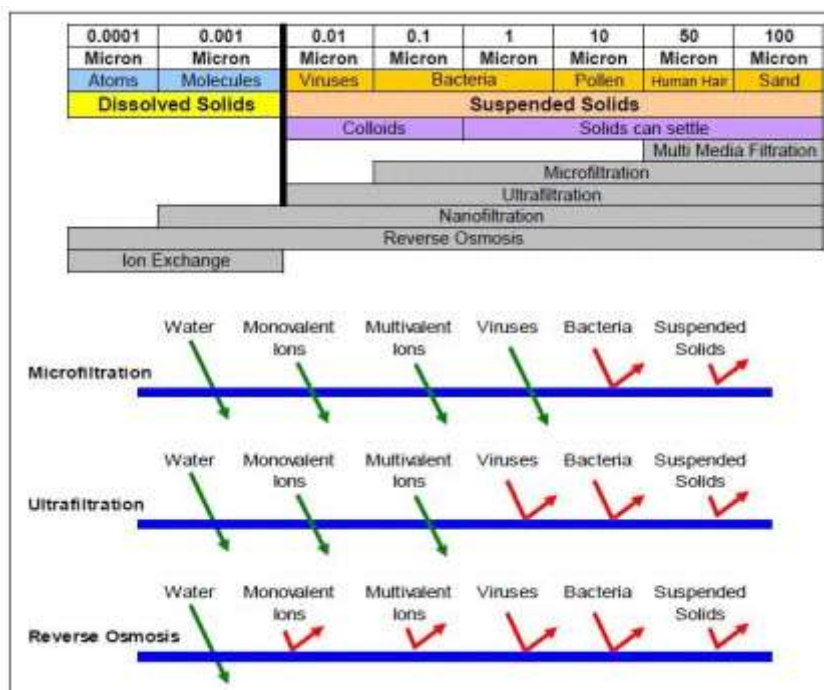


شکل ۱-۲- میزان ظرفیت نمک زدایی از سال ۱۹۶۰ تا ۲۰۱۶ میلادی [۴].

۱-۲- فرآیندهای غشائی

شش نمونه فرآیند جداسازی غشایی توسعه یافته عبارتند از: میکروفیلتراسیون^۱، اولترافیلتراسیون^۲، اسمز معکوس، الکترودیالیز^۳، تراوش تبخیری^۴ و جداسازی گازی^۵. فرآیندهای فوق دارای اعتبار قابل قبولی هستند و شرکت‌های مجربی در این زمینه فعالیت می‌کنند.

فرآیندهای غشائی تصفیه آب شامل اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون^۶، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون هستند. محدوده عملکردی این غشاءها در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، غشاءهای اسمز معکوس تنها نسبت به آب تراوا می‌باشند.



شکل ۲-۲- توانایی حذف غشاءهای مختلف بر اساس اندازه مواد محلول و آلاینده [۲].

چهار نوع اصلی برای غشاءها در دسته بندی برای تصفیه آب بر اساس اندازه حفرات وجود دارد که شامل میکروفیلتراسیون (MF) و اولترافیلتراسیون (UF) در محدوده فشار کارکردی پایین و نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) در محدوده فشار بالای عملکردی هستند. میکروفیلتراسیون غشاءهای متخلخل در ابعاد $1\ \mu\text{m}$ - برای جداسازی ذرات مانند کلوئیدها، ماکرومولکولها، باکتری‌ها و دیگر ذرات در این محدوده استفاده می‌گردند.

^۱ Microfiltration

^۲ Ultrafiltration

^۳ Electrodialysis

^۴ Pervaporation

^۵ Gas Separation

^۶ Nanofiltration

غشاءهای اولترافیلتراسیون ابعادی در محدوده $0.1-1 \mu\text{m}$ دارند و موادی مثل ماکروملکولها و ویروسها را جدا می‌کنند. غشاءهای نانوفیلتراسیون ساختار غشائی فشرده ۱ با ابعاد حفرات در محدوده $0.1-1 \mu\text{m}$ را دارا می‌باشند. غشاءهای اسمز معکوس غشاءهای فشرده‌تری از غشاء نانوفیلتراسیون هستند و دارای ابعاد حفرات کوچکتر از $0.1 \mu\text{m}$ می‌باشد و قابلیت جداسازی تمام یون‌های یک و چند ظرفیتی را دارد و تنها اجازه عبور آب را می‌دهد.

فرآیندهای غشائی می‌توانند بر اساس عملکرد به دسته‌های مختلفی تقسیم گردند که یکی از آنها فرآیندهای غشائی فشار محور^۲ می‌باشد. فرآیندهای غشاء فشار محور می‌تواند بر اساس چندین شرایط تقسیم بندی گردد که از آن جمله شرایط می‌توان به اندازه حفرات غشاء، میزان و بار ذرات یا ملکولهای روی غشاء و فشار اعمالی به غشاء اشاره کرد. غشاء مورد استفاده در اسمز معکوس بیشترین محدوده فشاری را دارد. از آنجا که غشاء اسمز معکوس به صورت غشاءهای فشرده ساخته می‌شوند و جداسازی بیشتر از طریق مکانیزم نفوذ-انحلال^۳ صورت می‌گیرد نیاز به اعمال فشار بالاتری دارند. این موضوع باعث می‌شود که مصرف انرژی بالاتری نیز در قیاس با سایر غشاءهای فشار محور داشته باشند [۵].

تکنولوژی غشاء در حدود بیش از نیمی (۵۳٪) از سهم فرآیندهای تولید آب را در اختیار دارد که به دلیل مواردی از قبیل سادگی عملیاتی، عدم نیاز به مواد شیمیایی و افزودنی، قیمت مناسب، عدم تغییر فاز در فرآیند، تولید بالا، راحتی در افزایش ظرفیت و صنعتی سازی و ظرفیت بالای جدپذیری^۴ مورد توجه بیشتری قرار می‌گیرد [۶].

۲-۲- غشاءهای پلیمری

غشاءها باید دارای تراوایی و جدپذیری مناسب در کنار خواص مکانیکی خوب باشند. غشاءها می‌توانند به دو دسته غشاءهای پلیمری و غیرآلی دسته بندی شوند. غشاءهای غیرآلی می‌توانند شامل غشاءهای فلزی یا سرامیکی باشد که اغلب استحکام ساختاری، مکانیکی و حرارتی بالایی دارند. اگر چه غشاءهای غیرآلی قابلیت جدایش^۵ بالایی دارند، اما ضعف در میزان تراوایی^۶ آنها باعث می‌شود که کاربرد این نوع غشاءها محدود گردد. عمده غشاءهایی که در صنعت استفاده می‌شوند به صورت غشاءهای نامتقارن می‌باشند. در غشاءهای نامتقارن خواص ساختاری و گذردهی در طول غشاء تغییر می‌کند. یک غشاء نامتقارن به طور معمول دارای یک لایه فشرده به ضخامت $1 \mu\text{m}$ است که بر روی یک لایه نگهدارنده متخلخل به ضخامت $200-100 \mu\text{m}$ قرار می‌گیرد. لایه فشرده عمده جداکنندگی را انجام می‌دهد. جدپذیری متاثر از جنس لایه، اندازه حفرات (۱-۴ nm) و ضخامت آن می‌باشد. لایه متخلخل نقش نگهدارنده را برای لایه فشرده دارد. هر چند اخیراً روی خواص آبدوستی و اندازه حفرات لایه متخلخل در غشاءهای کامپوزیتی تحقیقات انجام شده است [۷].

^۱ Dense

^۲ Pressure driven

^۳ Solution diffusion mechanism

^۴ Removal

^۵ Selectivity

^۶ Permeability

غشاءهای پلیمری به دلیل انعطاف پذیری بالا، قابلیت شکل گیری فیلم، استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی، قابلیت جدایش و تراوایی بالا، قابلیت گذردهی انتخابی اجزاء مختلف شیمیایی، ارزان بودن و اندازه مختلف حفرات می توانند در فرآیندهای مختلف غشایی مثل الترافلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF)، اسمز معکوس (RO)، جداسازی گازی و تصفیه آب مورد استفاده قرار گیرند. مواد پلیمری که در تولید غشاءهای پلیمری استفاده می گردند شامل پلی وینیل الکل (PVA)، پلی اتر سولفون (PES)، پلی ونیلیدین فلوراید (PVDF)، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی پروپیلن (PP)، پلی آکریلونیتریل (PAN)، پلی ایمید (PI)، پلی اتیلن (PE)، سلولز استات (CA)، پلی آمید (PA) و کیتوسان می باشد [۶].

پلی سولفون (PS) یکی از پلیمرهای شناخته شده برای ساخت غشاءها می باشند که به دلیل خواصی مثل پایداری حرارتی، مقاومت در برابر pH، استحکام مکانیکی و عدم واکنش در برابر مواد شیمیایی مورد توجه در ساخت غشاء می باشد. غشاءهای UF از جنس پلی سولفون در محدوده کاربردی وسیعی مثل همودیالیز، تصفیه آب و خالص سازی پروتئین کاربرد دارند. رسوب و انسداد غشاء که به دلیل خاصیت ذاتی آب گریزی PS می تواند رخ دهد، از معایب این غشاء می باشد که عملکرد و عمر مفید غشاء PS را تحت تأثیر قرار می دهد. غشاء PVDF از دیگر غشاءهای پلیمری است که در فرآیندهایی نظیر UF، MF و زیست راکتورهای غشایی (MBR) به دلیل خواص حرارتی خوب، پایداری مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا کاربرد دارند. غشاءهای سلولز استات (CA) به طور تجاری برای بسیاری از کاربردهای جداسازی گازی استفاده می شوند که به دلیل حلالیت بالای زمینه ماتریس پلیمری CA برای CO₂ و H₂S می باشد. همچنین سلولز تری استات (CTA) نیز به عنوان یک ماده پلیمری در تولید غشاءهای UF، دیالیز و RO از دهه ۱۹۶۰ میلادی استفاده گردیده است. این ماده به دلیل عملکرد خوب در نمک زدایی، استحکام مناسب، زیست سازگاری بالا و قیمت خوب مورد کاربرد می باشد [۶].

پلیمرهای مختلفی در ساخت غشاءها استفاده می شوند که تعداد محدودتری در کاربردهای تصفیه و استفاده مجدد آب کاربرد دارند. دو پارامتر اصلی در ساخت غشاءهای تصفیه آب آشامیدنی وجود دارد: خواص مواد تشکیل دهنده غشاء و مکانیزم تشکیل غشاء. عوامل موثر در انتخاب نوع ماده غشاء شامل توزیع اندازه حفرات، حساسیت در برابر تر شوندهگی^۱، تخلخل، استحکام مکانیکی، قیمت، انعطاف پلیمری، مقاومت در برابر رسوب، پایداری^۲، تاب آوری^۳ و مقاومت شیمیایی می باشد. مقاومت شیمیایی شامل مقاومت در برابر pH، اکسیدکنندهها، و کلرینه شدن (برای مصارف مجدد آب آشامیدنی) می باشد. از دیگر ویژگی ها که می تواند در ساخت و خواص غشاء موثر باشد پیچ و خم^۴ کم و خواص سطحی (مانند بار سطحی) است که بر روی طردی یا خصوصیت دفع آن تاثیرگذار می باشد. در جدول ۱-۲ مواد غشایی معمول و خواص آنها آمده است [۲]. همان طور که در جدول مشاهده می شود، گستره زیادی از مواد پلیمری در ساخت تجهیزات مصرف مجدد آب شرب استفاده می شوند. برای مثال، غشاءهای MF پلی پروپیلنی توسط شرکت OCWD^۵ که تجهیزات زیادی را در مورد استفاده مجدد آب آشامیدنی دارد مورد

^۱ Wetting susceptibility^۲ Stability^۳ Durability^۴ Tortuosity^۵ Orange County Water District

استفاده قرار گرفته است. پس از چندی انتخاب این ماده برای MF کمتر مورد توجه قرار گرفت و در سال ۲۰۰۸ جایگزینی مثل PVDF برای تجهیزات OCWD پیشنهاد گردید. برای کاربردهای استفاده مجدد آب شرب، صنعتگران به سمت انتخاب PVDF در غشاء MF رفتند که منجر به کاهش قیمت، افزایش عمر غشاء و کاهش اندازه حفرات در قیاس با غشاء PP گردید [۲].

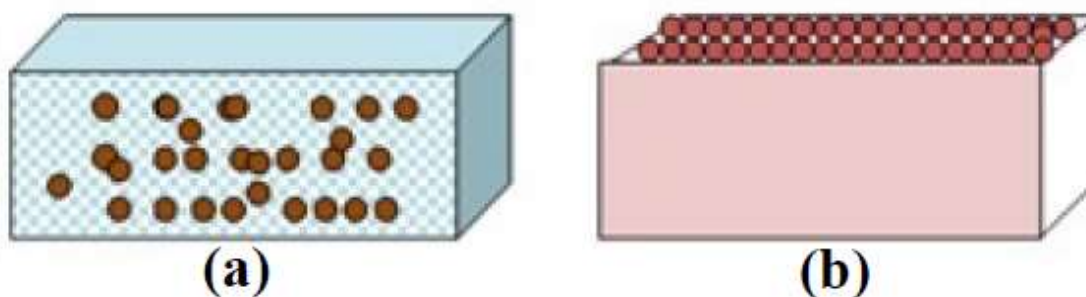
جدول ۱-۲- مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاء [۲].

ماده	بیشترین کاربرد	مزایا	معایب	استحکام مکانیکی	آبدوستی	محدوده pH	مقاومت در برابر کلر
Polysulfone (PS)	MF/UF	استحکام مکانیکی خوب، مقاومت شیمیایی		√√	√	۱-۱۳	√√
Polyether sulfone (PES)	MF/UF	سفت، مقاومت فشرده‌گی، بسیار تراوا		√√	√	۱-۱۳	√√
Polyacrylonitrile (PAN)	MF/UF	مقاوم در برابر اکسیدکننده، توزیع باریک اندازه حفره		√	√√		
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	MF/UF	مقاوم در برابر اکسیدکننده، مقاومت در برابر کلر	توزیع پهن اندازه حفره	√√	×	۲-۱۱	√
Polyethylene (PE)	MF/UF (uncommon)	مقاومت بالا در برابر حلال - های آلی، قیمت کم، مقاوم در برابر اکسیدکننده	خواص حرارتی ضعیف، مقاومت کم به رسوب	√	×		×
Polypropylene (PP)	MF/UF (uncommon)	مقاومت بالا در برابر حلال - های آلی، مقاومت مکانیکی مناسب	مقاومت کم به رسوب، عدم مقاومت در برابر اکسیدکننده	√	√	۲-۱۳	×
Polyvinyl chloride (PVC)	MF/UF (occasionally)		پایداری حرارتی کم، عدم مقاومت در برابر اکسیدکننده	×	×		
Cellulose acetate (CA)	RO, MF/UF	منبع تجدیدپذیر	تراوایی کم در RO	×	√√√	۵-۸/۵	√√
Polyamide (PA)	RO (TFC active layer), NF, MF/UF (occasionally)	حفرات کوچک، طردکنندگی و جدایی پذیری عالی	تراوایی نسبتاً کم، غشاء فشرده	√	√√	۱-۱۳	×

√√√=عالی، √√=خوب، √=متوسط، ×=ضعیف.

۳-۲- غشاهای نانوکامپوزیتی پلیمری

غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری به دو دسته غشاء نانوکامپوزیت فیلم نازک ۱ و غشاء نانوکامپوزیت آمیخته ۲ تقسیم بندی می‌شوند. در شکل ۳-۲ طرحواره ۳ این دو نوع غشاء نانوکامپوزیتی پلیمری مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۲- طرحواره از غشاء نانوکامپوزیتی پلیمری الف) مخلوط شده و ب) فیلم نازک [۸].

در غشاء آمیخته، نانوذرات در روش حلالی در پلیمر مخلوط شده و سپس جهت خشک شدن روی صفحه ریخته می‌شوند^۴. در حالی که در غشاء نانوکامپوزیت فیلم نازک، ذرات نانو بر روی سطح غشاء با استفاده از روش پوشش غوطه وری^۵ یا روش لایه نشانی^۶ قرار می‌گیرد [۸].

تجمع^۷ نانوذرات در حین فرآیند ساخت غشاء نانوکامپوزیت پلیمری به دلیل نیروهای بین سطحی و ناسازگاری اجزای آلی و غیرآلی می‌تواند موجب پخش نامناسب ذرات و تولید غشاء غیرهمگن گردد. برای کاهش این معضل در ساخت غشاء نانوکامپوزیت پلیمری، از اصلاح سطح نانوذرات برای توزیع بهتر آنها در زمینه پلیمر استفاده می‌شود. غشاهای نانوکامپوزیت فیلم نازک (TFC) در سال‌های اخیر در صنعت تصفیه آب و فرایندهای خالص سازی اهمیت ویژه‌ای یافته است. این مسأله به دلیل پایداری حرارتی و مقاومت در برابر pH برای این دسته از غشاهای می‌باشد. افزودن نانوذرات به غشاهای TFC موجب بهبود در خواص فیزیکی و شیمیایی غشاء نظیر استحکام مکانیکی، تراوایی، جدایی، مقاومت حرارتی و آب دوستی می‌گردد. نانوذرات با دو روش بر روی فیلم نازک غشائی قرار می‌گیرند که یکی نشانند مستقیم^۸ روی غشاء و دیگری کپسوله شده^۹ درون غشاء TFC به روش

^۱ Thin film

^۲ Blended

^۳ Schematic

^۴ Casting

^۵ Dip-coating

^۶ Deposition

^۷ Agglomeration

^۸ Direct deposition

^۹ Encapsulation

پلیمریزاسیون بین سطحی می‌باشد. در حین فرآیند فیلتراسیون در فشار بالا، جدا شدن نانوذرات از غشاء یکی از مشکلات عملکردی است که با اصلاح سطحی نانوذرات و عامل دار سازی شیمیایی آنها سعی می‌شود بر این مشکل فائق آمد. نانوذرات عمده که در غشاءهای TFC استفاده می‌شوند شامل سیلیکا، زئولیت، TiO_2 ، اکسید گرافن، نقره و نانولوله کربنی می‌باشد [۱]. در منابع دیگر نانوذرات مختلفی دیگری برای تولید غشاءهای نانوکامپوزیتی نام برده شده که از آن جمله می‌توان به آهن، آلومینا، اکسید گرافن، سیلیکای مزوپور، نقره، اکسید روی، مس، اکسید تیتانیوم، زئولیت، اکسید آهن و اکسید زیرکونیوم اشاره کرد. غشاءهای نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانونقره یکی از غشاءهایی است که می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. نقره به دلیل خواص آنتی باکتریال، قابلیت ضد آلودگی و پایداری شیمیایی می‌تواند در بهبود غشائی استفاده شود. مس دارای خواص ضد باکتری است که در مقایسه با سایر ذرات به دلیل در دسترس بودن و قیمت کمتر مورد استفاده گسترده تری قرار می‌گیرد. ژانگ و همکاران از مس برای بهبود غشاء TFC استفاده کردند و خواص آنتی باکتریال و ضد رسوب غشاء را بهبود بخشیدند [۹].

اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان یک ماده مناسب در بهبود غشاء نانوکامپوزیت پلیمری به دلیل خاصیت فوتوکاتالیستی و طبیعت آبدوستی برای تجزیه آلودگی‌های آلی در تصفیه آب قابل استفاده است. به دلیل خاصیت ضد رسوب، پایداری بالا و آبدوستی کاربرد وسیعی در بهبود غشاء نانوکامپوزیت پلیمری دارد [۶]. افزودن نانومواد به غشاءهای پلیمری جهت کاربرد تصفیه آب و نمک زدایی کمتر مورد توجه بوده است. نانومادهای که بیشترین جذابیت را برای تصفیه آب داشته‌اند، مواد نانو کربنی (نظیر اکسید گرافن GO و نانولوله کربنی CNT) ، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و نانوذرات نقره (Ag) می‌باشد [۲].

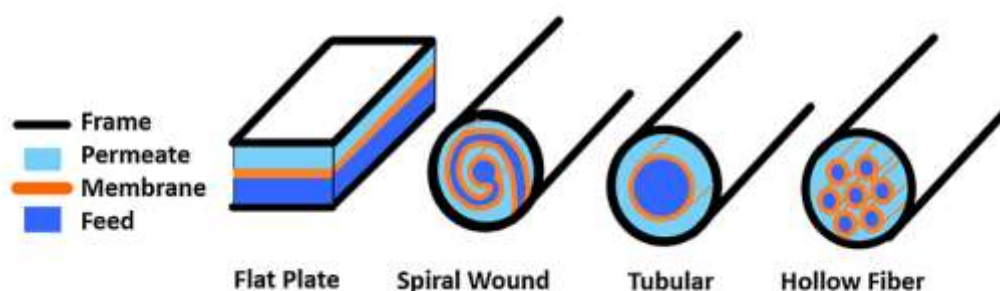
نتایج امیدوارکننده‌ای برای غشاءهای مارپیچی که با افزودنی‌های نانو غیرآلی برای بهتر شدن خواص ضد رسوب تغییر داده شده‌اند بدست آمده که از جمله این افزودنی‌های نانو می‌توان به دی‌اکسید تیتانیوم، سیلیکا، آلومینا، دی‌اکسید زیرکونیوم و لیتیوم به همراه افزودنی‌های ضد باکتری مثل نقره و مس اشاره کرد. نانوذرات CNT و GO هم تأثیراتی در بهبود عملکرد تراوایی غشاءها نشان داده‌اند. نانوذرات CNT به دلیل اندازه قطرشان برای جداپذیری در غشاءها مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوذرات TiO_2 می‌توانند خواص فوق آبدوستی و فوتوکاتالیستی را در غشاء افزایش داده و از گرفتگی غشاء بوسیله زیست رسوب جلوگیری کرده و تراوایی غشاء را بهبود بخشند. نانوذرات نقره با افزوده شدن به غشاء می‌تواند خواص بایوزیستی^۱ را بهبود داده و تجمع زیست رسوب غشاء را کاهش می‌دهد [۲].

در مجموع تأثیر اضافه کردن نانو مواد به غشاءها به عوامل مختلفی بستگی خواهد داشت که به نوع نانومواد، ماده غشاء و رفتار نانومواد وابسته خواهد بود. تا کنون مطالعات مختلفی بر روی نانو مواد در غشاء و تولید نانوکامپوزیت-های غشائی در جهت یافتن درصد بهینه نانوذره در ترکیب درصد غشاء انجام شده است تا از آن طریق خواص تراوایی، استحکام، ترشوندگی و جداپذیری را بهینه کنند و بتوانند محصول را از حالت نیمه آزمایشگاهی و پیلوت به مصارف صنعتی نزدیک سازند. از آنجایی که بیشتر غشاءهای نانوکامپوزیت تاکنون به مرحله صنعتی شدن نرسیده‌اند، تحقیقات مختلف و در حال پیشرفتی بر روی نانوکامپوزیت‌های غشائی در حال انجام است تا علاوه بر جداسازی نمک و آلودگی‌های آب به موارد بهینه در قیمت و مصرف انرژی نیز رسیده شود [۲].

^۱ Biocidal

۴-۲- انواع ماژول های غشائی

چهار نوع ماژول غشائی پلیمری معمول شامل صفحه ای ۱، الیاف توخالی ۲، مارپیچی ۳ و لوله‌ای ۴ وجود دارد که در شکل ۴-۲ طرحواره‌ای از این چهار نوع ماژول نشان داده شده است. ماژول‌های غشائی صفحه‌ای و لوله‌ای (با قطر ۱-۳cm) قیمت‌های بالاتر داشته و دانسیته فشردگی ۵ کمتری دارند. از این رو این دو نوع ماژول در جهت مصارف تصفیه آب و کاربردهای استفاده مجدد آب شرب با غشاءهای الیاف توخالی و مارپیچی به طور وسیعی در صنعت جایگزین شده‌اند [۲].



شکل ۴-۲- طرحواره انواع ماژول برای اغلب کاربردهای غشائی [۲].

۴-۲-۱- ماژول صفحه ای

ماژول‌های غشائی صفحه‌ای ۶ در کاربردهای محدودی در تصفیه آب استفاده شده‌اند. خوراک این نوع ماژول‌ها باید دارای مقادیر زیادی از رسوب نبوده و یا ویسکوزیته بالایی نداشته باشد. غشاهای صفحه‌ای مدرن طوری ساخته شده‌اند که بتوانند در فشارهای بالا در حدود ۱۰۰ bar نیز دوام بیاورند. از این ماژول‌ها در تصفیه خانه‌های فاضلاب و استفاده مجدد از فاضلاب نساجی صنعتی استفاده می‌شود. اگر چه استفاده از غشاءهای صفحه‌ای در تصفیه پساب راکتور زیست غشائی (MBRV) استفاده شده (ماژول صفحه ای ساخت شرکت Kubato)، اما کاربرد این غشاءها برای تصفیه‌های پیشرفته با محدودیت روبرو است که دلیل آن سطح تماسی کم در دانسیته حجمی ماژول است. از ماژول‌های صفحه‌ای اغلب برای ساخت غشاءهای MF و UF استفاده می‌شود و استفاده‌های صنعتی برای ساخت RO و NF به ندرت صورت گرفته است. در کاربردهای تصفیه آب، رسوب گیری و بازده تصفیه کم از چالش‌های اصلی پیش روی ماژول‌های صفحه‌ای می‌باشد [۲].

۱ Flat sheet

۲ Hollow fiber

۳ Spiral wound

۴ Tubular

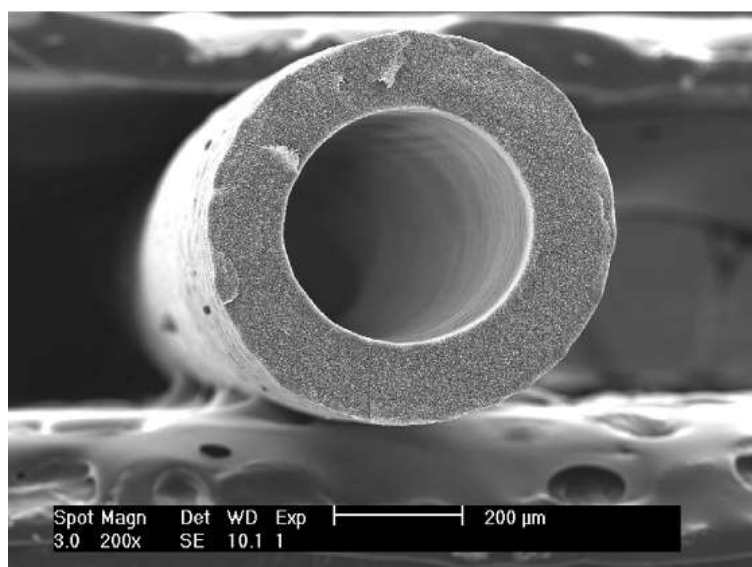
۵ Packing

۶ Plate and frame or flat sheet

۷ Membrane bioreactor

۲-۴-۲- ماژول الیاف توخالی

ماژول الیاف توخالی از چندین تا صدها غشاء الیاف توخالی تشکیل می‌شود که بخش حفره‌ای کوچکی با ابعاد مختلفی در محدوده قطر ۰/۵-۱/۵mm دارد. در شکل ۲-۵ عکس نمونه‌ای SEM برای یک غشاء الیاف توخالی از جنس پلی پروپیلن نشان داده شده است [۲].



شکل ۲-۵- عکس SEM از سطح مقطع غشاء MF الیاف توخالی پلی پروپیلنی [۲].

به دلیل سطح تماس بالا در واحد حجم، ماژول‌های الیاف توخالی برای ابعاد عملیاتی بزرگ نسبت به سایر ماژول‌ها ترجیح داده می‌شوند. به طور کلی ماژول‌های الیاف توخالی برای کاربردهای تصفیه آب در غشاء‌های UF و MF کاربرد دارند. در سال‌های اخیر از این نوع ماژول در RO به صورت تجاری نیز استفاده شده است. اگر چه ساخت ماژول غشائی RO با الیاف توخالی که دارای استحکام مکانیکی خوبی باشند، همچنان به عنوان چالشی برای سازندگان مطرح است. در ساخت غشاء الیاف توخالی فرآیند پیچیدن غشاء و تکنیک‌های پوشش دهی مثل اسپری^۱ یا روش‌های ساخت با مواد کامپوزیت پلیمری با چالش‌هایی مواجه است.

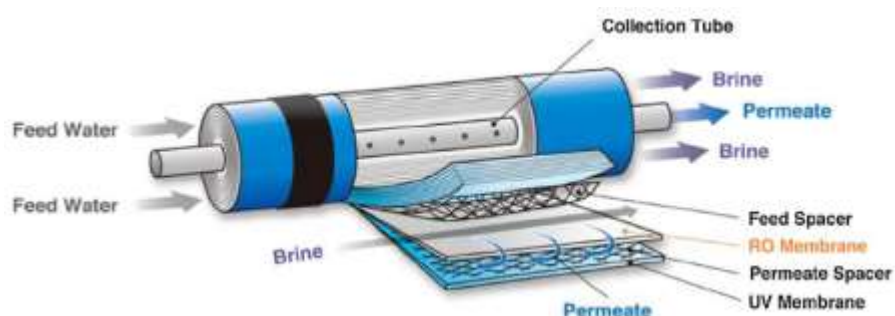
فیلتراسیون در الیاف توخالی می‌تواند از درون به بیرون الیاف یا برعکس رخ دهد و جداسازی رسوب با شستشوی معکوس^۲ صورت می‌پذیرد. ماژول‌های الیاف توخالی در سال‌های اخیر برای کاربردهای تصفیه آب و نمک زدایی استفاده و در جامعه علمی مورد اقبال عمومی واقع شده است. الیاف توخالی نسبت به رسوب ذرات کوچک در قیاس با غشاء مارپیچی در کاربردهای تصفیه آب مقاوم‌تر هستند، هر چند که در فرآیند آنها همچنان از پیش فیلتراسیون هم استفاده می‌شود [۲].

^۱ Spray deposition

^۲ Backwashing

۲-۴-۳- ماژول مارپیچی

رایج‌ترین ماژول غشائی در فرآیندهای NF و RO ماژول مارپیچی می‌باشد که می‌تواند برای غشاءهای UF و MF نیز استفاده گردد. موفقیت در طراحی غشاء مارپیچی به دانستیه فشردگی و سهولت نسبی تولید ماژول‌ها و غشاءهای صفحه تخت مربوط می‌شود. ماژول‌های مارپیچی شامل لوله‌ای با قطر کوچک هستند که به طور محکمی با غشاءهای صفحات تخت پیچیده شده‌اند و صفحات با جداکننده در کانال‌های خوراک و محصول از هم جدا شده‌اند. طرح‌های از این ماژول در شکل ۲-۶ آمده است [۲].



شکل ۲-۶- طرحواره ماژول غشاء مارپیچی [۲].

چینش فشرده ماژول مارپیچی سطح تماس بیشتری را جهت فیلتراسیون در دسترس قرار می‌دهد و با این نوع چینش بر محدودیت‌های غشاءهای صفحه تخت و لوله‌ای غلبه می‌کند. در شکل ۲-۷ فشردگی چینش و آرایش ماژول مارپیچی نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود عمده تجهیزات شامل غشاء، جداکننده و دیگر اجزا از جنس پلیمر بوده و تنها مخازن تحت فشار و لوله‌ها از جنس استیل هستند [۲].



شکل ۲-۷- غشاءهای RO ماژول مارپیچی در منطقه کالیفرنیا [۲].

غشاهای ماریپیچی نه تنها در جداکردن آلودگی از آب موفق عمل می‌کنند، بلکه در کاربردهای تصفیه پساب نیز قابل استفاده هستند. در کاربردهای RO غشاهای ماریپیچی استفاده از پیش تصفیه ۱ از اهمیت ویژه‌ای در تصفیه آب برخوردار است. ماژول‌های غشائی ماریپیچی به رسوب گذاری ذرات حساس هستند که این رسوب ذرات می‌تواند بازده فرآیندی و عمر غشاء را کاهش دهد. از این رو افزایش مقاومت رسوبی ۲ برای غشاهای ماریپیچی همچنان به عنوان یکی از چالش‌های اصلی سازندگان مطرح می‌باشد [۲].

یکی از زمینه‌های تحقیقاتی در غشاهای ماژول ماریپیچی، ساخت این ماژول‌ها بدون جداکننده در کانال ورودی خوراک می‌باشد. جداکننده‌ها در کانال خوراک می‌توانند نواحی مرده ۳ در کانال خوراک ایجاد کنند که می‌تواند به شکل گیری جرم ۴، رسوب و نشست ذرات ۵ کمک کند. برای رفع این مشکل، مطالعات شبیه سازی و مدلسازی مختلفی توسط محققان در این زمینه همچنان در حال بررسی و انجام است، اما در عمل به دلیل هزینه‌های بالا در ساخت ماژول غشاء ماریپیچی بدون جدا کننده، این موضوع به عنوان چالشی در بین محققان و صنعتگران وجود دارد. از دیگر موضوعات جدید در زمینه تحقیقاتی ماژول‌ها غشائی ماریپیچی، ساخت ماژول‌هایی با اجزا بیشتری از جنس پلاستیک و پلیمر است تا علاوه بر ارزان تر بودن به مقاومت شیمیایی بیشتر ماژول کمک کند. اصلاح سطحی ۶ غشاء از دیگر موضوعات تحقیقاتی در این زمینه غشائی است. به علاوه محققان در سال‌های اخیر بر روی بهینه سازی پارامترهای تمیزکاری ۷ غشاهای ماژول ماریپیچی مطالعاتی را انجام داده‌اند. شستشوی دوره‌ای غشاهای RO، به جهت کنترل تشکیل زیست رسوب و افزایش بازدهی و عملکرد غشاء به عنوان یکی از روش‌های عملیاتی موثر در این نوع غشاها مطرح شده است [۱ و ۲].

۲-۵- چالش‌های موجود در فرآیندهای غشائی

چالش‌های مختلفی برای فرآیندهای غشائی می‌تواند پیش روی صنعتگران باشد. یکی از این چالش‌ها نحوه شستشو و جایگزینی غشاء در صنعت می‌باشد که توسط بهره‌بردار بررسی می‌گردد. اما اصلی‌ترین چالش و مشکل در فرآیندهای غشائی بحث ایجاد رسوب و یا نشست جرم بر روی آن است. این موضوع همواره می‌تواند برای هر خوراک ورودی به غشاء رخ دهد که بسته به میزان خوراک و میزان ناخالصی آن می‌تواند در زمان‌های کوتاه یا طولانی اتفاق بیفتد. از این رو بررسی و شناخت رسوب در غشاء از مباحث مهم در بحث فرآیندهای غشائی می‌باشد. رسوب در غشاء شامل رسوب درشت ملکول‌ها ۸ (پروتئین‌ها و پلی‌ساکاریدها)، کلوئیدها، میکروارگانیزم‌ها (باکتری‌ها و ویروس‌ها) و نمک‌ها (تک و چند ظرفیتی) بر روی سطح غشاء یا درون حفرات آن می‌باشد. مهمترین زیان رسوب

^۱ Pretreatment

^۲ Fouling resistance

^۳ Dead region

^۴ Scaling

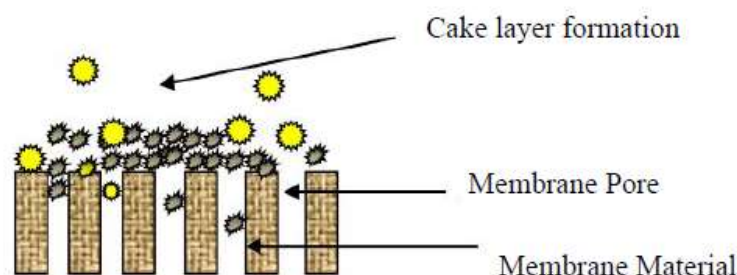
^۵ Particulate deposition

^۶ Surface modification

^۷ Cleaning

^۸ Macromolecules

غشاء کاهش فلاکس^۱، تغییر در عملکرد و کاهش عمر آن در حین فرآیند فیلتراسیون است. بر اساس ماهیت رسوب و غشاء می‌توان فرآیند رسوب را به دسته‌های رسوب غیرآلی، کلوئیدی، آلی و زیستی تقسیم بندی کرد. بنابراین ساخت غشاء مقاوم به رسوب یک راه برای کاهش رسوب گذاری بر غشاء بوده تا از گرفتگی غشاء جلوگیری کند. این موضوع به کاهش مصرف انرژی هم کمک می‌نماید، زیرا با کاهش رسوب، میزان افت فشار دو طرف غشاء افزایش نمی‌یابد. در شکل ۲-۸ طرحواره‌ای از نحوه شکل گیری رسوب در غشاء مشاهده می‌شود [۶].



شکل ۲-۸- گرفتگی یا انسداد در غشاء به دلیل انباشت رسوب روی آن [۶].

رسوب گذاری غیرآلی یا معدنی حاصل نشست بلورهای نمکی غیرآلی مثل فسفات کلسیم، کربنات کلسیم و سولفات کلسیم بر روی غشاء می‌باشد که در اثر فوق اشباع بودن غلظت آنها در محیط غشاء هنگام فرآیند فیلتراسیون ممکن است رخ دهد. نمک‌های منیزیم نیز برای رسوب‌های غیرآلی مستعد هستند.

رسوب گذاری کلوئیدی از انباشت کلوئیدهای آلی و غیرآلی و مواد معلق بر روی سطح غشاء شکل می‌گیرد که موجب گرفتگی حفرات شده و تشکیل کیک^۲ را تسریع می‌کند که به پلاریزاسیون غلظتی^۳ شناخته می‌شود. ذرات کلوئیدی شامل مواد غیرآلی (اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن، سیلیکا و غیره)، هیدروکسید فلزات سنگین و کلوئیدهای آلی مثل پروتئین‌ها می‌باشد.

رسوب گذاری آلی از مواد آلی حل شدنی در آب نظیر مواد آلی طبیعی در تولیدات میکروبیولوژی، مواد زیستی، پلی ساکاریدها و پروتئین‌ها می‌باشند. مواد آلی از مهمترین رسوبات در فرآیندهای غشائی برای خوراک آب دریا، آب‌های شور و آب‌های سطحی هستند که به طور غیرقابل بازگشتی رسوب گذاری روی غشاء را ایجاد می‌کنند که این موضوع به دلیل طبیعت آب گریز این مواد است که جذب سطح غشاء شده و فلاکس را کاهش می‌دهند. این موضوع در فرآیندهایی مثل UF و MF به طور عمده‌ای مشاهده شده است.

رسوب گذاری زیستی می‌تواند با چسبیدن باکتری بر روی سطح غشاء و رشد و تکثیر آن در حضور مواد مغذی در آب صورت گیرد. میکروارگانیسم‌ها (باکتری) در ابتدا یک مجموعه را بر روی سطح غشاء تشکیل می‌دهند و پس از مدتی فیلم زیستی^۴ روی غشاء شکل می‌گیرد. رسوب بیولوژیکی و آلی^۵ از عمده رسوبات در مصارف غشائی تصفیه پساب می‌باشد که به دلیل حضور میکروارگانیسم‌ها و غلظت بالای مواد آلی در پساب بوجود می‌آیند.

^۱ Flux

^۲ Cake formation

^۳ Concentration polarization

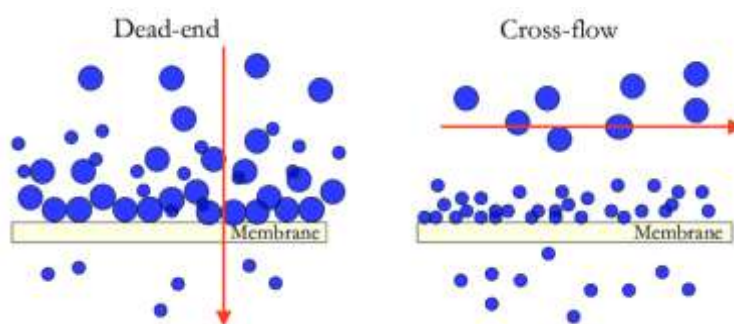
^۴ Biofilm

^۵ Organic and biological fouling

نوع رسوب گذاری غشائی و ویژگی آن وابسته به عوامل مختلفی نظیر خواص غشاء (آب گریزی، مورفولوژی سطح، بار یونی و ساختار ملکولی (۱)، شیمی آب (قدرت یونی، غلظت کاتیونی و pH)، شرایط هیدرودینامیکی مثل سرعت جریان و فلاکس اولیه وابسته است [۶].

روش‌ها معمول برای کاهش رسوب شامل تمیزکاری فیزیکی با روش شستشوی معکوس، تمیزکاری شیمیایی با اسید، سود و هیپوکلریت و استفاده از اولتراسونیک پیش از نصب غشاء از جمله موارد تمیزکاری می‌باشد. روش شستشوی شیمیایی ممکن است به غشاء پلیمری آسیب برساند و از این رو همیشه مورد استفاده واقع نمی‌شود. یکی از روش‌های دیگر برای کاهش رسوب، بهبود شیمیایی سطح غشاء با افزودن موادی مثل کیتوسان، نشاسته، $FeCl_3$ ، کربن فعال، اکسید گرافن، نانولوله کربنی، افزودن نانومواد فلزی و اکسید فلزی (مثل ZnO ، سیلیکا، TiO_2 ، $CaCO_3$ ، Al_2O_3 ، $Mg(OH)_2$ ، زئولیت و نقره) می‌باشد. در این حالت مواد هیبریدی غشائی تشکیل می‌شود که آب دوستی و فلاکس غشاء را بهبود می‌بخشد و می‌تواند در تقویت سایر خواص مثل استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، جدپذیری، تراوایی و نمک زدایی موثر باشد.

یکی دیگر از روش‌های کاهش رسوب، تغییر آرایش جریان و سرعت برای جلوگیری از تشکیل کیک بر روی سطح غشاء است. دو جریان عمده در جریان‌های غشائی شامل جریان عمودی و جریان متقاطع می‌باشد که در شکل ۲-۹ نشان داده شده است. در جریان عمود، احتمال رسوب بر روی غشاء و تشکیل کیک و گرفتگی حفرات بیشتر است و ممکن است افت در میزان فلاکس داشته باشیم. در حالی که برای جریان متقاطع، احتمال کمتری برای تشکیل لایه رسوب بر روی سطح غشاء وجود دارد و فلاکس بیشتری می‌تواند عبور کند [۶].

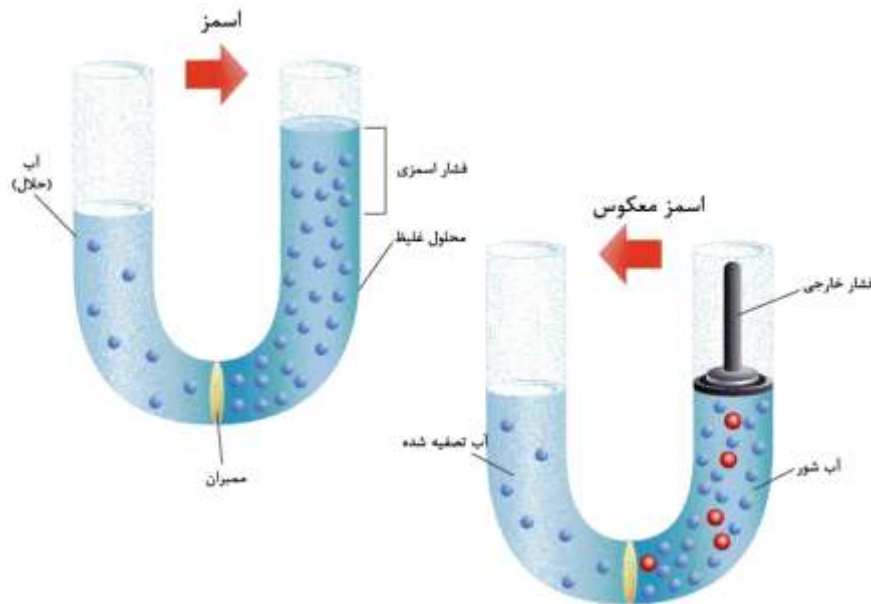


شکل ۲-۹- جریان‌های عمود و متقاطع در غشاءها [۶].

فصل سوم: فرآیند اسمز معکوس

۳-۱- کلیات فرآیند

پدیده اسمز یک فرآیند طبیعی است که آب بدون نیاز به اعمال انرژی می‌تواند از غشاء جریان یابد. اما برای ایجاد جریان در جهت معکوس نیاز به وارد کردن فشار به آب شورتر است. غشای اسمز معکوس یک غشای نیمه‌تراوا است که به مولکول‌های آب اجازه عبور داده، اما مانع عبور موادی نظیر نمک‌های محلول، مواد آلی، باکتری‌ها و ... می‌شود. برای عبور آب از این غشاء به ایجاد فشاری بیش از فشار اسمز (ناشی از تفاوت غلظت محلول‌ها در دو سمت غشاء) نیاز است. در صورت تأمین این میزان فشار، آب از غشاء عبور کرده و نمک‌ها و یون‌های محلول در آن از غشاء عبور نمی‌کنند. بدین صورت عملیات تصفیه آب و حذف نمک‌ها صورت گرفته و بسیاری از آلودگی‌های آب حذف می‌شوند. طرحواره فرآیند اسمز و اسمز معکوس در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱- طرحواره فرآیند اسمز و اسمز معکوس [۱۰].

تکنولوژی اسمز معکوس طی ۴۰ سال اخیر به خصوص در صنعت تولید آب، توسعه بسیاری یافته است. این فرآیند، فیزیکی بوده و آلاینده‌ها تحت تأثیر فشار اعمال شده، حذف می‌گردند. به علاوه این غشاء توانایی حذف آلاینده‌های بسیار ریز و یون‌های تک ظرفیتی از آب را دارد. بنابراین در کاربرد غشاء اسمز معکوس، حذف بر اساس اندازه و بار الکتریکی ذرات صورت می‌گیرد [۱۰].

هزینه تصفیه آب با اسمز معکوس شامل سه جنبه زیر می‌باشد.

سرمايه گذاري اوليه، جايگزيني غشا، هزينه انرژي (برق) و مواد شيميايي.

هزینه‌های اسمز معکوس نیز با افزایش غلظت نمک افزایش پیدا می‌کند ولی نرخ افزایش آن در مقایسه با الکترودیالیز کمتر است. اسمز معکوس، در مواردی که میزان کل جامدات محلول (TDS) در خوراک بین ۱۰۰۰۰-۳۰۰۰ ppm است، فرآیندی کم‌هزینه است. امروزه بیش از ۶۰ میلیون متر مکعب آب در روز توسط روش اسمز معکوس نمک‌زدایی

می‌شود. نیمی از این ظرفیت در امریکا، اروپا و ژاپن به منظور تولید آب فوق خالص، نصب شده است. بقیه نیز در خاورمیانه و یا کشورهای خشک به منظور تأمین آب آشامیدنی از آب دریا و منابع آب شور، قرار گرفته است. فرآیند اسمز معکوس در سال‌های اخیر رشد زیادی داشته است. با ساخت غشاهای جدید استفاده از این فناوری در فرآیندهای مختلف محقق شده است. افزایش مقاومت غشاها نسبت به تغییرات pH، دما و کلر، استفاده از اسمز معکوس را به عنوان جایگزین فرآیندهای قدیمی تصفیه گسترش داده است.

از مهمترین خصوصیات تصفیه آب اسمز معکوس می‌توان به سه مورد اشاره کرد:

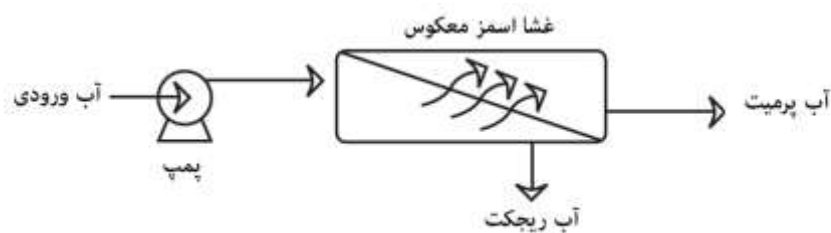
۱- کاهش زمان عملیات تصفیه و بازیابی آب

۲- فضای مورد نیاز کم برای احداث واحد تصفیه آب

۳- هزینه‌های پایین (نظیر سرمایه گذاری و عملیاتی) سیستم اسمز معکوس [۱۱]

فرآیند اسمز معکوس از چهار مرحله اصلی تشکیل می‌شود، پیش تصفیه ۱، اعمال فشار ۲، جداسازی ۳ و پایدارسازی ۴. در مرحله پیش تصفیه برای جلوگیری از آسیب رسیدن به غشاء، جداسازی ذرات جامد معلق، تنظیم pH و افزودن ضد رسوب انجام می‌شود. در مرحله اعمال فشار، با استفاده از پمپ بر روی سیال فشاری بیش از فشار اسمز اعمال می‌گردد. در مرحله بعد جداسازی با استفاده از غشاء صورت می‌گیرد که نمک‌های محلول در آب جدا سازی شده و تنها ملکول‌های آب از غشاء می‌گذرند. مرحله آخر پایدارسازی است که اغلب نیاز به تنظیم pH و گاززدایی دارند و پس از آن آب به مخازن ذخیره ارسال می‌گردد [۱۲].

مقدار فشار مورد نیاز بستگی به غلظت آب خوراک دارد. هرچه غلظت آب خوراک بیشتر باشد، فشار بیشتری برای غلبه کردن به فشار اسمزی نیاز است. آب یونیزه شده، آب محصول ۵ نامیده می‌شود. جریان آب که حاوی آلاینده‌های غلیظ است و از طریق غشای اسمز معکوس عبور نمی‌کنند، جریان دفع شده ۶ نام‌گذاری شده است. در شکل ۲-۳ کلیات جریان‌های اشاره شده در فرآیند اسمز معکوس آمده است.



شکل ۲-۳- جریان‌های اصلی در فرآیند اسمز معکوس

۱ Pretreatment

۲ Pressurization

۳ Separation

۴ Stabilization

۵ Permeate water

۶ Reject stream

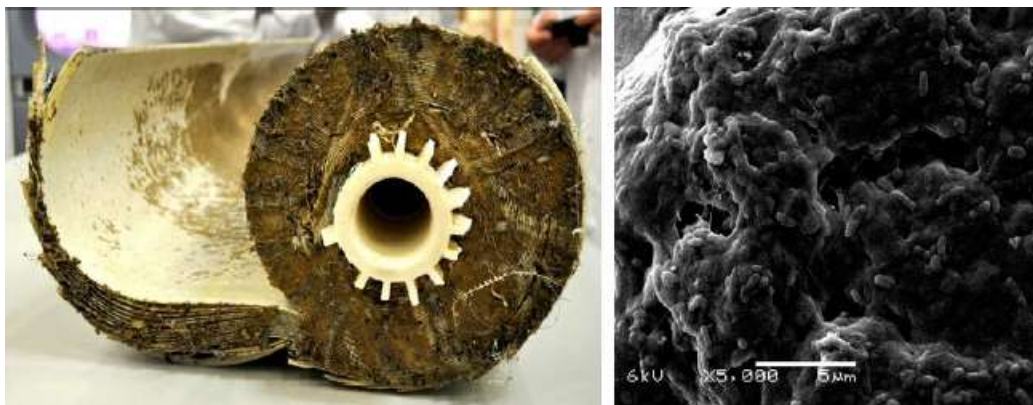
یکی از مزایای صنعتی فرآیند RO پیوستگی آن است که موجب شده هزینه های تولید در مقایسه با سایر روش ها کاهش یابد. پیشرفت فرآیند غشائی در طی سال های اخیر از جنبه های مختلف موجب شده که در سی سال اخیر بهبود در میزان نمک زدایی در عملکرد غشاء رخ دهد و همچنین میزان مصرف انرژی فرآیند غشائی در دهه ۱۹۷۰ میلادی از 12 kWh/m^3 به میزان 2 kWh/m^3 در سال ۲۰۰۶ کاهش یابد [۴].

نمونه های غشائی RO برای مصارف آب دریا اغلب در فشارهایی در محدوده 1000 psi (در محدوده 70 bar و بالاتر) تست می گردند که می تواند فلاکس $(30 \text{ gallon}/(\text{ft}^2.\text{day}))$ که معادل $(1/3 \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{day}))$ را تولید کنند و میزان پس زدگی نمک در حدود $99/6\%$ می باشد. با کاهش فشار به 800 psi میزان فلاکس به $(\text{gallon}/(\text{ft}^2.\text{day}))$ 23 کاهش یافته و همچنین میزان پس زدگی نمک نیز کم می شود. برای مصارف آب های دیگر مثل آب های سطحی یا آب های شور مزه محدوده فشار اعمالی می تواند پایین تر و در حدود $600-200 \text{ psi}$ باشد [۱۳].

در سال های اخیر تکنولوژی RO روند رو به رشدی در مقایسه با سایر روش ها برای نمک زدایی پیدا کرده است که این مسأله به دلیل مزایای این روش از جمله سادگی فرآیند و مصرف به نسبت پایین انرژی آن است و از این رو بیش از نیمی از واحدهای آب شیرین کنی دنیا از تکنولوژی RO استفاده می کند. بازار صنعت RO در ابعاد میلیارد دلاری در دنیا وجود دارد و مقدار زیادی از این هزینه بر روی تحقیقات جدید بر روی مواد غشاء و تکنولوژی RO در حال انجام است. بهبود در عملکرد غشاء RO و همچنین جلوگیری از رسوب گیری در غشاء نیازمند تحقیقات و کار بیشتر توسط صنعتگران و محققان می باشد. غشاءهای RO در حال حاضر با مسائلی مثل رسوب گیری و لزوم تعویض شدن در زمان مشخص درگیر هستند و این مسأله موجب افزایش هزینه در تکنولوژی RO شده است. بنابراین موادی که نمک زدایی بالا، فلاکس زیاد آب تولیدی، قابلیت تولید و حساسیت کمتر به رسوب دارند می توانند در تولید غشاء RO موثر باشند. از این رو نوع ماده و روش سنتز و ساخت غشاء و تولید ماژول غشائی برای کاربردهای صنعتی و نیروگاهی حائز اهمیت می باشد.

۳-۲- پیش تصفیه و نکات عملیاتی فرآیند اسمز معکوس

در پیش تصفیه مناسب، به کارگیری هر دو روش تصفیه مکانیکی و شیمیایی برای جلوگیری از رسوب گذاری غشاء و هزینه های ناشی از تخریب زودرس غشاءها و نیاز به شستشوی مکرر، حیاتی است. در صورتی که عملیات پیش تصفیه در فرآیندهای غشائی وجود نداشته باشد مشکلات عمده ای در عملکرد و تصفیه آب بویژه بر اثر تشکیل رسوب ایجاد خواهد شد. رسوب گذاری زمانی رخ می دهد که آلودگی ها بر روی سطح موثر غشا انباشته شوند. فولینگ معمولاً در انتهای سیستم اسمز معکوس تشکیل می شود و سبب افت فشار و کاهش دبی تولید می گردد. این امر سبب افزایش هزینه های بهره برداری بالا، انجام تمیزکاری و در نهایت تعویض غشاءها می شود. در شکل ۳-۴ نمونه ای از نشست رسوب در غشاء دیده می شود. همچنین عکس میکروسکوپی از سطح غشاء رسوب گرفته نیز در شکل ۳-۳ مشاهده می گردد [۱].



شکل ۳-۳- غشای رسوب گرفته و شمای میکروسکوپی رسوبات

پیش تصفیه‌ی مناسب می‌تواند مشکلات مربوط به رسوب‌گذاری را کمتر کند. مواد اصلی در تشکیل رسوب شامل مواد کلوئیدی یا ذرات ریز (خاک)، مواد آلی بیولوژیکی و میکرو ارگانیسم‌ها (باکتری‌ها) هستند. باکتری‌ها یکی از شایع‌ترین مواد رسوب‌گذار اسمز معکوس هستند که می‌توانند روی سطوح رشد کنند و باعث تشکیل فیلم زیستی شوند که سطح غشا را می‌پوشاند و رسوب سنگینی ایجاد می‌کند.

برای جلوگیری از رسوب در یک سیستم اسمز معکوس از روش‌های فیلتراسیون مکانیکی استفاده می‌شود. در برخی موارد فیلتر کارتریج نیز کافی خواهد بود. رسوب‌گذاری مواد معدنی نیز از مشکلات ایجاد شده در فرآیند اسمز معکوس هستند. وقتی غلظت ترکیبات خاصی از محلول (مواد معدنی) زیاد گردد رسوب‌گذاری اتفاق می‌افتد. رایج‌ترین رسوب تشکیل شده روی غشا رسوب کلسیم کربنات (CaCO_3) است [۴].

یکی از فیلترهایی که در فرآیند اسمز معکوس استفاده می‌شود فیلترهای چند بستری هستند. یک فیلتر چند بستری به طور معمول از ۳ لایه تشکیل شده است که شامل زغال سنگ ۱، شن و گارنت (از مجموعه‌ی سیلیکات‌ها) که لایه‌ی سنگین از شن در زیر قرار می‌گیرد. در شکل ۳-۴ نمونه‌ای از فیلترهای مولتی مدیا در صنعت مشاهده می‌شود.



شکل ۳-۴- سیستم فیلترهای چند بستری صنعتی

یکی دیگر از روش های پیش تصفیه برای فرآیند اسمز معکوس، استفاده از میکروفیلتراسیون است. میکروفیلتراسیون در حذف ذرات کلوئیدی و باکتری مفید هستند و اندازه‌ی منافذ آن بین ۰٫۱ تا ۱۰ میکرون است. میکروفیلتراسیون در کاهش پتانسیل فولینگ روی سیستم اسمز معکوس موثر است.

استفاده از ضد رسوب ها ۱ از دیگر راه های حفاظت از غشاء های اسمز معکوس می باشد. ضد رسوب ها، مواد شیمیایی هستند که قبل از واحد اسمز معکوس برای کمک به کاهش پتانسیل رسوب گذاری به آب تزریق می شوند. ضد رسوب ها محدوده‌ی حلالیت ترکیبات معدنی مزاحم را افزایش می دهند. مقدار مصرفی مناسب ضد رسوب بستگی به وضعیت شیمیایی آب خوراک ورودی و طراحی سیستم اسمز معکوس دارد. همچنین تزریق موادی مثل سدیم بی سولفیت به عنوان یک عامل کاهنده به جریان آب ورودی و قبل از واحد اسمز معکوس با یک مقدار مناسب می توان کلر باقیمانده در آب را حذف کرد. کربن فعال گرانولی هم برای حذف آلودگی های مواد آلی و باقیمانده مواد ضد عفونی کننده آب مانند کلر و کلرآمین ها می تواند در فرآیند اسمز معکوس استفاده شود [۴].

شستشوی غشاهای اسمز معکوس به طور اجتناب ناپذیر حدود ۱ تا ۴ مرتبه در سال بسته به کیفیت آب خام ورودی می تواند انجام گیرد. به طور معمول با افزایش ۱۵٪ افت فشار یا عبور نمک و کاهش ۱۵٪ آب تولیدی پرمیت، زمان شستشوی غشاها فرا می رسد. غشاها را می توان در همان سیستم اسمز معکوس شستشو داد یا از سیستم خارج و توسط شرکت های مخصوص تعمیرات این کار را عملیاتی کرد. یافته های صنعتی نشان داده که شستشوی غشاءها خارج از واحد از شستشوی درجا و درون واحد اسمز معکوس مؤثرتر است. شوینده های غشا در pH های بالا و پایین موجودند تا تمام انواع آلودگی ها را از غشا پاک کنند. رسوبات معدنی با شوینده های با pH پایین یا اصطلاحاً اسیدی و آلودگی های کلوئیدی و آلی و بیولوژیکی با شوینده های با pH بالا از بین می روند. در شستشوی غشاها به غیر از مواد شیمیایی شستشو دهنده فاکتورهای دیگری را مانند دبی، دما و کیفیت آب را نیز در نظر داشت [۴].

فصل چهارم: انواع غشاهای پلیمرهای مورد استفاده در فرآیند اسمز

معکوس

در این فصل ابتدا تاریخچه ای از مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاء اسمز معکوس بررسی خواهد شد. سپس پلیمرهای پرکاربرد که در ساخت غشاء استفاده شده‌اند آورده می‌شود و به خواص کلی آنها پرداخته خواهد شد. در بخش پایانی فصل به غشاء های کامپوزیت فیلم نازک پرداخته می‌شود. این نوع غشاءهای کامپوزیتی به عنوان اصلی ترین مواد کاربردی در ساخت غشاءهای اسمز معکوس در صنعت می‌باشند و از این رو یک بخش جداگانه جهت آن در نظر گرفته شده است.

۴-۱- تاریخچه مواد پلیمری غشاء اسمز معکوس

در دهه ۱۹۵۰، رد (Reid) و برتون (Breton) گزارشی را در خصوص تولید غشاء سلولز استات با استفاده از روش ریخته گری منتشر کردند که میزان مناسبی از نمک زدایی (حدود ۹۸٪) را نشان داد، اما میزان فلاکس محصول آن بسیار نا امیدکننده و کمتر از $10 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ بود. بعد از این گروه، غشاء سلولز استات برای اولین بار به منظور ساخت در غشاء اسمز معکوس توسط لئوب (Loeb) و همکاران گزارش شد. این غشاء نامتقارن سلولز استات در لایه ای با ضخامت 200 nm ساخته شد و بر روی یک زیرلایه میکرومتخلخل قرار گرفت. حاصل این مورفولوژی میزان فلاکسی در محدوده ده برابر بالاتر از تحقیق گروه قبل را نشان داد [۴].

با اینکه تحقیقات مختلفی بر روی مواد غشائی صورت گرفت، اما تا سال ۱۹۶۹ بهترین ماده برای انتخاب غشاء اسمز معکوس، سلولز استات بود. اگرچه حساسیت گروه های استات به هیدرولیز شدن در هر دو محیط اسیدی یا بازی و همچنین حساسیت به آلاینده های میکروبی میزان پایداری و عمر مفید این نوع غشاءها را در کاربرد تحت تأثیر قرار می‌دهد. این مشکلات باعث شد که در دهه ۱۹۶۰ تحقیقات بر روی مواد پلیمری جهت جایگزین با سلولز استات مورد توجه واقع گردد.

یکی از اولین مواد غشائی نامتقارن غیر سلولزی که مورد توجه قرار گرفت توسط ریچتر (Richter) و هوهن (Hoehn) بود که بر روی غشاء الیاف توخالی نامتقارن از جنس پلی‌آمید آروماتیکی انجام شد. این تحقیق توسط شرکت Du Pont صنعتی گردید و برای کاربردهای نمک زدایی آبهای شور مورد استفاده قرار گرفت. اگر چه میزان فلاکس و نمک زدایی نسبتاً کمتری در این نوع غشاء نسبت به غشاءهای استاتی قبلی وجود داشت، اما مقاومت و پایداری بیشتری از غشاءهای سلولز استات از خود نشان داد. پس از استفاده از غشاء پلی‌آمید برخی مشکلات نظیر مقاومت کمتر در مقابل مواد ضد عفونی کننده مثل کلر و یا ازن مشاهده شد. پس از آن غشاء نامتقارن مقاوم به کلر از جنس پلی‌پرازیل-آمید توسط سازندگان ساخته شد. این نوع غشاءها میزان جدا پذیری و تراوایی مناسبی در قیاس با غشاء استات از خود نشان دادند. همچنین در ابتدای دهه ۱۹۸۰ میلادی، استفاده از غشاءهای پلی سولفونی سولفون دار شده ۱ به دلیل پایداری بالایشان در محیط‌های اکسندده مورد توجه قرار گرفتند و در ساخت اولترافیلتراسیون و غشاء اسمز معکوس استفاده گردیدند [۴].

^۱ Sulfonated polysulfone

۴-۲- پلیمرهای پر کاربرد در ساخت غشاء اسمز معکوس

در دهه ۱۹۶۰ میلادی از غشاءهای سلولز استات برای ساخت غشاء RO استفاده شد که به علت میزان فلاکس کم از نوع نامتقارن آن استفاده گردید. پس از آن از سلولز تری استات یا مخلوطی از دی استات و تری استات استفاده شد. سلولز استات مقاومت بالایی در برابر کلر دارد، اما مستعد به متراکم شدن است که منجر به تراوایی کم در فشار بالا می شود و همچنین در هر دو محیط اسیدی و بازی امکان هیدرولیز شدن دارد که انتخاب های تمیزکنندگی آنها را محدود می سازد. برای غشاءهای CA استیله ۱ کردن سبب جایگزینی گروه های هیدروکسیل با گروه های استیل ۲ می شود (با استفاده از کاتالیستی مثل H_2SO_4) که می تواند جداپذیری نمک را بهبود بخشد اما میزان تراوایی را کاهش دهد.

غشاءهای اسمز معکوس می توانند از موادی مثل تری استات سلولز و پلی آمید آروماتیکی ساخته شوند و یا از واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی پلی آمید و پلی اتر اوره بدست آیند. از دیگر پلیمرها می توان به پلی آمید، پلی-بنزیمیدازولین ۳ و پلی پیرازین آمید ۴ اشاره کرد که در ساخت غشاء تک پلیمره نامتقارن استفاده شده اند. همه این پلیمرها به تنهایی همزمان خواص تراوایی و جداپذیری ۵، مقاومت در برابر فشردگی ۶ و پایداری شیمیایی را نداشته اند و این موضوع منجر به ساخت غشاء کامپوزیت فیلم نازک (TFC) گردید که امروزه بیشتر غشاءها از آن ساخته شده و همزمان خواص عملکردی غشاء مناسب را دارا هستند. در جدول ۴-۱ ترکیبات شیمیایی عمده ای که در ساخت غشاء اسمز معکوس طی سال های اخیر استفاده شده اند، آورده شده است [۴].

غشاهای پلی هیدرازید و پلی آمید آروماتیکی در صنعت به صورت الیاف توخالی وجود دارند. این نوع ساختار غشائی از این جنس پلیمر دارای دو مشکل اساسی است: کمبود مقاومت در برابر کلر و حساسیت بالا در مقابل رسوب گذاری ذرات کلوئیدی در آب. از طرفی این غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی آمید و پلی هیدرازید نامتقارن بوده و با محدودیت دمایی روبرو هستند و ماکزیمم دمای پیشنهاد شده توسط سازندگان در حدود $45^{\circ}C$ می باشد. غشاء کامپوزیتی فیلم نازک پلی اپیامین آمید ۷ و ترکیبات اوره دار آنها خواص نمک زدایی و فلاکس خوبی را نشان داده اند. یکی از مشکلات اصلی در کاربرد این نوع غشاءها ضعف آنها در برابر حضور کلر در آب خوراک است [۱۳].

^۱ Significant acetylation

^۲ Acetyl

^۳ Polybenzimidazoline

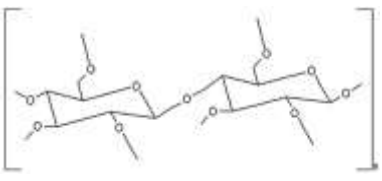
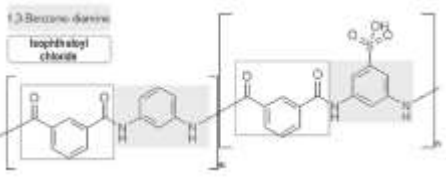
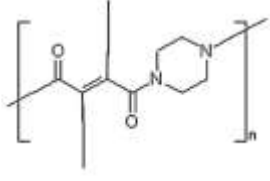
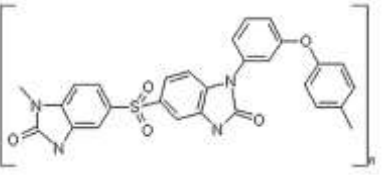
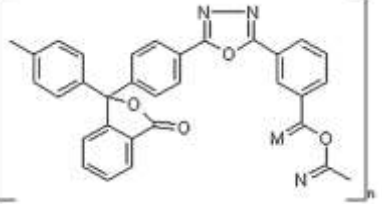
^۴ Poly piperazine amide

^۵ Permselectivity

^۶ Compaction resistance

^۷ Polyepiamine amide

جدول ۴-۱- مواد شیمیایی به همراه ساختار آنها مورد استفاده در ساخت غشاء اسمز معکوس [۴]

ساختار شیمیایی	ماده شیمیایی و عملکرد
	سلولز استات، فلاکس: $0.135 m^3/(m^2 \cdot day)$ نمک زدایی: ۹۹٪ شرایط تست: $100 bar$ ، محلول $NaCl$ ۴٪
	پلی آمید آروماتیک، فلاکس: $0.167 m^3/(m^2 \cdot day)$ نمک زدایی: ۹۹/۵٪ شرایط تست: $100 bar$ ، $30^\circ C$ ، محلول $NaCl$ ۳/۵٪
	پلی پپرازین آمید ^۱ ، فلاکس: $0.167 m^3/(m^2 \cdot day)$ نمک زدایی: ۹۷/۲٪ شرایط تست: $80 bar$ ، محلول $NaCl$ ۱۳/۶٪
	پلی بنزیمیدازولین ^۲ ، فلاکس: $0.113 m^3/(m^2 \cdot day)$ نمک زدایی: ۹۵٪ شرایط تست: $6 bar$ ، محلول $NaCl$ ۱۰/۵٪
	پلی اکسادیازول ^۳ ، فلاکس: $0.107 m^3/(m^2 \cdot day)$ نمک زدایی: ۹۲٪ شرایط تست: $45 bar$ ، محلول $NaCl$ ۱/۵٪

پلی آمید یکی از پلیمرهایی است که در ساخت غشاءهای RO کاربرد زیادی دارد. از این رو مطالعات زیادی بر روی این پلیمر انجام شده و علاوه بر مطالعات آزمایشگاهی، شبیه سازی های ملکولی روی رفتار غشاءهای RO پلی آمیدی نیز صورت گرفته است.

^۱ Polypiperzine-amide

^۲ Polybenzimidazoline

^۳ Polyoxadiazole

تری استات سلولز (CTA) یکی دیگر از پلیمرهایی است که در سال‌های اخیر در تولید غشاءهای RO کاربرد پیدا کرده است. غشاءهای CTA با فاصله از غشاءهای PA در رتبه دوم مصرف قرار دارند، اما برای مناطقی از جمله خاورمیانه می‌توانند مزایای مشخصی داشته باشند که از آن جمله مقاومت در برابر مشکلات ناشی از کلر ۱ می‌باشد. استفاده از پلی استرهای شاخه ای ۲ در سلولز استات (CA) برای بهبود عملکرد غشاءهای RO صورت گرفته است. غشاءهای CA با درصد‌های مختلفی از HBPE مخلوط شده و از طریق روش وارونگی فازی ساخته شده‌اند. پلیمرهای HBPE به دلیل خاصیت آبدوستی می‌توانند در ساخت غشاءها استفاده شوند و ساختار مورفولوژیکی غشاء از جمله خواص فیلتراسیون، ترشوندگی^۳، رفتار حرارتی و آبدوستی غشاء را بهبود بخشند [۱۴].

استفاده از پلی وینیل الکل (PVA) در غشاءهای CA برای کاربردهای نمک زدایی گزارش شده است. محمد و همکاران غشاء کامپوزیتی PVA-CA را ساختند که در آن از غلظت‌های مختلف مالئیک انیدرید و در زمان‌های مختلف واکنش اتصالات عرضی استفاده کردند [۱۵].

غشاءهای غیرپلی ساکاریدی در مقایسه با غشاءهای پلی ساکاریدی عملکرد غشائی بهتری از جمله در فلاکس، نمک زدایی و مقاومت میکروبیولوژیکی از خود نشان داده‌اند. غشاءهای اسمز معکوس غیرپلی ساکاریدی که به صورت صنعتی ساخته شده‌اند شامل پلی آمیدهای آروماتیکی، پلی هیدرازیدهای آروماتیکی^۴، پلی بنزوایمیدازولین^۵، پلی اپیامین آمید^۶ و پلی اپیامین اوره^۷ می‌باشند. در ساخت‌های آزمایشگاهی و پیمایش ۸ هم غشاءهایی ساخته شده‌اند که از جمله می‌توان به پلی اتیلین ایمین اوره^۹، پلی فوران سولفوناته^{۱۰}، پلی بنزیمیدازول^{۱۱} و پلی پیرازین ایزوفتالامید^{۱۲} اشاره نمود. امروزه نمی‌توان گفت انواع غشاءهای RO که در صنعت استفاده می‌شوند ایده آل بوده و بدون مشکل عملکردی هستند. غشاءهای سلولز استات نامتقارن دارای مشکلاتی از جمله فشردگی و کاهش فلاکس در طول عمر کارکرد خود می‌باشند. همچنین این غشاءها مقاومت شیمیایی کمی دارند که باعث می‌شود به سیستم‌های با pH های خیلی بالا یا خیلی پایین حساس بوده و همچنین در برابر مشکلات بیولوژیکی مقاومت کمی داشته باشند. سلولز تری استات علاوه بر مشکلات فشردگی، بعد از حدود ۶ ماه کارکرد دچار کاهش قدرت نمک زدایی از طریق فرآیند هیدرولیز یا دیگر فرآیندهای تجزیه ای می‌شود [۱۳].

^۱ Chlorine attack

^۲ Hyper branched polyesters, HBPE

^۳ Wettability

^۴ Aromatic polyhydrazides

^۵ Polybenzimidazolone, PBIL

^۶ Polyepiamine amide

^۷ Polyepiamine/urea

^۸ Pilot plant

^۹ Polyethyleneimine/urea

^{۱۰} Sulfonated poly furan

^{۱۱} Polybenzimidazole, PBI

^{۱۲} Polypiperazine isophthalamide

۴-۳- غشاء کامپوزیتی فیلم نازک

از غشاءهای موفق استفاده شده در صنعت می توان به غشاءهای کامپوزیتی فیلم نازک ۱ یا TFC اشاره کرد. غشاءهای کامپوزیتی فیلم نازک از سال ۱۹۸۰ وارد بازار تصفیه و شیرین سازی آب گردیدند و عبوردهی جریان یا فلاکس بالا و جداکنندگی نمک بالایی از خود نشان دادند. یک غشاء مناسب صنعتی می تواند میزان ۹۹/۵٪ نمک زدایی با فلاکس جریانی ۵۰ L.m-2.h-1 برای خوراکی با غلظت نمک ۳۵ g.L-1 در فشار ۵۵ bar را از خود نشان دهد [۱۶].

غشاء اسمز معکوس کامپوزیتی شامل یک لایه پلیمری همگن (به طور مثال پلی آمید) می باشد که نسبت به آب تراوا بوده و بر روی ماده نگهدارنده پلیمری (مانند پلی سولفون و پلی اتر سولفون) قرار می گیرد. فشار بر روی محلول وارد می شود تا آب از طریق غشاء عبور کرده و سایر اجزا حلال در پشت غشاء باقی بمانند. برای تولید آب از غشاء لازم است فشاری بیش از فشار اسمز در دو طرف غشاء به آب وارد شود [۲].

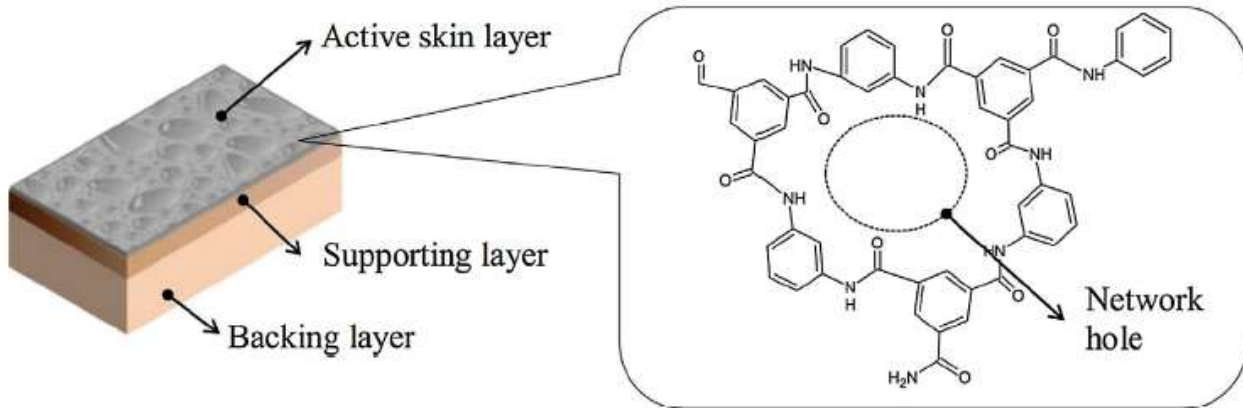
در سال های اخیر ساخت کامپوزیت های فیلم نازک (TFC) جهت غشاء های RO ساخته شده است. این غشاءهای کامپوزیتی لایه نازک اغلب از سه لایه اصلی تشکیل می گردند. یک لایه متشکل از پلی استر به عنوان لایه زیرین با ضخامتی در حدود ۱۵۰-۱۲۰ μm، یک لایه متخلخل میانی با ضخامتی در حدود ۴۰ μm از جنس ماده ای نظیر پلی سولفون و لایه بالایی که به صورت فیلم نازک و در ابعادی حدود ۰/۲ μm و از جنس پلی آمید می باشد. لایه زیرین پلی استر به تنهایی نمی تواند لایه نگهدارنده از فیلم نازک در برابر فشار بالا باشد، چون لایه زیرین پلی استری یک لایه بسیار متخلخل و با ساختار نامنظم ۲ است. بنابراین لازم است که بین لایه زیرین و فیلم نازک لایه بالایی، یک لایه میانی نیز قرار گیرد تا در مقابل اعمال فشار از لایه نازک بالایی محافظت کند. این لایه میانی که می تواند از جنس پلی سولفون باشد یک لایه میکرومتخلخل است. از طرفی هر چه ضخامت فیلم نازک کمتر باشد برای عملکرد تراوایی غشاء بهتر است و از این رو نیاز به نگهداری توسط لایه میانی در برابر فشار در فرآیند غشاء لازم است. اندازه حفرات غشاء به طور عادی بهتر است کوچکتر از ۰/۶ nm باشد تا بتوان به میزان بالای ۹۹٪ از نمک زدایی رسید. لایه فیلم نازک غشاء TFC به طور معمول از جنس پلی آمید آروماتیکی ساخته می شود که می تواند از پلیمریزاسیون بین سطحی فنیلن دی آمین ۳ (MPD) و تری میسول کلراید ۴ (TMC) سنتز گردد. در شکل ۴-۱ چینش لایه های غشاء RO کامپوزیت فیلم نازک نشان داده شده است. ساختار شیمیایی لایه فعال پلی آمیدی نیز نشان داده شده که با داشتن ساختاری متخلخل امکان عبور ملکول های آب را فراهم می کند.

^۱ Thin film composite

^۲ Irregular

^۳ m-phenylenediamine, MPD

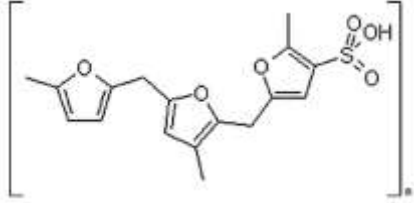
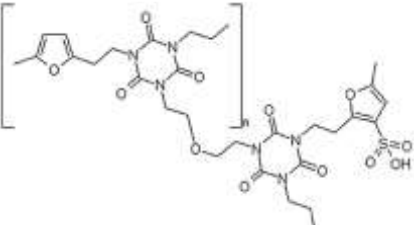
^۴ Trimesoyl chloride



شکل ۴-۱- چینش غشاء RO TFC با لایه فعال پلی آمیدی [۴].

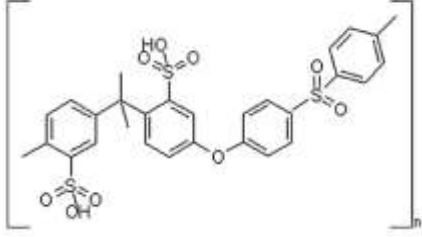
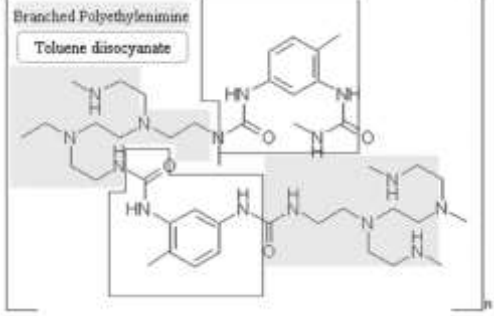
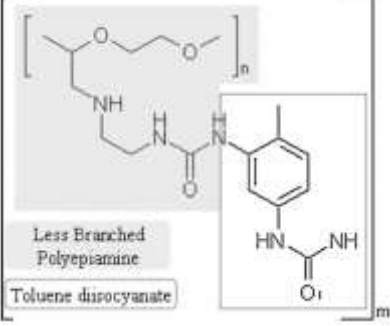
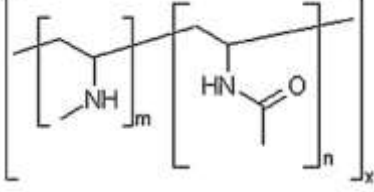
در ساخت غشاء کامپوزیت فیلم نازک از ترکیبات مختلف در تحقیقات استفاده شده است. جمع بندی از ترکیبات استفاده شده در ساخت کامپوزیت فیلم نازک در جدول ۴-۲ نشان داده شده است [۴]. همان طور که در این جدول مشاهده می شود، نام ماده شیمیایی و عملکرد و همچنین ساختار شیمیایی آنها نیز نشان داده شده است. از مهمترین ترکیبات که در این جدول هم بدان اشاره شده است، پلی آمیدهای آروماتیکی هستند.

جدول ۴-۲- ترکیبات شیمیایی تشکیل دهنده غشاءهای اسمز معکوس کامپوزیت فیلم نازک پلیمری [۴].

ساختار شیمیایی	ماده شیمیایی و عملکرد
	پلی فوران ^۱ (نام تجاری NS-200) فلاکس: $0.18 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ، نمک زدایی: ۹۹/۸٪ شرایط تست: 100 bar ، محلول NaCl ۳/۵٪
	پلی اتر پلی فوران ^۲ (نام تجاری PEC-1000) فلاکس: $0.15 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ ، نمک زدایی: ۹۹/۹٪ شرایط تست: 69 bar ، محلول NaCl ۳/۵٪ جداکنندگی عالی برای مواد آلی

^۱ Polyfurane

^۲ Polyether-Polyfurane

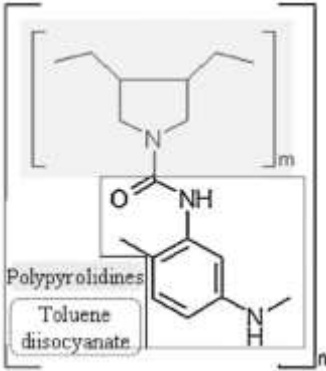
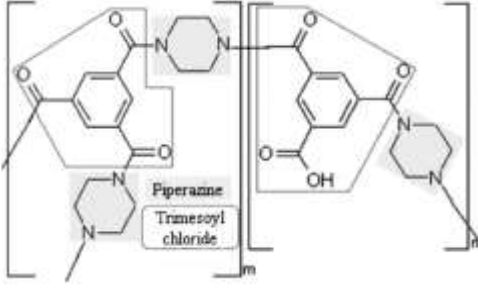
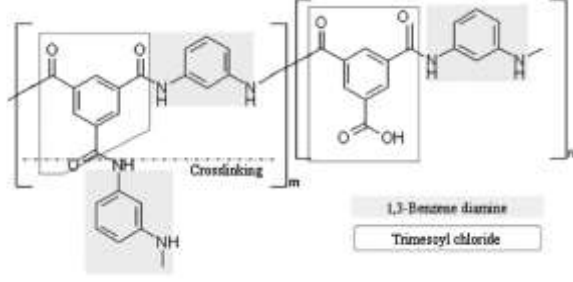
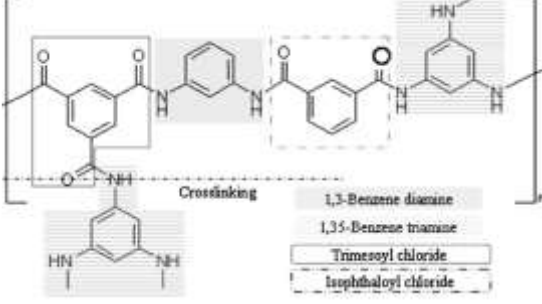
	<p>پلی سولفون سولفوناته (نام تجاری <i>Hi-Flu CP</i>) فلاکس: $0.06 m^3/(m^2 \cdot day)$، نمک زدایی: ۹۸٪ شرایط تست: $69 bar$، محلول $NaCl$ ۳/۵٪ مقاومت عالی در برابر کلر</p>
	<p>پلی آمید از پلی اتیلن ایمین^۱ (نام تجاری <i>NS-100</i>) فلاکس: $0.07 m^3/(m^2 \cdot day)$، نمک زدایی: ۹۹٪ شرایط تست: $100 bar$، محلول $NaCl$ ۳/۵٪</p>
	<p>پلی آمید از پلی اپیامین^۲ (نام تجاری <i>PA-300 or RC-100</i>) فلاکس: $0.10 m^3/(m^2 \cdot day)$، نمک زدایی: ۹۹/۴٪ شرایط تست: $69 bar$، محلول $NaCl$ ۳/۵٪</p>
	<p>پلی ونیل آمین^۳ (نام تجاری <i>WFX-X006</i>) فلاکس: $0.20 m^3/(m^2 \cdot day)$، نمک زدایی: ۹۸/۷٪ شرایط تست: $40 bar$، رسانایی^۴: $5000 \mu S/cm$</p>

^۱ Polyamide via polyethylenimine

^۲ Polyamide via polyepiamine

^۳ Polyvinylamine

^۴ Conductivity

 <p>Polypyrrolidines Toluene diisocyanate</p>	<p>پلی پیرولیدین^۱</p> <p>فلاکس: $0.18 \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{day})$، نمک زدایی: ۹۹/۷٪</p> <p>شرایط تست: 40 bar، محلول NaCl ۰/۵٪</p>
 <p>Piperazine Trimesoyl chloride</p>	<p>پلی پیرازین آمید^۲ (نام تجاری NS-300)</p> <p>فلاکس: $0.33 \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{day})$، نمک زدایی: ۶۸٪</p> <p>شرایط تست: 100 bar، محلول NaCl ۳/۵٪</p>
 <p>Crosslinking</p> <p>1,3-Benzene diamine Trimesoyl chloride</p>	<p>پلی آمید آروماتیک اتصال عرضی شده^۳ (نام تجاری FT-30)</p> <p>فلاکس: $0.1 \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{day})$، نمک زدایی: ۹۹٪</p> <p>شرایط تست: 15 bar، محلول NaCl ۰/۲٪</p>
 <p>Crosslinking</p> <p>1,3-Benzene diamine 1,3,5-Benzene triamine Trimesoyl chloride Isophthaloyl chloride</p>	<p>پلی آمید آروماتیک اتصال عرضی شده (نام تجاری UTC series)</p> <p>فلاکس: $0.18 \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{day})$، نمک زدایی: ۹۸/۵٪</p> <p>شرایط تست: 15 bar، محلول NaCl ۰/۵٪</p>

^۱ Polypyrrolidine

^۲ Polypiperazine-amide

^۳ Cross linked Fully Aromatic Polyamide

	<p>A- پلی آمید آرالکیل اتصال عرضی شده^۱ (نام تجاری ۱۵)</p> <p>فلاکس: $0.26 m^3/(m^2 \cdot day)$، نمک زدایی: ۹۸٪</p> <p>شرایط تست: $NaCl$ محلول ۳/۲٪، $55 bar <$</p>
	<p>X- پلی آمید آروماتیک اتصال عرضی شده (نام تجاری ۲۰)</p> <p>فلاکس: $1.0 m^3/(m^2 \cdot day)$، نمک زدایی: ۹۹/۳٪</p> <p>شرایط تست: $NaCl$ محلول ۰/۲٪، $15 bar <$</p>

^۱ Cross linked Aralkyl Polyamide

فصل پنجم: خواص و عملکرد غشاهای پلیمری اسمز معکوس

۵-۱- خواص و عملکرد غشاء کامپوزیت فیلم نازک

در تحقیق جورجو و همکاران، غشاء کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمید بر روی زیر لایه پلی ایمید با استفاده از روش پلیمریزاسیون بین سطحی ۱ یا IP تهیه گردید. نتایج آنها نشان داد که غشاء کامپوزیتی لایه نازک با میزان نمک-زدایی پایین می‌تواند با استفاده از یک حلال فعال مثل دی‌متیل فرمامید (DMF^۲) بهبود یافته و عملکرد بهتری داشته باشد [۱۷].

شرایط عملیاتی^۳ می‌توانند نقش مهمی در بازدهی غشاءهای کامپوزیت فیلم نازک پلی آمیدی داشته باشند. برای مثال رفتار غشاء RO کامپوزیت فیلم نازک پلی آمیدی از شرکت Dow برای نمک زدایی آب های شور در شرایط مختلف شوری و pH در حالت آزمایشگاهی و شبیه سازی بررسی شده است. نتایج نشان دادند که میزان عملکرد، ضخامت و اندازه حفرات غشاء می‌تواند به هر دو عامل شوری و pH وابسته باشد. ضخامت غشاء با افزایش میزان شوری خوراک و pH افزایش می‌یابد.

سرعت عرضی^۴ به عنوان یکی دیگر از پارامترهای عملیاتی محسوب می‌شود که می‌تواند بر روی لایه غلظتی^۵ غشاء کامپوزیت فیلم نازک PA در حین نمک زدائی RO تاثیر بگذارد. یکی از تاثیرات سرعت می‌تواند بر روی پلاریزاسیون غلظتی باشد. در تحقیقی که روی این موضوع انجام شد، مشاهده شد که در رینولدهای پایین‌تر، رشد لایه پلاریزاسیون غلظتی بیشتر است.

سطح و ساختار غشاءهای PA-TFC اسمز معکوس نقشی اساسی در عملکرد غشاء در تراوایی آب و نمک زدایی دارند. لیو^۶ و همکارانش در مورد تاثیر خواص سطحی و ساختاری غشاءهای مختلف PA-TFC اسمز معکوس تحقیق کردند. ساخت این غشاءها از طریق واکنش بین دو ترکیب کلر دار که به طور جداگانه با منومرهای MPD و TMC از طریق واکنش IP بر روی لایه نگهدارنده پلی سولفون ساخته شدند. پایداری کلر برای غشاء قبل و بعد از در معرض قرار دادن آن در برابر هیپوکلریت بررسی شد. نتایج نشان داد که عملکرد، خواص سطحی و پایداری در برابر کلر غشاء کامپوزیتی RO، به ساختار پلی آسیل کلراید^۷ وابسته است. همچنین اضافه شدن گروه‌های ایزوسیانات^۸ به پلی آسیل کلراید موجب بهبود در تراوایی آب، خواص سطحی^۹ و آبدوستی غشاء می‌گردد، اما پایداری غشاء TFC را در مقابل کلر کاهش می‌دهد [۱۸].

^۱ Interfacial polymerization

^۲ Dimethylformamide

^۳ Operating conditions

^۴ Cross-flow velocity

^۵ Concentration layer

^۶ Liu

^۷ Polyacyl chloride

^۸ Isocyanate

^۹ Surface smoothness

بهبود لایه فعال پلی آمیدی در غشاءهای RO توسط پوشش دهی آن با پلیمر آبدوست شاخه دار پلی آمیدو آمین (PAMAM^۱) برای بهتر شدن عملکرد غشاء گزارش شده است. پلیمر PAMAM می تواند از طریق اتصال شیمیایی^۲ به لایه PA متصل گردد. سطح غشاء RO با اسپری کردن حلال حاوی مقدار مشخصی از پلیمر (۱۰٪ وزنی PAMAM) و با استفاده از حلال آب یا متانول پوشش داده می شود. بهبود غشاء با استفاده از حلال های آب و متانول به ترتیب افزایش حدود ۲۰ و ۲۵ درصدی در فلاکس آب از غشاء را نشان دادند. این افزایش در فلاکس آب با استفاده از حلال ها به دلیل کاهش اتصالات عرضی در مراحل شبکه ای شدن پلیمر می باشد. بهبود سطح غشاء PA-TFC با PAMAM موجب افزایش تراوایی آب به میزان ۲۵-۲۰ درصد در قیاس با غشاء معمول گردید [۱۹].

۵-۲- کاربرد زیر لایه های مختلف بر روی غشاء فیلم نازک

پلیمرهای مختلفی به عنوان زیر لایه^۳ و لایه نگهدارنده با ساختار متخلخل برای ساخت غشاء TFC در طی سال های گذشته استفاده شده اند. در میان پلیمرهای مختلف، پلی سولفون (PS) هنوز یکی از مهم ترین پلیمرهای استفاده شده در غشاء کامپوزیت تجاری است که تا کنون نیز مورد استفاده واقع شده است. پلی سولفون به عنوان فیلم نگهدارنده غشاء استفاده می شود اما می تواند معایبی هم در غشاء های کامپوزیتی ایجاد کند. خواص آب گریزی^۴ و حساسیت به حلال از مهمترین مسائلی است که در استفاده پلی سولفون در غشاء ها مورد نظر است. به علاوه غشاء های بر پایه پلی سولفون در دماهای بیش از ۵۰°C به سختی قابل استفاده می باشند. از این رو بهبود شیمیایی و پایداری حرارتی پلیمرهای پایه مثل پلی سولفون جهت استفاده در ساخت غشاء ها مورد توجه محققان و سازندگان صنعتی قرار گرفته است [۲۰].

استفاده از پلی پروپیلن (PP) به عنوان نگهدارنده برای ساخت غشاء TFC به دلیل پایداری بالا، مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر تغییرات pH و مقاومت در برابر طیف وسیعی از حلال ها مورد توجه برخی محققان قرار گرفته است. از آنجایی که PP ماهیتی آب گریز دارد، آبدوست کردن آن به عنوان زیر لایه غشاء توصیه می شود. در برخی تحقیقات ترشوندگی پلی پروپیلن را از طریق روش اکسیداسیون شیمیایی سطحی بهبود داده اند تا چسبندگی بین لایه PA و لایه نگهدارنده را افزایش دهند. همچنین از PP به عنوان زیر لایه نگهدارنده در غشاء های کامپوزیتی فیلم صاف^۵ و الیاف توخالی در تحقیقات استفاده شده است. علاوه بر PP پلیمرهایی دیگری که به عنوان جایگزینی جهت بستر مناسب غشاء های TFC در گزارش ها اشاره شده اند شامل پلی آکریلونیتریل (PAN)، پلی فتالازینون اتر سولفون کتن سولفون شده (SPPEK^۶) و پلی تترافلوروواتیلن (PTFE^۷) را می توان نام برد. انتخاب مواد

^۱ Polyamido amin

^۲ Chemical coupling

^۳ Substrate

^۴ Hydrophobic

^۵ Flat film

^۶ Sulfonated poly phthalazinone ether sulfone ketone

^۷ Polytetrafluoroethylene

مناسب جهت زیرلایه و نگهدارنده غشاء در صنعت غشاء TFC یکی از مواردی است که در کنار جنس و قیمت پلیمر اصلی از موارد مهم به حساب می‌آید.

در کنار بحث تقویت بستر غشاء، مطالعات بر روی بر هم کنش بین زیر لایه و لایه نگهدارنده میکرومخلخل و لایه نازک جدا کننده نیز در حال انجام و بررسی توسط محققان است. البته این موضوع بر هم کنش لایه جدا کننده و زمینه به خوبی سایر پارامترهایی غشائی در منابع پرداخته نشده و به عنوان مثال بر هم کنش بین پلی آمید-زیرلایه به طور وسیع توسط محققان جمع آوری نشده است. از این رو بهبود خواص سطحی زیرلایه در ساخت غشاءهای TFC یکی از موضوعات جالب برای ساخت این گونه غشاءها می‌باشد. خواصی از قبیل ابعاد حفره^۱، تخلخل، زبری^۲، بار^۳ و ... برای بستر مورد استفاده در غشاء پلی آمیدی و اتصال قویتر دو لایه به هم موثر می‌باشند. در منابع، تحقیقات محدودی بر روی بر هم کنش بین لایه جدا کننده فوق نازک و سطح لایه نگهدارنده میکرومخلخل وجود دارد. اوه (Oh) و همکاران بستر پلی آکریلونیتریل را با NaOH بهبود دادند تا باند یونی یا کووالانسی^۴ را با لایه PA ایجاد کنند و منجر به پایداری بالاتر در عملکرد بدلیل بهبود در چسبندگی می‌شود [۲۱].

تشکیل ارتباط کووالانسی^۵ بین بستر فیلم PTFE و لایه PA در منابع بررسی شده و منجر به سازگاری خوب بین این دو لایه و پایداری بیشتر غشاء گردیده است. همچنین مطالعاتی بر روی تاثیر بستر پلی سولفون بر روی غشاء پلی آمیدی در منابع وجود دارد.

۵-۳- راه های کاهش آن برای غشاء های اسمز معکوس

امکان تشخیص زودهنگام رسوب در غشاءهای کامپوزیتی پلیمری هیبریدی میزان آسیب پذیری غشاء را در بازه‌های کارکردی کاهش می‌دهد. یکی از روش‌هایی که اخیراً برای پایش رسوب‌ها بر روی غشاء RO استفاده می‌شود روش EIS^۶ می‌باشد. روش EIS در زمان‌های پایش عملی با اندازه گیری خواص الکتریکی برای تشخیص سریع تر رسوب سولفات کلسیم بر روی غشاء RO استفاده شده است [۱۷].

در پروژه های بازیابی آب به دلیل میزان بالای فسفات بحث رسوب از چالش های جدی برای غشاء اسمز معکوس است. در این واحدها نشست روی فسفات کلسیم بر روی غشاء موجب اشکال در عملکرد واحد و هزینه بالای نگهداری و تمیزکاری غشاء می‌شود [۲۲].

^۱ Pore dimension

^۲ Roughness

^۳ Charge

^۴ Covalent

^۵ Covalent linkage

^۶ Electrical impedance spectroscopy

در تحقیق خان ۱ و همکاران در خصوص تفاوت رسوب برای غشاءها RO با وجود دو خوراک مختلف شامل خوراک پساب و خوراک آب دریا بررسی شده است. نتایج بررسی نشان داد که یون سرب در هر دو رسوب وجود دارد. از طرفی رسوب بیولوژیکی/آلی در واحد آب دریا مشاهده شد، در حالی که در واحد پساب رسوب غیرآلی وجود داشت. ترکیبات آلی که در غشاء جمع شده‌اند شامل پروتئین‌ها، لیپیدها و پلی ساکاریدها بودند [۲۳]. نمک های اولیه در آب شامل سولفات‌ها و کربنات‌ها نظیر CaSO_4 و CaCO_3 می‌تواند موجب شکل گیری نشست رسوبی گردند. در فرآیند غشائی زمانی که غلظت این نمک ها فوق اشباع نباشد با عملیات فرآیندی مثل کنترل میزان آب بازیابی، کاهش pH و گرفتن سختی یا استفاده از غشاء NF می‌تواند از نشست رسوبی جلوگیری کرد. استفاده از ضد رسوب هم در مواردی می‌تواند چاره ساز باشد. افزودن ضد رسوب یا اسید به خوراک RO در برخی از واحدها وجود دارد [۲۴].

روش‌های کاهش رسوب شامل پیش تصفیه، اصلاح شیمیایی در ساختار غشاء، تمیزکاری و استفاده از ضد رسوب و یا فرآیندهای مقاوم در برابر رسوب گذاری می‌باشد. قبل از رسیدن خوراک به غشاء RO می‌توان تمهیداتی اندیشید تا میزان آلودگی کمتری به غشاء برسد و امکان شکل گیری رسوب کمتر گردد. از جمله این تمهیدات می‌توان به انعقاد^۲، جذب سطحی^۳، پیش اکسیداسیون^۴ و پیش فیلتراسیون را نام برد که در قالب فرآیندهای پیش تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می‌گیرند.

اصلاح غشاء هم در کاهش رسوب می‌تواند موثر واقع شود. با افزودن گروه‌های آبدوست به ساختار غشاء می‌توان از نشست زیست رسوب روی غشاء RO جلوگیری کرد، هر چند این ترکیبات آبدوست گرایش برای نشست جرم را افزایش می‌دهند. متاسفانه هر دو مورد زیست رسوب و نشست جرم در تصفیه پساب می‌تواند رخ دهد. بهبود شیمیایی سطح غشاء RO که بتواند بر هم کنش بین رسوب و گروه‌های کربوکسیلیک سطح غشاء را کنترل کند، می‌تواند در کاهش هر دو نشست جرم و رسوب آلی موثر باشد.

نشستشوی غشاء یکی دیگر از راه های زدودن رسوب از آن است. مواد شیمیایی تمیزکننده مختلفی شامل چندین نوع اسید، باز، عوامل سطح فعال^۵ و عامل کیلاسیون^۶ برای زدودن رسوب از غشاءهای RO استفاده شده است [۲]. شرایط عملیاتی RO می‌تواند بر رسوب گذاری غشاء تاثیر گذار باشد. برای مثال دو نوع رسوب ژپس^۷ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) و سدیم آلجینایت^۸ که می‌توانند عملکرد غشاء را تحت تاثیر قرار داده و فلاکس عبوری غشاء را کاهش دهند، تحت تاثیر شرایط عملیاتی هستند. برای مثال تاثیر فشار هیدرولیکی اعمالی (تا ۱۸ bar) بر میزان رسوب بررسی و مشاهده شد که بدون اعمال فشار، میزان رسوب آلجینایت به حداقل خود می‌رسد و با افزایش فشار هیدرولیک بیشتر، میزان رسوب نیز افزایش یافت. این در حالی است که برای رسوب ژپس، در نبود فشار اعمالی،

^۱ Khan

^۲ Coagulation

^۳ Adsorption

^۴ Peroxidation

^۵ Surfactants

^۶ Chelation

^۷ Gypsum

^۸ Sodium alginate

رسوب دیده شده اما با افزایش فشار هیدرولیکی در محدوده ۱۸-۸ bar ، میزان رسوب ژپس به حداقل خود رسیده است [۲۵].

در غشاءهای پلی آمیدی ساختار شیمیایی سطح غشاء ممکن است نقش مهمی در تمایل شکل گیری رسوب بر سطح غشاء ایفا کند. برای غشاء PA اسمز معکوس، توزیع بار سطحی ۱ نقش مهمی در شکل گیری رسوب بر روی غشاء دارد. برای مثال گروه $-NH_2$ تمایل زیادی به جذب آلجینایت دارد و گروه $-COOH$ سرعت جذب بالایی را برای رسوب آب دریا از خود نشان می دهد. ترکیب سطحی ۲ و خواص غشاء پلیمری هیبریدی از عوامل تعیین کننده رسوب در غشاء هستند. خواص سطحی غشاء مثل آبدوستی، بار سطحی و زبری می تواند بر شکل گیری زیست فیلمها تاثیرگذار باشد [۱۷].

^۱ Surface charge

^۲ Surface composition

فصل ششم: پیشرفت های تحقیقاتی و فنی در جهان در غشاءهای

پلیمرهای اسمز معکوس

در سال ۱۹۶۷، فیلم نگهدارنده پلی سولفون میکرومتخلخل توسط موسسه نورث استار^۱ ساخته شد و برای نگه داشتن غشاء اسمز معکوس از جنس سلولز استات فوق نازک استفاده گردید. فیلم های میکرومتخلخل پلی سولفونی نامتقارن هستند و محدوده حفرات در حدود 200°A دارند که می تواند تا اندازه های بزرگتر نزدیک به 40000°A هم وجود داشته باشد. این فیلم ها تقریباً در مقابل فشار فشردگی مقاومت دارند، می توانند سریع خشک شوند و در مقابل تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی هم مقاومت می کنند. در شروع سال ۱۹۷۰ میلادی، شرکت نورث استار با استفاده از فرآیند تراکمی شیمیایی^۲ لایه جداکننده نمک را بر روی نگهدارنده پلی سولفون با روش درجا^۳ تهیه کردند [۱۳].

غشاءهای ماریچی پلی آمیدی سهم بالایی از بازار غشاء RO را به خود اختصاص داده اند و در برخی منابع میزان ۹۱٪ از سهم بازار گزارش شده است. غشاءهای الیاف توخالی سلولز استات با فاصله زیاد در رتبه دوم بازار مصرفی غشاء RO قرار دارد. چهار شرکت معروف در جهان وجود دارند که سازنده ماژول های غشاء هستند و غشاءهای RO برای واحدهای بزرگ تصفیه و شیرین سازی آب تأمین می کنند که شامل شرکت های داو^۴، تورای، هیدرونوتیکس و تویوبو^۵ هستند. عملکرد و کاربرد نمونه ای به همراه خواص غشاءهای این چهار شرکت در جدول ۶-۱ برای مقایسه آمده است [۴].

تحقیقات بر روی عوامل تاثیر گذار بر ماژول غشائی امروزه بیشتر بر روی بهینه سازی هیدرودینامیکی ماژول برای کاهش اثرات پلاریزاسیون غلظتی می باشد. همچنین ساخت ماژول های بزرگتر جهت تأمین ظرفیت های بالاتر نمک زدایی هم مورد نظر محققان و سازندگان است. یک ابرواحد^۶ شیرین سازی آب زمانی وجود خواهد داشت که بتواند آب شیرین برای تعداد میلیونی از مردم را تأمین نماید. از این رو لازم است که هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی واحد RO کاهش یابد تا بتواند به صورت فراگیر استفاده شود. مصرف انرژی (انرژی الکتریکی)، هزینه نیروی انسانی و مواد مصرفی شیمیایی در مجموع در حدود ۸۷٪ از کل هزینه های واحد اسمز معکوس را در بر می گیرد. تحقیق بر روی مواد سازنده غشاء و بهبود آنها می تواند بر کاهش این هزینه ها موثر باشد [۴].

^۱ North Star

^۲ Chemical condensation

^۳ In-situ

^۴ DOW

^۵ Toyobo

^۶ Mega-plant

جدول ۶-۱- مقایسه کارکرد غشاهای RO چهار شرکت عمده سازنده این نوع غشاء در جهان [۴].

نام تجاری غشاء	ماده و ماژول	فلاکس محصول (m3/day)	جداکنندگی نمک (%)	مصرف انرژی ویژه (kWh.m-۱-۳)
فیلم تک داو ۲ 8-in SW30HRLE	غشاء TFC پلی آمید آروماتیک اتصال عرضی شده، ماژول ماریپیچی	۲۸ (الف)	۹۹/۷۵ (الف) ۹۹/۶۰	۳/۴ در واحد پرث استرالیا ^۳
هیدرونوتیکس 8-in SWC4+	غشاء TFC پلی آمید آروماتیک اتصال عرضی شده، ماژول ماریپیچی	۲۴/۶ (ب)	۹۹/۸۰ (ب) ۹۹/۷۰	۴/۱۷ در واحد لیورگات اسپانیا ^۴
تورای 8-in TM820C	غشاء TFC پلی آمید آروماتیک اتصال عرضی شده، ماژول ماریپیچی	۱۹/۷-۲۴/۶ (الف)	۹۹/۵۰-۹۹/۷۵ (الف)	۴/۳۵ در واحد توآس سنگاپور ^۵
تویوبو 16-in HB10255	غشاء سلولز تری استات نامتقارن، ماژول الیاف توخالی	۶۰/۰-۶۷/۰ (ج)	۹۹/۴۰-۹۹/۶۰ (ج)	۵/۰۰ در واحد فوکوآکا ژاپن ^۶

(الف) شرایط تست: ۳۲g/L محلول NaCl، ۵۵bar، ۴۸°C، pH=۸ و ۸٪ بازیابی^۱. (ب) شرایط تست: ۳۲g/L محلول NaCl، ۵۵bar، ۴۸°C، pH=۷ و ۱۰٪ بازیابی. (ج) شرایط تست: ۳۵g/L محلول NaCl، ۵۴bar، ۴۸°C و ۳۰٪ بازیابی.

استفاده از پلی سولفون به عنوان لایه نگهدارنده راهی را برای پلیمریزاسیون بین سطحی برای ساخت غشاء RO ایجاد کرد. ساخت غشاء NS-100 توسط کادت ۸ در سال ۱۹۷۷ به روش پلیمریزاسیون بین سطحی نقطه عطفی در تولید غشاء با این روش بود. این ساخت غشاء به عنوان اولین غشاء غیرسلولزی موفق بود که فلاکس و نمک زدایی قابل قبولی را ارائه داد. اما این غشاء ها مقاومت خوبی در برابر کلر نداشتند و به دلیل دانسیته بالای اتصالات عرضی ساختاری شکننده داشتند. غشاء تجاری دیگری به نام PA-300 نیز در سال های بعد ساخته شد که در قیاس با NS-100 دارای بهبود در فلاکس و میزان نمک زدایی ۹۹/۴٪ در فشار ۷۰ bar را نشان داد. این عملکرد خوب باعث شد که غشاءهای PA-300 در ماژول های ماریپیچی در واحد اسمز معکوس تصفیه آب دریا (SWRO) در شهر جده عربستان جایگزین ماژول های قبلی گردد. غشاء دیگر با نام RC-100 مقاومت خوبی به زیست رسوب

^۱ Specific energy consumption

^۲ DOW FILMTEC

^۳ Perth SWRO plant, Australia

^۴ Liobregat SWRO plant, Spain

^۵ Tuas SWRO plant, Singapore

^۶ Fukuoka SWRO plant, Japan

^۷ Recovery

^۸ Cadotte

نشان داد و در شهر دیگری از عربستان مورد استفاده واقع شد. دو نوع غشاء دیگر TFC که با پلیمریزاسیون بین سطحی ساخته شدند شامل پلی وینیل آمین^۱ و پلی پیرولیدین^۲ بودند که عملکرد مناسبی از خود نشان دادند. غشاءهای FT-30 با پلیمریزاسیون بین سطحی MPD با TMC بدست می آیند که با ساختار ویژه ای که ایجاد می کنند، سطح تماسی خوبی برای عبور آب در دسترس قرار داده و منجر به افزایش فلاکس می گردند. در نمک زدایی آب دریا، غشاء FT-30 فلاکسی در حدود $1 \text{ m}^3/(\text{m}^2.\text{day})$ با میزان نمک زدایی $99/2\%$ در فشار عملیاتی ۵۵bar ایجاد کردند. ساختار پلی آمید آروماتیکی این غشاء مقاومت فشرده گی، مقاومت حرارتی و شیمیایی خوبی دارد و عملکردی در گستره بیشتری از pH را نشان داد. میزان مقاومت این غشاء در برابر کلر خوب بود و در مجموع موجب شد که شرکت داو این نوع غشاء را تجاری کند. ساخت غشاء مارپیچی از این نوع ماده توانست وارد رقابت با غشاء الیاف توخالی پرماسپ^۳ مدل B-9 شرکت دوپونت^۴ گردد. موفقیت غشاء FT-30 موجب شد محصولات مشابهی توسط شرکت هیدرونوتیکس (غشاء CPA2) و شرکت تورای (غشاء UTC-70) ساخته و روانه بازار شود. غشاء تجاری پرماسپ A-15 از طریق واکنش MPD با سیکلوهگزان تری کربنیل کلراید^۵ بدست آمد که منجر به یک غشاء پلی آمیدی با فلاکس مناسب گردید. ساندت^۶ ثبت اختراعی را برای غشاء ثبت کرد که در آن با استفاده از ایزوسیانات آروماتیک آسپیل هالید^۷ به عنوان عامل اتصال دهنده برای MPD استفاده کرد و غشایی با هر دو گروه عاملی آمید و اوره ایجاد کرد که موجب بهبود در هر دو خاصیت فلاکس و نمک زدایی گردید. این غشاء به عنوان X-20 در صنعت شناخته شد که مقاومت خوبی در برابر رسوب و کلر به دلیل بار خنثی سطحی و اتصال قوی بین اوره و پلی آمید از خود نشان داد [۴].

بعد از ورود موفق غشاءهای RO کامپوزیت فیلم نازک پلی آمید آروماتیکی به بازار صنعتی، تحقیقات بر روی سایر مواد جدید پلیمری برای ساخت غشاء RO کاهش پیدا کرد. تولیدات سال های قبل برای غشاءهای RO همچنان بر اساس یافته های دهه ۱۹۸۰ میلادی است که در آن غشاء بر اساس پلیمریزاسیون بین سطحی از منومر آمین های آروماتیکی تولید گردید. بزرگترین تولید کنندگان غشاءهای نمک زدایی همچنان از تولیدات غشاء بر پایه پلی آمید آروماتیکی که در دهه های قبل ابداع کرده اند، استفاده می کنند. شرکت داوفیلیم تک محصولات غشاء را بر پایه محصول FT-30 عرضه می کند، غشاءهایی که توسط شرکت تورای تأمین می شود بر اساس UTC-70 است و غشاءهای شرکت هیدرونوتیکس بر پایه NCM1 بوده و شرکت تریسپ^۸ غشاءهایی بر پایه محصول X-20 عرضه کرده است. از طرفی تولیدات غشاء نامتقارن همچنان بر پایه مواد سلولز استات معمول است و برای مثال شرکت تویوبو هالوسپ^۹ محصولات غشاء RO نامتقارن را بر پایه سلولز تری استات (CTA) تولید کرده است. بر خلاف

^۱ Polyvinylamine^۲ Polypyrrolidone^۳ Permasep^۴ Du Pont^۵ Cyclohexane-1,3,5-tricarbonyl chloride^۶ Sundet^۷ Isocyanato aromatic acyl halides^۸ Trisep^۹ Toyobo Hollosep

اینکه غشاءهای پلیمری در سال‌های اخیر به خوبی تجاری شده‌اند، اما هنوز عملکرد آنها در سال‌های اخیر مورد تحقیق و بهینه سازی قرار گرفته است. برای مثال، میزان تراوایی غشاء در طی سال‌هایی به میزان دو برابر بهبود یافته و یا میزان بازیابی آب خالص به بیش از ۶۰٪ رسیده است. این بهبود در عملکرد غشاءها ناشی از اصلاح سطحی، مطالعه پارامترهای پلیمریزاسیون بین سطحی و طراحی موثرتر در ماژول‌های غشائی می‌باشد [۴].

فصل هفتم: روش‌های کلی ساخت غشاء

روش‌های مختلفی برای ساخت غشاها وجود دارد. اغلب روش‌های ساخت بیشتر به مواد تشکیل دهنده غشاء وابسته است تا به محدوده کاری غشاء (میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و ...). البته فرآیندهای ساخت می‌توانند اندازه حفرات را بویژه در غشاهای کامپوزیتی کنترل کند که منجر به تولید دسته‌های مختلف غشائی از نظر ابعاد حفرات می‌گردد. وارونگی فازی ۱ و الکترورسی ۲ از مهمترین روش‌های معمول در ساخت غشاها بویژه در کاربردهای تصفیه آب هستند. روش‌های جدید وارونگی فازی شامل وارونگی فازی ضد حلالی ۳ (NIPS) و جداسازی فازی القاء حرارتی ۴ و وارونگی فازی القاء تبخیری ۵ (VIPS) می‌باشند [۲۷].

روش‌های متنوع و پیچیده تر دیگری هم برای ساخت غشاءهای کامپوزیتی و اصلاح سطحی غشاها پیشنهاد شده است. از آن جمله می‌توان به پلیمریزاسیون درجا،^۶ ریخته گری فیلمی^۷، رسوب به کمک یونی^۸، رسوب لایه به لایه^۹ و پوشش اسپری^{۱۰} را نام برد. روش‌های شیمیایی هم وجود دارد که در آن بتوان به اصلاح غشاء دست زد که از آن جمله آبدوست کردن با پلاسما^{۱۱}، پیوندزنی رادیکالی^{۱۲} و اتصال شیمیایی^{۱۳} می‌باشد [۲۷].

روش وارونگی فازی

یکی از روش‌هایی که در ساخت غشاء به طور وسیعی کاربرد دارد روش وارونگی فازی است. وارونگی فازی به صورت یک فرآیند جدایش است که در آن محلول پلیمری یکنواخت تحت شرایط کنترل شده در حمام انعقادی^{۱۴} به فاز جامد تبدیل می‌شود. جدایش رخ داده ناشی از تغییر فاز حلال و جدایش از محلول پلیمری در حضور ضد حلال^{۱۵} در حمام انعقادی است. روش وارونگی فازی برای تولید غشاهای متقارن با لایه‌های نازک و فشرده استفاده می‌شود. انتخاب حلال، ترکیب درصد محلول پلیمری، سیستم ضد حلال، شرایط تولید فیلم و ترکیب درصد حمام انعقادی از عوامل مهمی هستند که می‌توانند بر روی روش وارونگی فازی در تولید غشاء تأثیرگذار باشند [۲۸].

رسوب غوطه وری

^۱ Phase inversion

^۲ Electrospinning

^۳ Non-solvent induced phase separation

^۴ Thermal induced phase separation

^۵ Vapor induced phase inversion

^۶ In-situ polymerization

^۷ Film casting

^۸ Ion assisted deposition

^۹ Layer by layer deposition

^{۱۰} Spray coating

^{۱۱} Hydrophilization treatment with plasma

^{۱۲} Radical grafting

^{۱۳} Chemical coupling

^{۱۴} Coagulation bath

^{۱۵} Non-solvent

در روش رسوب غوطه وری محلول پلیمری بر روی نگهدارنده مناسب ریخته می‌شود و سپس در حمام انعقاد شامل ضد حلال قرار گرفته و تغییرات در حلال و ضد حلال موجب شکل گیری غشاء می‌گردد [۲۹]. اولین غشائی که با روش رسوب غوطه وری برای غشاء RO ساخته شد از جنس سلولز استات بود که توسط لئوب^۱ و همکاران ساخته شد [۳۰]. امروزه و در روش رسوب غوطه وری سعی می‌گردد با کنترل عواملی مثل نوع پلیمر، حلال و ضد حلال، افزودنی‌ها، زمان رسوب، دمای حمام و سایر عوامل مرتبط، مورفولوژی و سطح مقطع تماسی غشاء را کنترل کرده و بهبود بخشند.

علاوه بر ماهیت پلیمر استفاده شده در روش رسوب غوطه وری، غلظت پلیمر نیز می‌تواند نقش مهمی در این روش داشته باشد. افزایش غلظت پلیمری در محلول ریخته گری می‌تواند غشائی با تخلخل و اندازه حفرات کمتر تولید کند. در این حالت تشکیل ماکروحفرات کمتر شده و ساختار اسفنج گونه شکل می‌گیرد. غشاهای UF در محدوده غلظتی ۲۰-۱۲ wt% با روش رسوب غوطه وری تشکیل می‌شود، در حالی که برای ساخت غشاهای RO از ریخته گری محلول با غلظت پلیمر بیش از ۲۰ wt% استفاده می‌شود. انتخاب سیستم حلال و ضد حلال نیز بر روی ساختار و خواص غشاها در این روش تاثیرگذار است. امتزاج پذیری کم پلیمر در حلال منجر به شکل گیری غشاء غیرمتخلخل می‌شود، در حالی که با افزایش امتزاج پذیری، غشاء متخلخل تشکیل خواهد شد. برای بهبود خواص و مورفولوژی غشاء می‌توان از مواد غیرآلی به عنوان افزودنی به محلول ریخته گری استفاده کرد. افزودنی می‌تواند به عنوان حفره ساز، افزایش دهنده ویسکوزیته محلول و یا شتاب دهنده فرآیند وارونگی فازی عمل کند. همچنین افزودن نانوذرات غیرآلی مثل TiO₂ به غشاء پلیمری به دلیل بهبود خواص توسط این ذرات موجب توجه قرار گرفته است [۳۱].

روش پلیمریزاسیون بین سطحی

روش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) مهمترین روش برای تولید تجاری غشاء کامپوزیت فیلم نازک (TFC_۲) برای RO و NF می‌باشد. اولین غشاء TFC ساخته شده با روش پلیمریزاسیون بین سطحی توسط کادوت^۳ و همکاران ابداع شد و یک تحول چشمگیر در ساخت و کاربرد غشاءهای اسمز معکوس (RO) ایجاد کرد [۳۲]. روش اولیه ابداعی بدین صورت بود که لایه نگهدارنده^۴ پلی سولفون میکرومتخلخل در محلولی از آمین قرار داده می‌شد و سپس غشاء آغشته شده به آمین در محلولی از هگزان دارای دی ایزوسیانات قرار داده می‌شد. سپس با اعمال درجه حرارت ۱۱۰°C واکنش اتصالات عرضی در غشاء آغاز می‌شد. غشاءهای TFC بر پایه پلی اوره میزان نمک زدایی بهتری و فلاکس آب بیشتری را نسبت به غشاء سلولز استات نشان دادند.

^۱ Leob

^۲ Thin film composite

^۳ Cadotte

^۴ Support

به دلیل مزایای روش پلیمریزاسیون بین سطحی در بهینه کردن خواص لایه نازک غشاء و لایه زمینه میکرومتخلخل، دسته های مختلفی از غشاءهای TFC ساخته شده‌اند. عوامل مختلفی مثل غلظت منومر، نوع حلال، زمان واکنش و روش های تکمیلی ۱ می‌تواند بر مورفولوژی و ترکیب درصد لایه ممانعت کننده ۲ غشاء تاثیرگذار باشد [۲۹].

^۱ Post treatment

^۲ Barrier

فصل هشتم : سنتز غشاء اسمز معکوس: روش‌های اصلاحی، خواص و

عملکرد

در سال‌های اخیر محققان سعی کرده‌اند که اصلاح در روش‌های ساخت غشاء را انجام دهند تا به خواص بهتری در عملکرد دست یابند. در این فصل به اصلاحات و تغییرات اعمال شده توسط محققان بر روش‌های ساخت غشاء پرداخته شده است.

مهمترین زمینه در اصلاح سطحی غشاء بحث آب دوست کردن ۱ غشاء است که به افزایش تراوایی و بهبود مقاومت در برابر کلر منجر خواهد شد. اگر چه تحقیقاتی در زمینه افزودن گروه‌های عاملی آب دوست مثل کربوکسیل وجود دارد، ولی یافتن منومر مناسب به همراه پیچیدگی‌های واکنش همچنان یک مساله چالشی در این زمینه است. از این رو استفاده از گروه‌های عاملی برای اصلاح سطحی غشاء مورد توجه بیشتری واقع شده است. حلال‌های قابل امتزاج با آب مثل اسیدها و الکل‌ها برای اصلاح سطحی غشاء قابل استفاده هستند. از مخلوط الکل (اتانول و ایزوپروپانول) و اسید (هیدروفلوریک و هیدروکلریک اسید) در آب برای بهبود فلاکس و نمک زدایی غشاء به دلیل هیدرولیز جزئی ۲ برای اصلاح سطحی غشاء استفاده شده است. حضور باندهای هیدروژنی می‌تواند بر هم کنش بین اسید و آب را بهبود بخشد که منجر به تولید بارهای سطحی بیشتری شده و آب دوستی و فلاکس آب را افزایش می‌دهند [۳۳-۳۵].

روش‌های مختلفی برای اصلاح غشاءهای پلیمری مانند اصلاح سطحی ۳ و اصلاح توده‌ای ۴ وجود دارد. اصلاح سطحی از طریق پوشش دهی سطحی ۵ و عامل دار سازی سطحی ۶ با روش‌هایی مثل اصلاح پلاسمایی یا تابش UV انجام می‌گیرد. اصلاح توده‌ای شامل پلیمریزاسیون رادیکالی و اختلاط غشاء با افزودنی‌های آبدوست از طریق پلیمریزاسیون بین سطحی می‌باشد. البته اصلاح سطحی در برخی موارد قادر به بهبود درون حفره‌های غشاء نیست و احتمال دارد خاصیت آبدوستی با روش اصلاح سطحی به طور کامل صورت نگیرد. اما با استفاده از روش اختلاط افزودنی با پلیمر و روش پلیمریزاسیون، خاصیت آبدوستی در سراسر غشاء رخ می‌دهد و می‌تواند خواص ضد رسوبی، آبدوستی و فلاکس یا گذردهی آب را بیشتر سازد [۲۸ و ۳۶].

۸-۱- روش ساخت غشاء کامپوزیت فیلم نازک

غشاهای کامپوزیت فیلم نازک از دو لایه اصلی تشکیل می‌گردند که لایه بالایی به صورت فشرده و نازک بوده و بر روی لایه متخلخل قرار می‌گیرد. وظیفه اصلی لایه متخلخل حفظ استحکام مکانیکی غشاء است، در حالی که لایه

^۱ Hydrophilization

^۲ Partial hydrolysis

^۳ Surface modification

^۴ Bulk modification

^۵ Surface coating

^۶ Surface grafting

فشرده وظیفه جداپذیری را بر عهده دارد. کلیات روش ساخت غشاء کامپوزیت فیلم نازک شامل دو مرحله است که ابتدا لایه متخلخل ضخیم ساخته شود و پس از آن لایه فشرده نازک بر روی آن قرار داده می‌شود. در میان تمام روش های ساخت غشاء TFC روش های پوشش دهی غوطه وری و پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) به طور وسیع تری مورد استفاده واقع می‌شود. البته در بین این دو روش نیز روش پلیمریزاسیون بین سطحی توجه بیشتری را به خود جلب کرده و بیشتر مورد استفاده واقع شده است [۳۷ و ۳۸].

ساخت غشاء کامپوزیت فیلم نازک از سال ۱۹۶۵ که روش پلیمریزاسیون بین سطحی توسط موگان^۱ ابداع شد، پیشرفت ناگهانی پیدا کرد. در این روش پلیمریزاسیون بین دو منومر فعال در سطح مشترک دو حلال غیرقابل امتزاج صورت می‌گیرد. شناخته شده ترین منومرهای فعال جهت واکنش پلیمریزاسیون شامل دی‌آمین‌های آروماتیک / آلیفاتیک مثل پیرازین (PIP)، ام- فنیلن دی‌آمین^۲ (MPD) و پی-فنیلن دی‌آمین^۳ (PPD) و همچنین منومرهای کلرید اسید مثل تری میسول کلراید^۴ (TMC)، ایزوفتالول کلراید^۵ (IPC) و ۵-ایزوسیانات ایزوفتالول کلراید^۶ (ICIC) را می‌توان نام برد. رحیم پور و همکاران غشاء نانوفیلتراسیون با استفاده از روش IP با منومرهای PDA و TMC ساختند. غشاء پلی‌آمیدی TFC میزان تراوایی ۲۱-۷ kg/m².h برای محلول نمکی حاوی NaCl و MgSO₄ در فشار عملکردی ۵ و ۱۰ bar از خود نشان داد [۳۹].

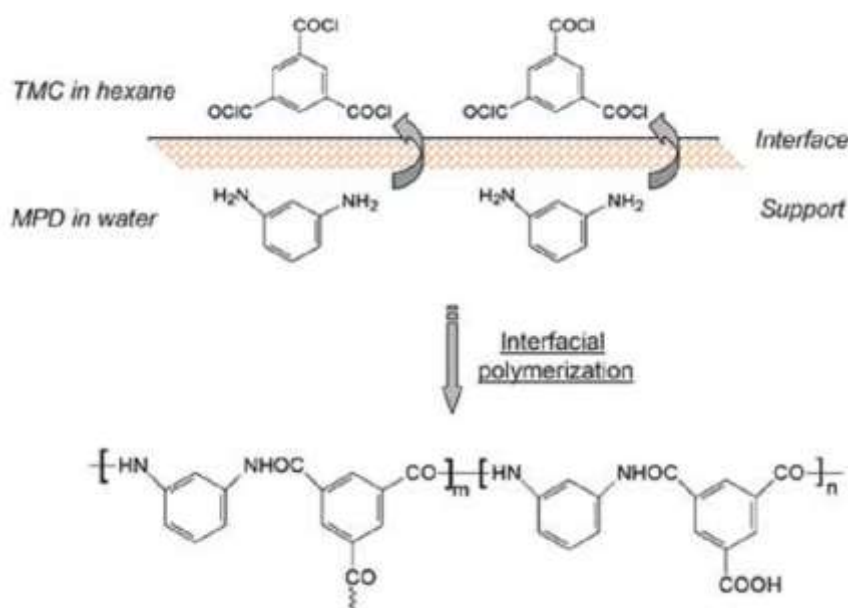
غشاهای کامپوزیت فیلم نازک هزینه ساخت بیشتری از غشاء های ساده دارند، ولی به دلیل عملکرد بهتر در دهه های گذشته مورد توجه قرار گرفته و سهم عمده ای در بازار غشاء اسمز معکوس را به خود اختصاص داده‌اند. عمده غشاهای صنعتی جهت فرآیند RO به صورت TFC ساخته و در صنعت استفاده می‌شوند.

موگان^۷ در سال ۱۹۶۵ میلادی اولین محققى بود که با روش IP لایه پلیمری نازکی را بر روی یک زیر لایه تشکیل داد [۴۰]. در ادامه کادوت^۸ و همکارانش شرایط تشکیل لایه پلیمری در غشاء کامپوزیت را بهینه کردند تا برای صنعتی کردن آن شرایط بهتر شود. آنها از روش IP برای ساخت غشاهای کامپوزیتی با قابلیت فلاکس بالا با واکنش اتصال عرضی بین سطحی پیرازین (PIP) با مخلوط تری میسول کلراید (TMC) و ایزوفتالویل کلراید^۹ استفاده کردند. پس از آن روش IP در تکنولوژی غشاها بسیار مورد توجه قرار گرفت و راهی برای تولید غشاء با قابلیت فلاکس بالا و جداسازی نمک ایجاد کرد [۴۱].

^۱ Mogan^۲ m-phenylenediamine^۳ p-phenylenediamine^۴ Trimesoyl chloride^۵ Isophthaloyl chloride^۶ 5-isocyanatoisophthaloyl chloride^۷ Mogan^۸ Cadotte^۹ Isophthaloyl chloride

۸-۲- روش پلیمریزاسیون بین سطحی به عنوان روش بهینه سنتز غشاء

ساختار غشاء کامپوزیت فیلم نازک اسمز معکوس (TFC RO) از سه لایه تشکیل می‌شود: لایه اول از جنس پلی استر بافته نشده متخلخل، لایه میانی پلی سولفون و لایه نازک بالایی پلی آمیدی به ضخامت ۲۰۰-۱۰۰ nm. لایه پلی آمیدی از واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) بین یک منومر دی آمین ۱ مانند ام-فنیلن دی آمین ۲ (MPD) و منومر اسید کلرید مثل تری میسول کلراید (TMC) بر روی لایه نگهدارنده میانی پلی سولفون ایجاد می‌گردد. در شکل ۸-۱ طرحواره واکنش IP برای تولید لایه پلی آمیدی نشان داده شده است [۴۲].



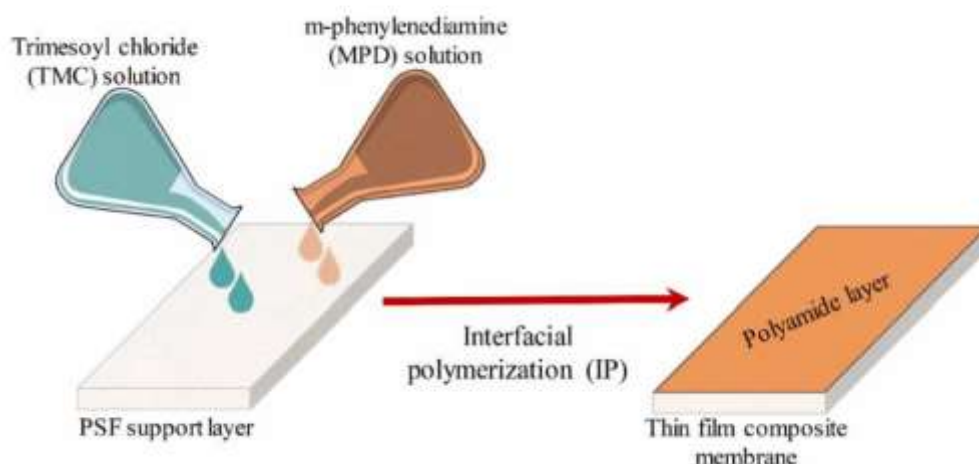
شکل ۸-۱- طرحواره واکنش IP برای تولید لایه فعال پلی آمیدی غشاء از منومرهای MPD و TMC [۴۲].

در واکنش IP، محلول امتزاج‌ناپذیر آبی MPD و محلول آلی TMC ترکیب شده و لایه نازک PA بلافاصله بین دو فاز و در سطح مشترک و در سمت محلول آلی TMC تشکیل می‌شود. این شکل گیری در سمت حلال آلی به دلیل حلال پذیری ۳ کم TMC در آب و حلال پذیری به نسبت خوب MPD در حلال آلی می‌باشد. لایه نازک PA اجزاء حل شده در آب را جدا می‌کند، در حالی که لایه نگهدارنده استحکام مکانیکی لازم غشاء را برای مقابله با فشارهای عملیاتی تأمین می‌کند. طرحواره‌ای از روش IP برای ساخت لایه نازک PA از منومرهای MPD و TMC بر روی لایه نگهدارنده پلی سولفون در شکل ۸-۲ آمده است [۴۳].

^۱ Diamine

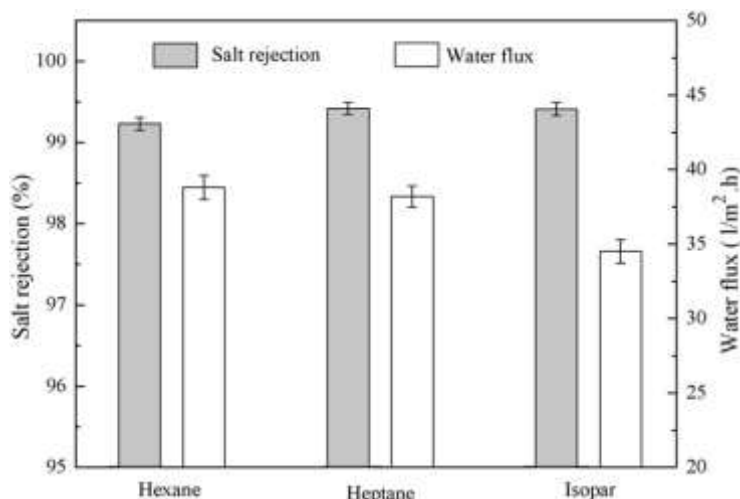
^۲ *m*-phenylenediamine

^۳ Solubility



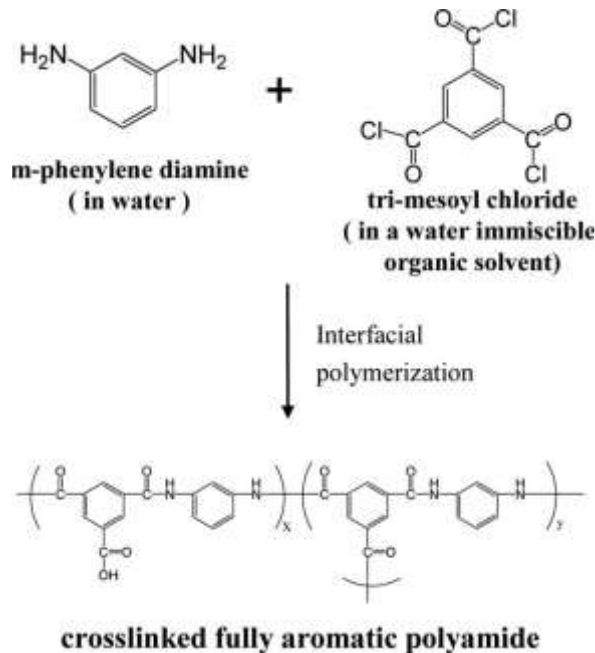
شکل ۸-۲- طرحواره روش تهیه غشاء PA-TFC بر روی لایه نگهدارنده پلی سولفون [۴۳].

واکنش IP بین گروه‌های آمین و کلرید اسید در بخش آلی سطح مشترک آلی-آبی صورت می‌گیرد. منومر آمین در حین واکنش باید از لایه‌های مختلف حلالی و پلیمری عبور کرده و به سمت آلی سطح مشترک برسد. از این رو انتخاب نوع حلال در شکل‌گیری لایه پلیمری غشاء در حین واکنش IP حائز اهمیت است. انتخاب حلال در میزان حلالیت و نفوذ منومر آمینی در منطقه واکنش نقش مهمی ایفا می‌کند. دانسیته، ویسکوزیته و کشش سطحی حلال آلی می‌تواند روی نفوذ و شرکت منومر MPD در واکنش موثر باشد. همان‌طور که در شکل ۸-۳ نشان داده شده است، انتخاب سه حلال آلی مختلف، در خواص عملکردی غشاء بویژه در میزان تراوایی تاثیر داشته است [۴۴].



شکل ۸-۳- تاثیر انتخاب حلال آلی در واکنش IP در خواص عملکردی غشاء [۴۴].

در مرحله اول ساخت غشاء TFC RO تجاری، لایه میکرومتخلخل پلی سولفونی بر روی لایه پارچه‌ای پلی استری با استفاده از وارونگی فازی ۱ شکل می‌گیرد. پلی سولفون در یک حلال قطبی قابل امتزاج با آب ۲ مثل دی‌متیل-فرمامید ۳ (DMF) حل شده و بر روی پارچه پلی استری ریخته شده و پارچه در حمام حاوی ضدحلال ۴ پلیمر (معمولاً آب) غوطه ور می‌شود. وقتی پلی سولفون در معرض ضدحلال قرار می‌گیرد، پلیمر لخته شده ۵ و میکروحفره-ها ۶ در غشاء شکل می‌گیرد. سطح لایه میانی غشاء که در تماس با ضدحلال است ساختاری با حفرات کوچک تشکیل می‌دهد و هر چه در لایه پلی سولفونی به سمت لایه پلی استری نزدیک تر شده، میزان تخلخل افزایش می‌یابد. پس از تهیه لایه نگهدارنده، لایه فعال و نازک پلی آمیدی با روش IP بر روی لایه میانی تشکیل می‌گردد. تشکیل لایه پلی آمیدی در صنعت از طریق واکنش IP با دو منومر MPD و TMC صورت می‌گیرد که واکنش آن در شکل ۴-۸ نشان داده شده است [۴۵].



شکل ۴-۸- واکنش IP برای تولید پلی آمید آروماتیکی از منومرهای MPD و TMC [۴۵].

غشاهای TFC از پلیمرهای مختلفی مثل پلی اوره، پلی آمید، پلی اوره آمید، پلی اتر آمید و پلیمرهای مشابه ساخته شده که نمک زدایی بالا و تراوایی خوبی را در کاربردهای RO از خود نشان داده‌اند. لایه متخلخل محافظ غشاء TFC می‌تواند از پلیمرهایی مثل پلی سولفون (PSf)، پلی اتر سولفون (PES)، پلی سولفون و پلی اتر سولفون

۱ Phase inversion

۲ Water-soluble

۳ N,N-dimethylformamide

۴ Nonsolvent

۵ Coagulate

۶ Micropores

سولفوناته شده ۱، پلی اتر کتون، پلی وینیلیدن دی فلوراید ۲ (PVDF)، پلی وینیلیدن دی فلوراید سولفوناته شده و پلی آکریلونیتریل ۳ (PAN) از طریق انواع روش‌های ریخته گری ۴ اشاره کرد. پلی سولفون شناخته شده ترین ماده در ساخت لایه نگهدارنده متخلخل است. افزودنی‌هایی مثل پلی اتیلن گلیکول و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان محلول برای لایه محافظ پلی سولفون استفاده می‌گردند تا تخلخل ۵ را افزایش داده و منجر به افزایش تراوایی غشاء کامپوزیتی گردند [۴۶].

خواص کلی غشاء TFC وابسته به ترکیب شیمیایی و غلظت منومرها است که منجر به تغییر در خواص تخلخل، ضخامت، بار سطحی، دانسیته اتصالات عرضی و مورفولوژی غشاء خواهد شد. همچنین واکنش IP به رطوبت، دما و میزان خلوص واکنش دهنده حساس بوده و بر روی میزان واکنش پلیمریزاسیون اثرگذار است. پارامترهای دیگری که می‌تواند در خواص فیزیکی شیمیایی غشاء پلی آمیدی تأثیر داشته باشد عواملی از قبیل نسبت واکنش دهنده‌ها، نسبت فعالیت واکنش دهنده‌ها، میزان حلالیت پلیمر در حلال پس از تشکیل، سینتیک کلی و سرعت نفوذ واکنش دهنده‌ها، حضور محصول جانبی، هیدرولیز، واکنش اتصال عرضی و واکنش تکمیلی فیلم غشائی می‌باشد. بیشتر محققان بر روی ساخت و بهینه سازی غشاء TFC با تغییر در نوع منومر و ترکیب درصد و غلظت آنها، زمان واکنش و دمای واکنش اتصال عرضی تحقیقات انجام می‌دهند. احمد و اوپی ۶ بر روی اثر منومر TMC بر روی غشاء TFC تحقیق کردند و گزارش دادند که با افزایش غلظت TMC از ۰/۰۵ به ۰/۱٪ اندازه حفرات کاهش یافته و بعد از میزان ۰/۱٪ از TMC، تأثیر اندازه حفرات کمتر شده و فلاکس غشاء در مقادیر بالاتر از TMC (بیش از ۰/۱۵٪) کاهش یافته است [۴۷].

در کار وطن پور و همکاران تأثیر غلظت محلول پلیمری و نوع حلال در تولید کامپوزیت فیلم نازک غشاء RO بررسی شده است. برای این منظور مقادیر مختلفی از پلی سولفون به محلول‌های دی‌متیل فرمامید ۷ (DMF) و یا ۱-متیل-۲-پیرولیدون ۸ (NMP) اضافه شده و ۳۵ ساعت همزده می‌شود. سپس در دمای ۵۰°C به مدت ۴ ساعت گاززدایی ۹ شده و در نهایت بر روی زیرزمینه پلی استر ریخته شده است. برای تهیه غشاء TFC RO پلی آمیدی، واکنش IP بین دو منومر MPD و TMC انتخاب شده است. ابتدا لایه پلی سولفون تهیه شده برای ۸ ساعت در محلول آبی MPD غوطه ور می‌شود. برای جدا کردن حباب‌ها از یک غلطک لاستیکی برای کشیدن روی لایه استفاده شده است. سپس زمینه غشائی برای ۱ دقیقه در محلول TMC قرار داده شده و بلافاصله با n-هگزان شسته شده است. در نهایت بستر به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰°C حرارت داده شده، شسته شده و در محلول بی سولفات سدیم نگهداری شده است. در جدول ۳-۲ محلول‌های منومر واکنش IP آمده است. نتایج این گروه

۱ Sulfonated

۲ Polyvinylidene difluoride

۳ Polyacrylonitrile

۴ Casting

۵ Porosity

۶ Ooi

۷ Dimethyl formamide

۸ 1-Methyl-2-pyrrolidone

۹ Degassed

نشان داد که مورفولوژی لایه نگهدارنده پلی سولفونی در استفاده از حلال NMP به صورت انگشت مانند ۱ و در استفاده از حلال DMF به شکل اسفنجی ۲ درآمده است و نشان می دهد که انتخاب حلال در شکل گیری مورفولوژی متفاوت لایه نگهدارنده پلی سولفونی موثر است. [۴۸].

تغییرات در خواص لایه نازک غشاء RO می تواند وابسته به شرایط تولید و شیمی منومرهای مورد استفاده باشد. ویژگی های غشاءهای PA TFC می تواند با تنظیم شرایط واکنش IP کنترل گردد. واکنش IP می تواند به عواملی مختلفی مانند غلظت منومر، نوع حلال آلی مورد استفاده، شرایط واکنش اتصال عرضی ۳ وابسته باشد. افزایش غلظت کلرید اسید می تواند منجر به افزایش ضخامت و آبدوستی فیلم PA گردد و در نتیجه میزان تراوایی غشاء بیشتر شود. جمع بندی نتایج نشان می دهد که غشاء نازک تر با اتصال عرضی بیشتر، می تواند نتایج بهتری در میزان فلاکس و نمک زدایی داشته باشد [۴۲].

بسیاری از تحقیقات بر روی بهبود خواص فیلم پلیمری در غشاهای از طریق عوامل موثر در روش تهیه مانند غلظت منومر در حلال آبی/آلی، نسبت منومرها، زمان واکنش و عملیات های تکمیلی می باشد. حضور افزودنی در ساخت غشاهای نیز از اهمیت ویژه ای برخوردار است و می تواند ساختار فیلم غشائی را تحت تأثیر قرار دهد. یکی دیگر از راه های بهبود عملکرد غشاء TFC افزودن نانوذرات به آنها می باشد که در سال های اخیر مورد استفاده محققان قرار گرفته است. لی ۴ و همکاران نانوذرات TiO₂ را در غشاء کامپوزیت فیلم نازک پلی آمید برای فرآیندهای تصفیه آب استفاده کردند [۴۹]. لایه نازک فوقانی غشاء با واکنش IP بین MPD و TMC در حضور نانوذرات TiO₂ در فاز آلی محلولی صورت گرفت. نتایج نشان داد که با حضور نانوذرات TiO₂ آبدوستی سطح بهتر شده و میزان فلاکس آبی غشاء افزایش می یابد. همچنین نانوذرات TiO₂ می توانند خواص ضد رسوب غشاء را بهبود بخشیده و به افزایش فلاکس کمک نمایند.

در تحقیق تارپوش ۵ و همکاران از بزرگ ملکولهایی با گروه های انتهایی مثل پلی اتیلن گلیکول (PEG) جهت افزایش مقاومت رسوب غشاء TFC RO پلی آمید استفاده شده است. این گروه از روش IP لایه پلی آمیدی را بر روی لایه نگهدارنده پلی سولفون نشاندهند. همچنین تأثیر استفاده از بزرگ ملکولها را در حین واکنش و تأثیر آن را بر عملکرد غشاهای حاصله بررسی نمودند. نتایج این گروه نشان داد که استفاده از گروه های بزرگ ملکول موجب پایداری عملکرد نمک زدایی غشاء شده است [۳۴].

۸-۳- بهبود مقاومت غشاء اسمز معکوس در برابر کلر

غشاء TFC RO پلی آمیدی بیش از سی سال است که در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد. موفقیت غشاهای TFC RO از جمله غشاهای صنعتی اولیه FT-30 باعث شد که در صنعت تصفیه آب جای غشاهای سلولز استاتی را بگیرد. از جمله خواص بهتر غشاهای پلی آمیدی در مقایسه با غشاء سلولز استاتی می توان به فلاکس بالاتر، نمک

^۱ Finger-like

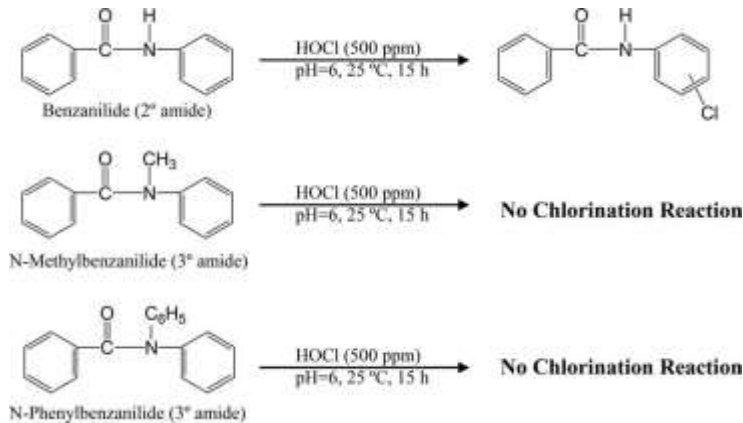
^۲ Sponge like

^۳ Curing

^۴ Lee

^۵ Tarboush

زدایی بیشتر، محدوده عملکردی pH وسیع تر و دمای عملیاتی بالاتر اشاره کرد. اگر چه غشاهای TFC پلی آمیدی مقاومت بهتری در برابر هیدرولیز و حمله زیستی ۱ در مقایسه با غشاء سلولزی دارند، اما در برابر تجزیه اکسیدی حساس هستند. غشاء پلی آمیدی وقتی در معرض کلر قرار می گیرند، دچار تجزیه و اختلال عملکرد می شوند [۵۰]. برای افزایش مقاومت در برابر کلر نیز تحقیقات مختلفی در زمینه غشاء صورت گرفته و در مجموع نشان داده شده که گروه های دی آمین می توانند در بهبود مقاومت در برابر کلر موثر باشند. در کنار پلی آمید، پلی استر و پلی استر آمید نیز از طریق واکنش IP می توانند در ساخت غشاء های TFC استفاده شوند که اتصالات استری منجر به افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون غشاء شده و تحمل در برابر حملات کلر را برای غشاء افزایش می دهد [۲۹]. جایگزینی هیدروژن آمیدی حساس به کلر با گروه های مثل متیل ۲ (-CH₃) و فنیل ۳ (-C₆H₅) می تواند در بهبود مقاومت در برابر کلر موثر باشد. در شکل ۵-۸ جایگزینی هیدروژن آمیدی با گروه های متیل و فنیل نشان داده شده است. این جایگزینی باعث می شود که هیدروژن حساس به کلر با گروه های متیل و فنیل جایجا شده و مقاومت به کلرینه شدن غشاء افزایش یابد [۵۱].



شکل ۵-۸- جلوگیری از کلرینه شدن با جایگزینی هیدروژن با گروه های متیل و فنیل [۵۱].

کلر یکی از ضد عفونی کننده های پر کاربرد در صنعت تصفیه آب است که با توجه به کاربرد فراوان می تواند در آب های بازیافتی یا جاری وارد شود. تغییرات در ساختار غشاء پلی آمیدی جهت مقابله با کلر می تواند بر عملکرد، عمر مفید و سایر خواص غشاء تأثیر بگذارد.

در برخی موارد از گروه های سیلان ۴ برای افزایش مقاومت غشاء PA در برابر کلر هم استفاده شده است. همچنین ایجاد یک لایه فدا شونده از دیگر راه های بهبود مقاومت غشاء PA در برابر کلر می باشد. گروه های N-H بر روی برخی مواد نظیر پلی ایزوپروپیول آکرلامید ۵ و آلایل دی متیل هیدونیشن ۶ می توانند به عنوان گروه های فدا شونده

۱ Biological attack

۲ Methyl

۳ Phenyl

۴ Silane

۵ Poly(N-isopropylacrylamide-coacrylamide)

۶ 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin

در هنگام حمله کلر عمل کنند. البته افزودن لایه فداشونده می تواند میزان تراوایی غشاء را به دلیل افزوده شدن یک لایه به سیستم غشائی کاهش دهد [۵۲].

۸-۴- نقش افزودنی ها در ساخت غشاء

در کنار فعالیت ها جهت شناخت منومرهای جدید در واکنش IP، تلاش هایی برای بهبود واکنش IP از طریق افزودن بهبود دهنده ها و فعال کننده های آلی به محلول MPD و TMC صورت گرفته است. بهبود دهنده ها می توانند در واکنش شرکت کنند و در تماس با گروه های عاملی لایه نازک قرار بگیرند و خواص سطحی و مقاومت به رسوب غشاء RO را بهبود بخشند. برای مثال رانا ۱ و همکاران به محلول حاوی TMC بهبود دهنده های پلی اتیلن گلیکول و متیلن بیس فنیل ایزوسیانات ۲ را اضافه نمودند تا آبدوستی سطح را بهبود بخشند. نتایج این گروه بهتر شدن خاصیت آبدوستی و مقاومت به رسوب را در اثر افزودن این بهبود دهنده ها را نشان داد [۳۴].

افزودن پلی وینیل الکل (PVA) به کامپوزیت فیلم نازک جهت غشاء نانوفیلتراسیون نیز یکی دیگر از راه های بهبود غشاء TFC است. به این منظور مقادیر مختلف PVA به پیرازین ۳ (PIP) در حین واکنش IP در کنار TMC به مجموعه اضافه می شود تا عملکرد ضد رسوبی غشاء کامپوزیتی را بهبود بخشد. افزودن زنجیرهای آبدوست PVA به لایه فعال پلی آمیدی تاثیرات موثری در تولید سطح نرم تر و افزایش آبدوستی غشاء دارد که موجب کاهش رسوب پروتئین در سطح غشاء بویژه در بازه های کارکرد طولانی می گردد.

کاربرد افزودنی ها مثل بزرگ ملکول های آبدوست کننده ۴ سطح یک راه موثر در تغییر عملکرد غشاء TFC می باشد. در برخی موارد ساخت غشاء از بزرگ ملکول های آبدوست کننده سطح برای لایه پلی آمیدی استفاده شده و مشاهده گردیده که در حین پلیمریزاسیون درجا بزرگ ملکول ها توانسته اند به سمت سطح تماسی پلیمر و هوا مهاجرت کنند و سطح غشاء را آبدوست تر کنند و غشاء کامپوزیتی با بهبود عملکرد فلاکس تولید کنند.

اضافه کردن افزودنی ۵ به محلول می تواند نقش مهمی را در تغییر حلالیت منومر، نفوذ، هیدرولیز و پروتونه شدن ۷ داشته باشد. بسیاری از اختراعات در زمینه غشاء اشاره دارد که افزودن الکل ها، اترها، ترکیبات حاوی گوگرد، پلیمرهای قابل حل در آب یا پلی هیدرید الکل ها به محلول آمینی می تواند تراوایی غشاء حاصله را بهبود دهد، بدون آنکه میزان نمک زدایی را تغییر دهد. به طور مثال امتزاج پذیری آب و هگزان با افزودن دی متیل سولفوکساید ۸ به محلول بهتر شده است. این امر موجب نفوذ بهتر منومر آمین شده و منجر به تشکیل لایه بازدارنده نازک تر و بهبود فلاکس شده است [۳۵].

۱ Rana

۲ 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate)

۳ Piperazine

۴ Hydrophilic macromolecules

۵ Additive

۶ Diffusivity

۷ Protonation

۸ Dimethyl sulfoxide

افزودنی‌ها ۱ می‌توانند نقش مهمی در ساخت غشاها داشته باشند. عمده افزودنی‌های مورد استفاده در غشاها می‌توانند شامل بزرگ‌ملکول‌ها ۲ (مثل پلی‌اتیلن گلیکول ۳ (PEG)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌اتیلن اکساید ۴ (PEO))، نمک‌های غیرآلی (مانند LiCl ، ZnCl_2)، و ترکیبات آلی (مثل الکل‌ها، گلیسیرول‌ها و دی‌الکل‌ها) باشد. عامل ایجاد حفره در غشاء برای تشکیل ساختار حفرات انگشتی ۵ استفاده می‌شود که یکی از این مواد PVP به دلیل آب دوستی است. همچنین PVP به عنوان عامل ضد زیست رسوب عمل می‌کند. خواص مشابهی از تشکیل ساختار حفره‌ای و آبدوستی برای PEG نیز متصور است. افزودنی‌هایی مثل PEG و PVP می‌توانند در افزایش فلاکس یا شار جریانی غشاء نقش داشته باشند [۲۸].

سورفکتانت می‌تواند بازده پلیمریزاسیون در شکل‌گیری لایه پلی‌آمید را افزایش دهد که این کار از طریق حرکت منومر از فاز آبی به لایه آلی می‌باشد. سورفکتانت می‌تواند ترشوندگی ۶ سطح بالایی لایه غشاء را افزایش داده و بازده پلیمریزاسیون را بیشتر کند.

جگال ۷ و همکاران از سه نوع سورفکتانت برای سنتز لایه پلی‌آمیدی استفاده کردند [۳۶]. در بین سورفکتانت‌های استفاده شده، تنها تری‌اتیل‌بنزیل آمونیوم بروماید ۸ (TEBAB) توانست خواص غشاء کامپوزیت حاصله را افزایش دهد و با افزودن ۰/۲٪ وزنی از این ماده، ۴۰٪ افزایش در فلاکس آب مشاهده شد. استفاده از سورفکتانت‌های دیگر مانند تری‌متیل‌بنزیل آمونیوم بروماید ۹ (TMBAB) و تری‌اتیل‌بنزیل آمونیوم کلراید ۱۰ (TEBAC) بهبود قابل توجهی در شرایط سنتز بین سطحی و خواص غشاء ایجاد نکردند.

منصورپناه و همکاران تأثیر سورفکتانت‌های مختلف را بر روی خواص فیلم نازک غشاء بررسی نمودند [۳۷]. نتایج نشان داد که حضور سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات ۱۱ (SDS) در محلول آلی می‌تواند منجر به شکل‌گیری عیوب و شکاف‌ها در سطح لایه نازک غشاء گردد. این در حالی است که سورفکتانت کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید ۱۲ (CTAB) و سورفکتانت غیریونی تریتون ۱۳ مدل X-100 سطح فشرده‌تری را ایجاد کردند که به دلیل افزایش نفوذ منومر آمین از سطح مشترک به سمت فاز آلی می‌باشد. حضور سورفکتانت می‌تواند در کاهش تنش بین سطحی موثر بوده که منجر به انتقال ملکول‌های آمین به فاز آلی می‌گردد.

۱ Additives

۲ Macromolecules

۳ Polyethylene glycol

۴ Polyethylene oxide

۵ Finger-like

۶ Wettability

۷ Jegal

۸ Triethyl benzyl ammonium bromide

۹ Trimethyl benzyl ammonium bromide

۱۰ Triethyl benzyl ammonium chloride

۱۱ Sodium dodecyl sulfate

۱۲ Cetyl trimethyl ammonium bromide

۱۳ Triton

معمولاً عملکرد غشاء (فلاکس، نمک زدایی و رسوب گیری) به طور مشخصی تحت تأثیر خواص پلیمر غشاء، ساختار حفرات و ویژگی های سطحی غشاء است. از مهمترین خواص موثر در عملکرد غشاء می توان به بلورینگی^۱ پلیمر غشاء، ساختار حفرات، آبدوستی/آب گریزی، بار غشاء و زبری^۲ سطح را نام برد. بلورینگی پلیمر یکی از خواص مهم در تعیین پایداری مکانیکی و تراوایی پلیمر بویژه برای غشاهای غیرمتخلخل می باشد. دمای انتقال شیشه ای و میزان بلورینگی پلیمر وابسته به انعطاف زنجیر، بر هم کنش زنجیرها و جرم ملکولی پلیمر می باشد. میزان انتقال مایع در غشاء RO تابعی از جذب^۳ و نفوذ^۴ است که میزان تولید یا تراوایی (جذب × نفوذ) را نتیجه می دهد. بلورهای پلیمری ساختار فشرده ای دارند و مایع نمی تواند درون آن نفوذ کند و انتقال مایع درون غشاء پلیمری از طریق نواحی آمورف اتفاق می افتد [۲۹].

میزان فلاکس در غشاء می تواند به تخلخل، اندازه حفرات و پیچش^۵ حفرات وابسته باشد. با انتخاب روش ساخت و کنترل در روش ساخت می توان به مورفولوژی مختلف برای حفرات غشاء دست پیدا کرد. یکی دیگر از خواص تأثیرگذار در عملکرد غشاء، بحث آبدوستی و آب گریزی آن است. آبدوستی و آب گریزی غشاء می تواند بر خواص ضد رسوب و فلاکس محصول اثر داشته باشد. غشاء با سطح آبدوستی کمتر به رسوب گیری با مواد آلی، میکروارگانیسم ها و ذرات غیرآلی باردار حساس خواهد بود. این مسأله به دلیل کاهش در بر هم کنش بین رسوب و سطح غشاء می باشد. میزان بار سطحی غشاء نیز از عواملی است که در نمک زدایی نقش ایفاء می کند. سطح غشاء RO معمولاً دارای بار منفی است تا میزان نمک زدایی نمک های حل شده در آب را افزایش دهد و جذب رسوبات آلی دارای بارهای منفی و میکروارگانیسم ها را کاهش دهد. بار منفی سطح غشاء RO با حضور گروه های سولفونیک و یا گروه های کربوکسیلیک اسید در سطح لایه غشاء ایجاد می شود [۲۹].

۸-۵- پیوند زنی و اصلاح سطح غشاء کامپوزیت فیلم نازک

اصلاح سطح از طریق روش پیوند زنی^۶ برای غشاء استفاده می شود تا سطح را آب دوست کند یا عاملیت شیمیایی مناسب به آن اضافه نماید و یا خواص ضد رسوب غشاء را تقویت کند. پیوند زنی می تواند از دو طریق صورت گیرد: پیوند پلیمر یا منومر بر روی سطح غشاء PA و پیوند مستقیم PA بر روی پلیمر پایه یا نگهدارنده. در روش اول سعی می شود به کمک ترکیبات آلی میزان رسوب گذاری در غشاء کاهش یابد. برای مثال در سال های گذشته،

^۱ Crystallinity

^۲ Roughness

^۳ Sorption

^۴ Diffusion

^۵ Tortuosity

^۶ Grafting

بلغر ۱ و همکاران از یک سیستم احیاء شامل پتاسیم پرسولفات ۲ و پتاسیم متابیسولفات ۳ برای پیوند زنی منومرهای آبدوست مثل اسید آکریلیک ۴، اسید متاکریلیک ۵، پلی اتیلن گلیکول متاکریلات ۶ و سولفو پروپیل متاکریلات ۷ استفاده کردند [۵۳]. اصلاح سطحی می تواند موجب بهبود خواص ضد رسوب غشاءهای RO گردد. اصلاح سطحی می تواند شامل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی باشد.

۸-۵-۱- روش های اصلاح سطحی فیزیکی

جذب سطحی ۸ یکی از راه های ساده برای بهبود ساختار سطح پلیمر است. برخی از محققان از اصلاح سطحی فیزیکی برای بهبود خواص غشاء RO استفاده کرده اند. از جمله می توان به استفاده از سورفکتانت پلی اتیلن اکساید برای اصلاح سطح غشاءهای سلولز استات و غشاء RO پلی آمیدی اشاره کرد. در کنار سورفکتانتها استفاده از پلی الکترولیت های باردار ۹ برای اصلاح سطح غشاء RO استفاده شده است. در این خصوص استفاده از ماده ای نظیر پلی اتیلن ایمین ۱۰ (PEI) می تواند موجب دفع رسوبات کاتیونی شده و به آبدوستی سطح غشاء RO نیز کمک نماید [۵۴].

پوشش سطحی ۱۱ یکی از روش های ساده و مناسب برای اصلاح سطحی غشاء RO است. در این روش سطح غشاء با پلیمر قابل حل در آب یا ماده شیمیایی قابل حل در آب از طریق واکنش اتصال عرضی پیوند زده می شود. این موضوع باعث می شود که رسوب بر روی غشاء کاهش یابد. در تحقیقی دیگر جهت اصلاح سطح به روش پوشش دهی فیزیکی، لویی ۱۲ و همکاران غشاء تجاری پلی آمیدی RO را با ترکیب به نام PEBAX 1657 که ترکیبی بسیار آبدوست و متشکل از نایلون-۶ و پلی اتیلن گلیکول بود، پوشش دهی کردند [۵۵]. این پوشش به طور مشخصی میزان زبری سطح را کاهش داد و پس از تست کردن بعد از ۱۰۶ روز با رسوب حاوی امولسیون آب/روغن/سورفکتانت دریافتند که سرعت کاهش فلاکس برای غشاء پوشش دهی شده، کمتر شده است.

موادی که برای پوشش دهی سطحی جهت بهبود خواص ضد رسوب غشاء استفاده می شود معمولاً پلیمرهای آبدوست با گروه های هیدروکسیل، کربوکسیل و یا اتیلن اکساید هستند. برای مثال در برخی موارد از موادی مثل پلی وینیل

^۱ Belfer

^۲ Potassium persulfate

^۳ Potassium metabisulfite

^۴ Acrylic acid

^۵ Methacrylic acid

^۶ Polyethylene glycol methacrylate

^۷ Sulfopropyl methacrylate

^۸ Surface adsorption

^۹ Charged polyelectrolyte

^{۱۰} Polyethyleneimine

^{۱۱} Surface coating

^{۱۲} Louie

الکل (PVA) برای پوشش غشاء RO تجاری استفاده شده تا آبدوستی را بهبود بخشد و همچنین بار و زبری سطح را کاهش داده که منجر به افزایش خواص ضد رسوبی غشاء گردیده است [۵۴].

۸-۵-۲- روش های شیمیایی اصلاح سطح

روش آبدوست کردن

از آنجایی که بیشتر رسوبات خاصیت آبگریز دارند، روش آبدوست کردن ۱ سطح غشاء یکی از روش های بهبود در جهت خواص ضد رسوبی غشاء به حساب می آید. کولکارنی^۲ و همکاران از عوامل آبدوست شامل اسیدهای هیدروفلوریک، هیدروکلریک سولفوریک، فسفریک و نیتریک برای بهبود سطح غشاهای کامپوزیت فیلم نازک اسمز معکوس (TFC RO) استفاده نمودند [۵۶]. این بهبود سطح از طریق مکان های قابل حل ۳ در طول زنجیر پلی آمیدی صورت گرفته و انجام واکنش موجب هیدرولیز جزئی و تشکیل گروه های آبدوست -NH₂ و -COOH می گردد. این روش استفاده از اسید ساده و براحتی قابل اجرا است، البته غلظت اسید و زمان در معرض بودن با اسید در بهینه سازی سطح غشاء در جهت افزایش خواص ضد رسوب موثر است.

پیوند رادیکالی

پیوند رادیکالی^۴ یکی از راه های موثر در بهبود پلیمرها است. در این روش رادیکال های آزاد از آغازگر تولید شده و برای واکنش با منومر در جهت بهبود سطح استفاده می شود. هیدروژن موجود در اتصال آمیدی در زنجیر پلی آمید یکی از مکان ها برای پیوند زنی است. در برخی تحقیقات از منومرهای وینیلی بر روی غشاء پلی آمید اسمز معکوس استفاده شده است. از پتاسیم پرسولفات و پتاسیم متابی سولفیت به عنوان رادیکال آزاد در واکنش استفاده می شود [۵۴].

اتصال شیمیایی

سطح غشاء های RO پلی آمیدی معمول دارای گروه های آمینی و کربوکسیلیک اسید آزاد در انتهای زنجیر پلیمر هستند. این گروه های به نسبت فعال امکان تغییر سطحی از طریق اتصال شیمیایی^۵ ایجاد می کنند. واکنش ۶ غشاهای RO پلی آمیدی تجاری را بر پایه واکنش گروه های آمینی با گروه های انتهایی اپوکسی از پلی اتیلن گلیکول دی- گلیسیدیل اتر ۷ (PEGDE) تهیه کرد [۵۷]. بعد از این بهبود خواص سطحی مثل بار سطحی، آبدوستی و زبری غشاء تغییر چندانی نشان نداد، اما نتایج این گروه بهبود مقاومت رسوبی با سورفکتانت های باردار نشان دادند. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از PEGDE با جرم ملکولی بالاتر، تأثیر بیشتر در بهبود مقاومت رسوبی غشاء

^۱ Hydrophilization treatment

^۲ Kulkarni

^۳ Solvatable site

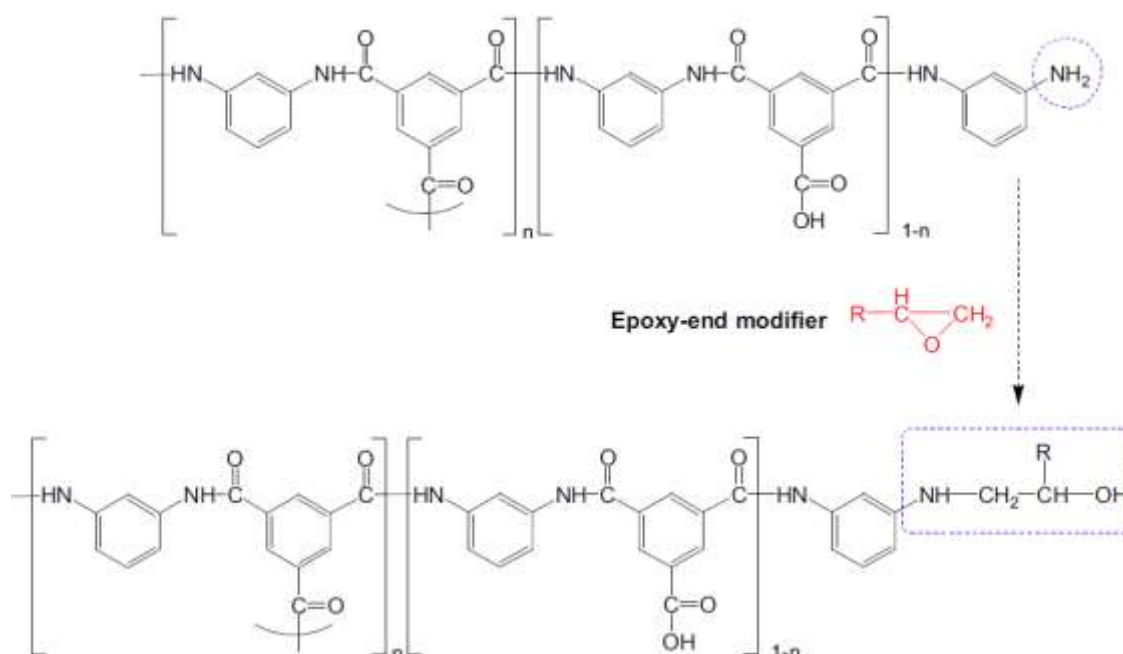
^۴ Radical grafting

^۵ Chemical coupling

^۶ Wagner

^۷ Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether

دارد. در شکل ۶-۸ طرحواره از اصلاح سطحی غشاء RO پلی آمیدی بر اساس واکنش شیمیایی گروه‌های آمین اولیه با گروه اپوکسی نشان داده شده است.

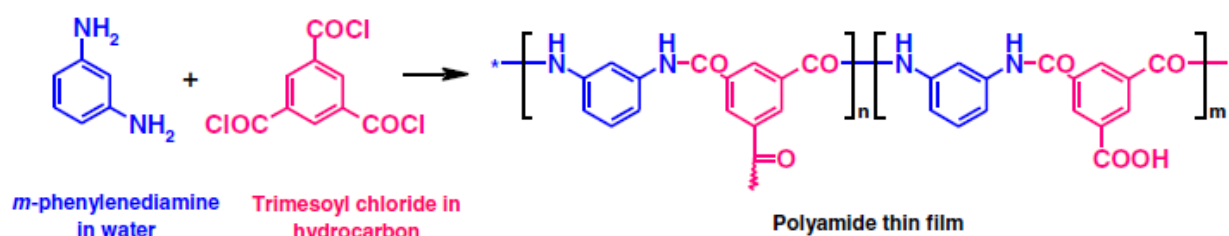


شکل ۶-۸- اصلاح سطحی غشاء RO پلی آمیدی از طریق واکنش شیمیایی بین گروه‌های آمینی و بهبود دهنده‌های دارای گروه انتهایی اپوکسی [۵۷].

با وجود تحقیقات گسترده در جهت بهبود خواص ضد رسوبی غشاءهای RO، هنوز چالش‌های زیادی برای این موارد وجود دارد. بسیاری از روش‌های گزارش شده محدود به گزارشات علمی بوده و به دلیل هزینه بالا، روش تهیه پیچیده و مشکلات در افزایش مقیاس ۱ تنها تعداد محدودی از روش‌های اشاره شده به مرحله تجاری سازی وارد شده است. از طرفی اجرای آزمایشات در عملیات‌های بهره برداری طولانی کمتر در گزارشات آمده است. پایداری بهبود دهنده‌ها در کاربردهای عملیاتی و واقعی مورد بحث و چالش است. در عمل بهبود خواص ضد رسوب از طریق جذب سطحی یا پوشش سطح می‌تواند در زمان‌های عملیاتی طولانی خراب شود. در مجموع، اتصال شیمیایی بین بهبود دهنده و غشاء از نظر عملکردی و کاربردهای تجاری بر روش‌های فیزیکی ارجح است. از طرفی استفاده از روش‌های شیمیایی موجب افزایش هزینه تولید و مشکلات محیط زیستی می‌گردد که به عنوان چالش این روش مطرح است. در نهایت تحقیقات گسترده‌ای در خصوص پایداری بهبوددهنده‌های غشاء در برابر عملیات شستشو گزارش نشده است. در عمل، شستشوی غشاء RO از عملیات‌های ناگزیر در صنعت است و وجود محیط‌های اسیدی، بازی و دیگر تمیزکننده‌ها می‌تواند موجب خرابی بهبود دهنده گردد. در کنار این موارد عوامل دیگری از جمله طراحی ماژول، پیش تصفیه مناسب و تمیزکاری موثر در بحث رسوب گذاری غشاء RO موثر خواهد بود [۵۴].

۸-۶- منومرهای جدید برای واکنش IP

تولید فیلم نازک غشاء RO می‌تواند از طریق واکنش تراکمی درجا ۱ بین یک آمید چند عاملی ۲ و اسید کلرید چند عاملی ۳ انجام می‌شود. آمیدهای چند عاملی می‌تواند شامل دی‌آمین‌های آروماتیک و آلیفاتیک ۴، پلی-آمینوآستایرن ۵، پلی آمینوآستایرن کو وینیل الکل ۶، ام‌فنیلن‌دی‌آمین-۵-سولفونیک اسید ۷ باشند. اسید کلریدهای چند عاملی می‌توانند شامل تری میسول کلراید (TMC)، ایزوفتالول کلراید ۸، ترفتالول کلراید ۹، منومر ایزوسیانات ایزوفتالول کلراید ۱۰ و بی‌فنیل‌تتراآسیل کلراید ۱۱ باشند. در میان این منومرهای مختلف، غشاء RO فیلم نازک که از واکنش IP بین ام‌فنیلن‌دی‌آمین ۱۲ (MPD) و TMC ساخته شده، تا کنون موفق‌ترین غشاء ساخته شده در صنعت می‌باشد [۵۸].



شکل ۸-۷- واکنش تهیه فیلم نازک پلی‌آمید از منومرهای MPD و TMC از طریق واکنش IP [۲۹].

در میان منومرهای فعال جهت ساخت لایه پلی‌آمیدی در غشاء RO، منومرهای ام-فنیلن‌دی‌آمین ۱۳ (MPD) و منومر اسید کلرید مثل تری میسول کلراید (TMC) از معروف‌ترین آنها هستند که در شکل ۸-۷ ساختار شیمیایی

۱ *In-situ polycondensation*

۲ *Polyfunction amides*

۳ *Polyfunction acid chlorides*

۴ *Aliphatic or aromatic diamine*

۵ *Poly(aminostyrene)*

۶ *Poly(m-aminostyreneco-vinyl alcohol)*

۷ *m-phenylenediamine-5-sulfonic acid*

۸ *Isophthaloyl chloride*

۹ *Terephthaloyl chloride*

۱۰ *Monomer-5-isocyanato-isophthaloyl chloride*

۱۱ *3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride*

۱۲ *m-phenylenediamine*

۱۳ *m-phenylenediamine*

آنها نشان داده شده است. سایر منومرهای موجود برای ساخت غشاء TFC PA شامل فنیلن دی آمین ۱، پیرازین، تری اتیلن تترامین ۲، دی آمینوپیرازین ۳، آمینواتیل پیرازین ۴ و اتیلن ایمین ۵ می باشد [۲۹]. در تحقیقات دهه گذشته، منومرهای جدیدتری برای ساخت غشاءهای TFC از طریق روش IP پیشنهاد شده است. این منومرها دارای گروههای قطبی یا عامل دار بیشتری هستند که در نتیجه منجر به تولید سطح نرم تر با خاصیت آبدوستی بیشتر می گردند که برای بهبود خواص ضد رسوب غشاء مفید است. برای مثال لی ۶ و همکاران دو منومر جدید سه و چهار عاملی کلرید اسید بای فنیل ۷ سنتز کردند که شامل بای فنیل تری آسیل کلراید ۸ و بای فنیل تتر آسیل کلراید ۹ بود. از این منومرهای به همراه منومر MPD برای ساخت غشاء TFC اسمز معکوس استفاده شد [۵۹].

اگرچه مهمترین منومرهای تولید لایه پلی آمیدی در غشاء RO شامل MPD و TMC است، اما محققان در دهه های اخیر به دنبال منومرهای جدید در جهت بهبود عملکرد غشاء RO بوده اند. در تحقیقات سعی شد تا از منومرهای دارای گروههای عاملی یا قطبی بیشتر استفاده شود تا سطح غشاء RO نرم تر یا آبدوست تر گردد که در نهایت به خاصیت ضد رسوبی غشاء کمک می کند. برای مثال لی و همکاران دو منومر جدید شامل بای فنیل تری- آسیل کلراید (BTRC) و بای فنیل تتر آسیل کلراید ۱۰ (BTEC) برای واکنش با منومر MPD در جهت تولید لایه پلی آمیدی غشاء RO استفاده نمودند [۵۹].

عملکرد غشاء وابسته به ساختار فیلم (مثل ابعاد تخلخل، ضخامت، زبری و آبدوستی) و خواص شیمیایی (مثل اتصال عرضی، گروههای عاملی و باندهای شیمیایی) وابسته می باشد. در کنار این موضوعات، انتخاب نوع منومر در تولید غشاء کامپوزیتی و عملکرد غشائی بسیار مهم است. جدول ۸-۱ ساختار شیمیایی منومرهای پر کاربرد در تولید فیلم نازک به همراه جرم ملکولی آنها آورده شده است. منومرهای فعالی که معمولاً در تهیه غشاء فیلم نازک استفاده می شوند دی آمین های آروماتیک/آلیفاتیک مثل پیرازین، ام-فنیلن دی آمین (MPD) و پی-فنیلن دی آمین (PPD) می باشند و همچنین منومرهای اسید کلریک ۱۱ مثل تری میسول کلرید (TMC)، ایزوفتالویل کلراید ۱۲ (IPC)، و ۵-ایزوسیاناتو ایزوفتالویل کلراید ۱۳ (ICIC) می باشد [۲۰].

^۱ *p-phenylenediamine*

^۲ *Triethylenetetramine*

^۳ *N-N'-diaminopiperazine*

^۴ *N-(2-aminoethyl)-piperazine*

^۵ *Ethyleneimine*

^۶ *Li*

^۷ *Biphenyl chloride acid*

^۸ *3,4',5-biphenyl triacyl chloride*

^۹ *3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride*

^{۱۰} *3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride*

^{۱۱} *Acid chloride*

^{۱۲} *Isophthaloyl chloride*

^{۱۳} *5-isocyanato- isophthaloyl chloride*

جدول ۸-۱- منومرهای پرکاربرد در تولید غشاء کامپوزیتی فیلم نازک [۲۰]

Amine monomer (abbreviation)	Chemical structure	Molecular weight	Acyl chloride monomer (abbreviation)	Chemical structure	Molecular weight
Piperazine (PIF)		86.14	Trimesoyl chloride (TMC)		265.48
m-Phenylenediamine (MPD)		108.10	Isophthaloyl chloride (IPC)		203.02
p-Phenylenediamine (PPD)		108.10	5-isocyanato-isophthaloyl chloride (IIC)		244.04
Sulfonated cardo poly(arylene ether sulfone) (SPES-NH ₂)		774.71	mm-Biphenyl tetraacyl chloride (mm-BTEC)		404.03
3,5-diamino-N-(4-aminophenyl) benzamide (DABA)		242.27	om-Biphenyl tetraacyl chloride (om-BTEC)		404.03
Triethanolamine (TEOA)		149.19	op-Biphenyl tetraacyl chloride (op-BTEC)		404.03
Methyl-diethanolamine (MDEOA)		119.16	Cyclohexane-1,3,5-tricarboonyl chloride (HTC)		271.53
1,3-cyclohexanebis (methylamine) (CHMA)		142.24	5-chloroformyloxy-isophthaloyl chloride (CFC)		281.48
m-phenylenediamine-4-methyl (MMPD)		122.17			
Hexafluoroalcohol-m-Phenylenediamine (HFA-MPD)		530.31			

فصل نهم: جمع آوری اطلاعات داخل کشور در خصوص فرآیند اسمز

معکوس

برای این بخش از پروژه سعی شد مطالعات میدانی و جمع آوری اطلاعات از صنایع نیروگاهی و صنعت برق کشور انجام گیرد. از این رو در ابتدا نام نیروگاه های کشور از منابع مختلف استخراج و دسته بندی گردید. سپس از درگاه های نیروگاه و منابع مختلف شماره تماس های نیروگاه ها بدست آمد. در ادامه برای جمع آوری اطلاعات فرآیندی اسمز معکوس از نیروگاه های داخل کشور، پرسشنامه اولیه ای با همکاری همکاران صاحب نظر در این زمینه تهیه شد و به نیروگاه ها ارسال گردید. در تهیه پرسش نامه علاوه بر درخواست اطلاعات ظرفیت تولید برق نیروگاه، بحث آب ورودی به نیروگاه، میزان آب جبرانی، ظرفیت تصفیه خانه نیروگاه در نظر گرفته شده است. همچنین اطلاعات اولیه در خصوص فرآیند اسمز معکوس نیز از نیروگاه ها درخواست گردیده است. این پرسشنامه به حدود ۴۰ نیروگاه ارسال شد و در ادامه پیگیری های زیادی از نیروگاه ها برای جوابدهی و دریافت اطلاعات انجام شد. با وجود پیگیری های فراوان، ۲۲ نیروگاه به پرسشنامه پاسخ دادند که این موارد در این فصل جمع آوری شده است.

با توجه به مطالعات صورت گرفته در خصوص فرآیند اسمز معکوس، و پس از نظر خواهی از همکاران مجرب در زمینه تصفیه آب و وضعیت صنعت برق و نیروگاهی کشور، موارد مورد نیاز در پرسشنامه لحاظ گردید که به قرار زیر است:

- ۱- ظرفیت اسمی و عملی تولید برق نیروگاه از واحدهای بخاری یا سیکل ترکیبی (واحدهای موجود و طرح های توسعه).
 - ۲- میزان آب ورودی به نیروگاه (روزانه یا سالیانه).
 - ۳- دبی آب در گردش در سیکل تولید برق.
 - ۴- دبی آب جبرانی (Make-up) سیکل تولید برق.
 - ۵- ظرفیت تولید تصفیه خانه نیروگاه.
 - ۶- میزان تقریبی سایر مصارف آب تصفیه شده (مانند آشامیدنی) در نیروگاه (به جز سیکل تولید برق).
 - ۷- آیا از سامانه اسمز معکوس در تأمین آب مصرفی در نیروگاه استفاده می شود؟ در صورتی که پاسخ مثبت است ظرفیت تولید آب، میزان غشاء استفاده شده (کیلوگرم) و عمر متوسط کارکرد غشاء در سامانه اسمز معکوس را اعلام فرمایند.
 - ۸- فناوری سامانه تصفیه آب نیروگاه چیست (رزین تبادل یونی، غشائی و ...)? آیا امکان جایگزینی آن با فرایند اسمز معکوس وجود داشته و در این زمینه مطالعه ای صورت گرفته است؟
 - ۹- آیا تا کنون نیاز به استفاده یا توسعه سامانه اسمز معکوس در نیروگاه احساس شده است؟
 - ۱۰- نقطه نظرات و پیشنهادات تکمیلی در زمینه جوانب مختلف کاربرد سامانه های اسمز معکوس در فرآیندهای نیروگاهی را اعلام فرمایند.
- پرسشنامه با سوالات فوق به نیروگاه ها ارسال گردید. مطالب دریافتی از نیروگاه ها در برخی موارد شامل پاسخ تمامی سوالات بود و در برخی موارد جواب های مختصر از جانب نیروگاه ها دریافت شد. پاسخ های دریافتی از نیروگاه های مختلف در ادامه آمده است.
- در جدول ۹-۱ اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی جهرم جمع آوری شده است. با توجه به شماره های سوالات مطرح شده، پاسخ های متناظر آورده شده است. واحدهای گازی نیروگاه جهرم در سال ۱۳۸۶ به شبکه

برق سراسری متصل شد و بعد از آن تا سال ۱۳۸۷ و به مدت کمتر از ۱۴ ماه ۵ واحد گازی دیگر نیز در مدار تولید قرار گرفتند.

جدول ۹-۱- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی جهرم

سوال	پاسخ
۱	نیروگاه سیکل ترکیبی جهرم با ظرفیت اسمی ۱۴۴۰ مگاوات ساعت است که شامل ۶ واحد گازی ۷۹۴.۲ هر یک به ظرفیت ۱۵۹ مگاوات (در سال ۱۳۹۰ واحد گازی <i>GII</i> ارتقا داده شد و به میزان ۱۰/۵ مگاوات به ظرفیت اسمی نیروگاه اضافه گردید)، که در حال حاضر در حال بهره برداری بوده و سه واحد بخار هر یک به ظرفیت ۱۶۰ مگاوات که واحد اول بخار در فروردین ۹۷ و واحد دوم بخار در اردیبهشت ۹۸ به شبکه سراسری برق کشور متصل و در حال بهره برداری است. همچنین با توجه به برنامه زمان بندی و پیشرفت فعالیت های واحد ۳ بخار، پیش بینی می شود واحد سوم بخار نیز در بهار ۱۴۰۰ مورد بهره برداری و تولید تجاری برق قرار گیرد. ظرفیت عملی نیروگاه در حال حاضر به طور میانگین ۹۹۶ مگاوات می باشد.
۲	آب خام ورودی به نیروگاه از دو حلقه چاه تأمین می شود و مصرف آب نیروگاه به طور میانگین روزانه ۹۱۹ متر مکعب و سالیانه حدود ۳۵۰۰۰۰ متر مکعب می باشد.
۳	دبی آب در گردش سیکل تولید برق برای هر بلوک واحد بخار ۵۵۰ مترمکعب در ساعت است.
۴	دبی آب جبرانی برای هر بلوک واحد بخار در زمان بهره برداری بستگی به شرایط شیمیایی آب بویلر داشته و به صورت نرمال در زمان بهره برداری ۱ درصد آب در گردش (۵/۵ مترمکعب در ساعت) و در زمان راه اندازی ۲/۵ درصد آب در گردش (۱۳/۷۵ مترمکعب در ساعت) می باشد.
۵	ظرفیت تولید آب دمین تصفیه خانه نیروگاه جهرم ۱۲۰ مترمکعب در ساعت می باشد.
۶	میزان مصرف میانگین سالانه آب شرب حدود ۵۰۰۰ مترمکعب و آب کشاورزی حدود ۲۵۰۰۰ مترمکعب می باشد.
۷	تصفیه خانه نیروگاه جهرم دارای دو سیستم اسمز معکوس <i>RO#1</i> و <i>RO#2</i> به همراه ۳ ترین <i>EDI</i> می باشد که هر سیستم اسمز معکوس دارای ۳ ترین بوده و در حالت نرمال ۲ ترین آن در مدار است (از هر کدام ۱ ترین راه اندازی نشده است). ظرفیت تولید آب هر ترین <i>RO#1</i> میزان ۶۷ مترمکعب در ساعت و ظرفیت تولید آب هر ترین <i>RO#2</i> میزان ۶۳ مترمکعب در ساعت و ظرفیت تولید آب هر ترین <i>EDI</i> میزان ۶۰ مترمکعب در ساعت می باشد. عمر مفید ممبران ها بین ۳ تا ۵ سال متناسب با کیفیت آب ورودی و شرایط بهره برداری از سیستم متغیر است که در حال حاضر ممبران های موجود در تصفیه خانه نیروگاه جهرم حدود ۳ سال کارکرد دارند.
۸	در تصفیه خانه بخار نیروگاه جهرم، در مرحله پیش تصفیه، ابتدا آب خام از فیلترهای شنی سپس از کارتریج فیلتر و در نهایت از سیستم اسمز معکوس مرحله اول عبور می کند. سیستم اسمز معکوس در این مرحله شامل ۳ ترین که هر ترین نیز شامل ۲ استیج که استیج اول شامل ۸ وسل و استیج دوم شامل ۴ وسل و هر وسل

<p>نیز شامل ۶ عدد ممبران مدل <i>Nitto-CPA5LD</i> می‌باشد. در مرحله بعد که تولید آب دمین است، آب پیش تصفیه شده، از کارتیج فیلتر، سیستم اسمز معکوس مرحله دوم و سیستم <i>EDI</i> عبور می‌کند. سیستم اسمز معکوس در مرحله تولید آب دمین نیز شامل ۳ ترین که هر ترین نیز شامل ۲ استیج که استیج اول شامل ۷ وسل و استیج دوم شامل ۲ وسل است. تعداد ممبران های هر وسل و مدل آن مشابه سیستم پیش تصفیه است.</p>	
<p>در فرآیند اسمز معکوس مرحله پیش تصفیه میزان ریکاوری آب ۷۵ درصد است در نتیجه ۲۵ درصد آب ورودی به عنوان ریجکت خارج می‌شود. پیشنهاد فنی در خصوص نصب و راه اندازی سیستم اسمز معکوس ثانویه جهت استفاده مجدد از ریجکت سیستم اسمز معکوس مرحله پیش تصفیه در حال بررسی می‌باشد.</p>	۹
<p>یکی از مشکلات سیستم های اسمز معکوس تشکیل رسوب در فیلترهای آن می‌باشد که باعث کاهش دبی تولیدی و افزایش هدایت الکتریکی آب می‌شود که می‌تواند به علت بهره برداری نادرست از سیستم، تزریق نامناسب مواد شیمیایی و یا تغییر در کیفیت آب خام ورودی به سیستم باشد. انجام بازدیدهای دوره ای و شست و شوی شیمیایی فیلترها (<i>CIP</i>) در بازه زمانی مشخص (۶ ماهه یا سالیانه) از جمله اقدامات انجام گرفته در نیروگاه‌ها می‌باشد.</p>	۱۰

همانطور که از جدول ۹-۱ مشاهده می‌شود، در تصفیه خانه نیروگاه چهارم از ترکیب روش های اسمز معکوس و الکترودیونیزاسیون ۱ (*EDI*) استفاده شده است تا آب با کیفیتی تولید گردد. همچنین از دو مرحله اسمز معکوس در تصفیه خانه استفاده شده است. در ادامه و در جدول ۲ اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی قم آورده شده است. نیروگاه قم به عنوان دومین نیروگاه سیکل ترکیبی کشور محسوب می‌شود. واحدهای گازی نیروگاه قم در سال ۱۳۷۲ و واحدهای بخاری در سال ۱۳۷۶ به بهره‌برداری رسیدند.

جدول ۹-۲- اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی قم

سوال	پاسخ
<p>۱ ظرفیت اسمی نیروگاه ۷۱۴ مگاوات ساعت و ظرفیت عملی ۶۲۰ مگاوات ساعت می‌باشد. واحدهای تولید این نیروگاه مشتمل بر ۴ توربین گازی ۱۲۸/۵ مگاواتی و ۲ توربین بخاری ۱۰۰ مگاواتی می‌باشد. در حال حاضر هیچ گونه طرح توسعه ای در دستور کار شرکت مالک نیروگاه قرار ندارد.</p>	
<p>۲ میزان مصرف آب خام روزانه مورد نیاز بویلرها ۳۰۰ متر مکعب و آب مورد نیاز روزانه سیستم فاگ واحدهای گازی و فاگر واحدهای بخار ۵۵۰ مترمکعب که جمعا حدود ۸۵۰ مترمکعب در روزهای گرم سال میزان مصرف آب خام ورودی می‌باشد. همچنین میزان مصرف روزانه آب دمین مورد نیاز بویلرها ۲۴۰ مترمکعب و مورد نیاز روزانه سیستم های فاگ واحدهای گازی و فاگر واحدهای بخار ۴۶۰ مترمکعب است که جمعا حدود ۷۰۰ مترمکعب در روزهای گرم سال مصرف آب دمین نیروگاه است.</p>	

۳	میزان آب در گردش در سیکل تولید برق در حدود ۲۰۰ مترمکعب بر ساعت به ازای هر بویلر و مجموعاً ۸۰۰ مترمکعب بر ساعت برای ۴ بویلر می‌باشد.
۴	دبی آب جبرانی سیکل تولید برق به صورت نرمال حدود ۲-۳ مترمکعب در ساعت به ازای هر بویلر و جمعا در حدود ۹-۱۰ متر مکعب در هر ساعت است.
۵	ظرفیت تصفیه خانه برای آب شیرین (<i>permeate</i>) ۶۰ مترمکعب در ساعت است که مشتمل بر ۵ ترین <i>RO</i> هر یک به ظرفیت ۱۲ مترمکعب در ساعت است. ظرفیت تولید آب دمین تصفیه خانه برابر ۳۸ مترمکعب در ساعت که مشتمل بر ۲ مسیر تبادل کننده رزینی است.
۶	به غیر از آب دمین مصرفی بویلرها، سیستم فاگ واحدهای گازی و آب شیرین مورد استفاده در سیستم فاگر واحدهای بخاری، تنها آب آشامیدنی مصرفی پرسنل و آب مصرفی آشپزخانه نیروگاه از نوع تصفیه شده بوده و میزان مصرف آن در حدود $5 m^3/day$ می‌باشد.
۷	به منظور تامین آب شرب بهداشتی مصرفی کارکنان، مصارف آبدارخانه و آشپزخانه، آب شیرین مورد استفاده در سیستم فاگر واحدهای بخاری و آب دمین در سیستم فاگ واحدهای گازی و تأمین آب مصرفی بویلرها در این نیروگاه از سیستم اسمز معکوس استفاده شده است. آب سرویس (مصارف عمومی) و آب مورد نیاز در سیستم آبیاری فضای سبز نیروگاه، تصفیه نمی‌شوند و صرفاً کلرزی شده و فیلتر می‌گردند. ظرفیت تولید آب شیرین سیستم اسمز معکوس نیروگاه در حدود $1440 m^3/day$ بوده و این واحد مشتمل بر ۵ ترین ۱۸ المانه ۸ اینچی (جمعا ۹۰ المان ۸ اینچی) می‌باشد. عمر متوسط کارکرد غشاهای در حدود ۵-۶ سال می‌باشد.
۸	تصفیه خانه آب نیروگاه قم مجهز به واحد کلاریفایر (جهت سختی زدایی از آب و زلال سازی اولیه)، فیلترهای شنی ثقلی، فیلترهای کارتریجی یک و نیم میکرون، واحد اسمز معکوس (غشاء <i>RO</i>) و رزین های تبادل یونی کاتیونی، آنیونی و میکسبد نوع قوی می‌باشد.
۹	تصفیه خانه نیروگاه قم از ابتدای راه اندازی مجهز به سیستم اسمز معکوس بوده است. لیکن مطالعاتی در خصوص نصب سیستم اسمز معکوس دوم (جهت دوبار شیرین نمودن آب شیرین خروجی از واحد <i>RO</i> اول و حذف بیش از ۹۸٪ املاح از آب) و جایگزین نمودن سیستم یون زدای رزینی با سیستم <i>EDI</i> صورت پذیرفته که در صورت تأمین هزینه های مربوطه می‌توان آن را اجرایی نمود.
۱۰	سیستم اسمز معکوس سیستم بسیار خوب و پرکاربردی در تصفیه آب بوده و استفاده از آن در بسیاری از نقاط کشور در صنایع مختلف، اجتناب ناپذیر می‌باشد. بالطبع دستیابی به تکنولوژی تولید ممبران های ارزشمند و گران قیمت این سیستم برای کشور بسیار حیاتی و به صرفه بوده و صنایع نیروگاهی از آن استقبال خواهند نمود.

در ادامه و در جدول ۹-۳ اطلاعات دریافتی از نیروگاه رامین اهواز آورده شده است. این نیروگاه از نوع بخاری بوده و یکی از نیروگاه های قدیمی کشور از این حیث محسوب می شود.

جدول ۹-۳- اطلاعات دریافتی از نیروگاه رامین اهواز

سوال	پاسخ
۱	نیروگاه رامین متشکل از ۶ واحد است. ظرفیت اسمی تولید واحدهای ۱ الی ۳ هر یک ۳۰۵ مگاوات، واحد ۴ برابر ۳۱۰ مگاوات و واحدهای ۵ و ۶ هر کدام ۳۱۵ مگاوات می باشد. ظرفیت عملی تولید هر یک از واحدهای ۱ الی ۴ در ماه های گرم ۲۷۰ و در ماه های سرد ۲۸۵ مگاوات و ظرفیت عملی تولید هر یک از واحدهای ۵ و ۶ در ماه های گرم ۲۸۰ و در ماه های سرد ۲۹۵ مگاوات می باشد. در طرح بازتوانی ظرفیت هر واحد نیروگاه ۳۲۳ مگاوات دیده شده است.
۲	حداکثر میزان آب ورودی به نیروگاه روزانه ۱۳۵۰۰۰ مترمکعب می باشد.
۳	دبی آب تغذیه بویلر در سیکل تولید برق به ازای هر واحد حدود ۸۵۰ متر مکعب بر ساعت است.
۴	دبی آب مقطر جبرانی در سیکل تولید برق به ازای هر واحد حدود ۴۰-۱۵ مترمکعب بر ساعت است.
۵	ظرفیت تولید آب نرم در تصفیه خانه های شیمیایی در حدود ۳۰۰ مترمکعب بر ساعت است. ظرفیت تولید آب مقطر در واحدهای بویلر کمکی و اواپراتورهای آب مقطر ساز در حدود ۱۱۰ متر مکعب بر ساعت است. این تجهیزات از آب نرم خروجی تصفیه خانه شیمیایی تغذیه می شوند.
۶	میزان تقریبی سایر مصارف نظیر آب آشامیدنی و آب شستشو و آبیاری فضای سبز به ترتیب حدود ۶۰ و ۵۰ و ۵۰ مترمکعب بر ساعت می باشد.
۷	نیروگاه رامین فاقد سیستم <i>RO</i> می باشد.
۸	تولید آب مقطر در نیروگاه رامین شامل مراحل زیر است: تولید آب نرم در تصفیه خانه شیمیایی با استفاده از رزین کاتیونی قوی فرم سدیمی تولید بخار در بویلرهای کمکی تولید دیستیلات در اواپراتورهای آب مقطر ساز به روش <i>MED</i> تصفیه رزینی دیستیلات ابتدا در فیلتر رزینی کاتیونی قوی فرم هیدروژنی و سپس فیلتر میکسبند شامل رزین کاتیونی فرم هیدروژنی و رزین آنیونی قوی فرم <i>OH</i>
۹	در اسل های اخیر با توجه به افت کیفیت و افزایش <i>TDS</i> آب رودخانه کارون، افزایش خوردگی و رسوب گذاری در بویلرهای کمکی و همچنین افزایش خوردگی و افت کیفیت دیستیلات در اواپراتورهای آب مقطر ساز و

<p>اوپراتورهای واحد مشاهده گردیده و در همین راستا پروژه تحقیقاتی تحت عنوان تعیین رژیم شیمیایی مناسب برای بویلرهای کمکی و اوپراتورها به تصویب رسیده و توسط پژوهشگاه نیرو در حال اجرا می‌باشد.</p> <p>از دیگر مشکلات پیش آمده در اثر افت کیفیت آب رودخانه کارون، افزایش خوردگی و رسوب گذاری در برج های خنک کن و کندانسورهای نیروگاه و به تبع آن کیفیت کندانسات در اثر سوراخ شدن لوله‌های کندانسور و همچنین افت خلأ کندانسور و بار واحدها می‌باشد.</p> <p>با توجه به مشکلات فوق، نیروگاه به شرکت مادر تخصصی تولید نیروی برق حرارتی پیشنهاد نموده که در طرح بازتوانی واحدهای نیروگاه، نصب سیستم RO جهت شیرین سازی آب جبرانی سیکل خنک کن نیروگاه و همچنین تعبیه سیستم های RO+تصفیه رزینی جهت تولید آب مقطر الزامیست.</p>	
<p>استفاده از سیستم های نوین تصفیه آب و بویژه سیستم RO می‌تواند موجب کاهش مصرف آب و مواد شیمیایی شده و مشکلات فرآیندی ناشی از خوردگی و رسوب گذاری را نیز در نیروگاه کاهش دهد.</p>	<p>۱۰</p>

همان طور که در جدول ۹-۳ مشاهده گردید، مشکلات ناشی از کیفیت آب در نیروگاه رامین موجب شده که این نیروگاه برای تصفیه آب به سمت فناوری های نوین از جمله اسمز معکوس حرکت کنند. در ادامه و در جدول ۹-۴ اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی رودشور آورده شده است.

جدول ۹-۴- اطلاعات دریافتی از نیروگاه نیروگاه سیکل ترکیبی رودشور

سوال	پاسخ
	بخش گاز
۱	<p>بخش بخار در حال احداث</p> <p>ظرفیت اسمی: ۳۴۵ مگاوات</p> <p>ظرفیت عملی سالیانه: ۳۲۴ مگاوات</p>
۲	<p>ظرفیت اسمی: ۷۹۰ مگاوات</p> <p>ظرفیت عملی سالیانه: ۶۳۷ مگاوات</p>
۳	<p>میزان آب ورودی در سال: ۸۰۰۰۰ مترمکعب</p> <p>میزان آب ورودی در سال: ۳۴۸۰۰۰ مترمکعب</p>
۴	<p>دبی آب در گردش سیکل: ۵۵ مترمکعب بر ساعت</p> <p>دبی آب در گردش سیکل: ۹۲۵ مترمکعب بر ساعت</p>
۵	<p>دبی آب جبرانی: ناچیز</p> <p>دبی آب جبرانی: حداکثر ۲۱ مترمکعب بر ساعت و به طور نرمال ۲/۷ مترمکعب بر ساعت</p>
۶	<p>ظرفیت تصفیه خانه: $20/6 m^3/h$</p> <p>ظرفیت تصفیه خانه: $22/5 m^3/h$</p>
	<p>میزان تقریبی سایر مصارف: $13000 m^3/year$</p> <p>میزان تقریبی سایر مصارف: $72000 m^3/year$</p>

سیستم اسمز معکوس با ظرفیت $35/5m^3/h$ شامل ۱۰۵۷ کیلوگرم با عمر مفید ۵ سال	سیستم اسمز معکوس با ظرفیت $20/6m^3/h$ شامل ۲۸۰ کیلوگرم با عمر مفید ۵ سال	۷
تصفیه خانه اصلی نیروگاه با استفاده از تکنولوژی اسمز معکوس و CEDI برای تولید آب مصرفی نیروگاه	تصفیه خانه اصلی نیروگاه با استفاده از تکنولوژی اسمز معکوس برای تولید آب مصرفی نیروگاه یک بخش تولید آب دمین با تکنولوژی رزین تبادل یونی با ظرفیت ۲۰۰ لیتر بر ساعت	۸

همان طور که از اطلاعات دریافتی از نیروگاه رودشور مشاهده می‌گردد، سامانه اسمز معکوس هم در بخش گازی و هم در بخش بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در جدول ۹-۵ اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی علی آباد کتول وابسته به شرکت بهره برداری سنا آمده است. بخش بخاری این نیروگاه همچنان در حال احداث بوده و هنوز راه اندازی نشده است.

جدول ۹-۵- اطلاعات دریافتی از نیروگاه نیروگاه سیکل ترکیبی علی آباد کتول

سوال	پاسخ
۱	ظرفیت اسمی تولید برق نیروگاه علی آباد ۱۰۱۴ مگاوات می‌باشد.
۲	حجم آب مصرفی نیروگاه در سال ۴۰۰۰۰ مترمکعب با در نظر گرفتن آب مورد نیاز فضای سبز نیروگاه
۳	سیکل ترکیبی نیروگاه علی آباد هنوز اجرا نشده است ولی حدود ۵ متر مکعب در ساعت آب در گردش سیکل بویلر کمکی جهت گرمایش مخازن سوخت نیروگاه وجود دارد.
۴	دبی آب جبرانی جهت سیکل صفر است چون سیکل ترکیبی هنوز راه اندازی نشده است.
۵	ظرفیت تولید آب در تصفیه خانه نیروگاه حدود ۱۰ الی ۱۵ مترمکعب در روز است. بسته به مصرف آب شرب و شستشوی کمپروسور و تجهیزات نیروگاهی متغیر است.
۶	مصرف آب آشامیدنی ۸ مترمکعب در روز می‌باشد.
۷	جهت آب شرب از سیستم اسمز معکوس استفاده می‌شود. ظرفیت تولید آب ۳ مترمکعب در ساعت و تعداد ممبرانها ۴ ممبران ۸ اینچی با طول عمر مفید ۵ تا ۷ سال.
۸	تکنولوژی سیستم تصفیه آب در نیروگاه علی آباد ابتدا عبور از رزین های کاتیونی و بعد استفاده از غشاهای اسمز معکوس است و در مواقع خاصی با ظرفیت کم از رزین های آنیونی نیز استفاده می‌شود. در طرح توسعه با عبور چندباره آب برگشت مجدد آن به سامانه اسمز معکوس به آب با کندانکتیویته زیر ۵ میکروزیمنس رسیدیم که جهت شستشوی کمپروسورهای واحدهای نیروگاه قابل استفاده است.
۹	بله، این کار در یک طرح مطالعاتی و به صورت پایلوت همان طور که در بند ۸ ذکر شد صورت گرفت و به نتیجه رسید و در حال بهره برداری می‌باشد.

۱۰	در سیستم‌های اسمز معکوس در صورتی که آب ورودی به آن دارای سختی کلسیم و منیزیم و سدیمی به نسبت پایینی باشد از آن می‌توان جهت تولید آب مقطر با سختی کمتر از $2ppm$ بهره جست که در شستشوی تجهیزات نیروگاهی کاربرد فراوان دارد و باعث کاهش چشمگیر هزینه های جاری نیروگاه جهت تهیه آب دمین می‌شود.
----	--

همان طور که در جدول ۹-۵ مشاهده شد در تصفیه خانه نیروگاه علی آباد از سامانه ترکیبی اسمز معکوس و رزین جهت تولید آب مقطر استفاده می‌شود. همچنین در طرح بازتوسعه نیروگاه بحث برگشت آب به سامانه اسمز معکوس و بازیابی آب جهت کاهش هزینه صورت گرفته و موجب کاهش هزینه های جاری نیروگاه علی آباد گشته است. در جدول ۹-۶ اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی گیلان جمع آوری شده است.

جدول ۹-۶- اطلاعات دریافتی از نیروگاه نیروگاه سیکل ترکیبی گیلان

سوال	پاسخ
۱	ظرفیت اسمی ۱۳۰۷ مگاوات و ظرفیت عملی متوسط ۱۱۹۰ مگاوات
۲	میزان آب خام ورودی نیروگاه ۸۰۰ مترمکعب در روز
۳	دبی آب در گردش در سیکل آب و بخار در هر بویلر بازیاب در بخش $HP=60kg/s$ و بخش $LP=13kg/s$ می‌باشد. با توجه به اینکه نیروگاه گیلان دارای ۶ بویلر بازیاب است کل دبی در گردش $438kg/s$ می‌باشد.
۴	مقدار دبی آب جبرانی سیکل آب و بخار متوسط برای مجموع سه واحد بخار ۴۵۰ مترمکعب در روز می‌باشد.
۵	ظرفیت تولید لحظه ای تصفیه خانه آب DM نیروگاه ۷۵ مترمکعب در ساعت است.
۶	میزان تقریبی سایر مصارف به جز آب DM حدود ۴۰۰۰۰ مترمکعب در سال ۱۳۹۸ بوده است.
۷	از سیستم اسمز معکوس در تولید آب آشامیدنی نیروگاه استفاده می‌گردد. ظرفیت این سیستم ۶/۵ مترمکعب در ساعت بوده که دبی بخش $permeat$ برابر ۴/۵ مترمکعب در ساعت و دبی بخش تغلیظ شده برابر ۲ متر مکعب در ساعت می‌باشد. آخرین تعویض ممبران های RO در تاریخ ۹۴/۱۱/۰۴ بوده و تاکنون در مرحله بهره برداری با کنداکتیویته کمتر از ۳۰ میکروزیمنس بر سانتیمتر است.
۸	سیستم تصفیه آب نیروگاه گیلان شامل مخازن فیلتر شنی، سختی گیر (رزین کاتیونی سدیمی)، سیستم اسمز معکوس، فیلتر کربن فعال و رزین های تبادل یونی آنیونی و کاتیونی می‌باشد. برای تولید آب DM با توجه به کیفیت بسیار مناسب آب خام ورودی از پیش تصفیه اسمز معکوس استفاده نشده و مطالعه ای نیز صورت نگرفته است.
۹	با توجه به تفکیک مصارف در نیروگاه و کفایت سیستم اسمز معکوس فعلی برای تولید آب آشامیدنی، نیاز به طرح های توسعه نبوده است.

۱۰	با توجه به تفاوت کیفیت تولیدی آب توسط رزین‌های تبادل یونی (با هدایت الکتریکی حدود ۰/۵ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) و سیستم اسمز معکوس (با هدایت الکتریکی حدود ۳۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر)، سیستم اسمز معکوس به تنهایی برای تولید آب با کیفیت برای بخش بخار مناسب نبوده و می‌توان در نقاطی که غلظت املاح آب ورودی بالا بوده به همراه سیستم‌های پیش تصفیه دیگر به عنوان مکمل سیستم پیش تصفیه برای تولید آب <i>DM</i> مورد استفاده قرار گیرد.
----	--

همان طور که از اطلاعات نیروگاه گیلان دریافت شد، تصفیه خانه از سامانه اسمز معکوس بهره می‌برد. در ادامه اطلاعات دریافتی از نیروگاه شهید بهشتی لوشان که یک نیروگاه بخاری است در جدول ۹-۷ جمع بندی شده است.

جدول ۹-۷- اطلاعات دریافتی از نیروگاه شهید بهشتی لوشان

سوال	پاسخ
۱	نیروگاه شهید بهشتی لوشان دارای دو واحد بخار هر کدام به ظرفیت نامی و عملی ۱۲۰ مگاوات و جمعا ۲۴۰ مگاوات می‌باشد.
۲	میزان آب ورودی به نیروگاه حدود ۱۹۰۰۰ مترمکعب در روز است.
۳	دبی آب در گردش در سیکل آب و بخار برای هر واحد بخار در بار حداکثر ۴۹۰ مترمکعب در ساعت و در مجموع ۹۸۰ متر مکعب در ساعت می‌باشد. دبی آب در گردش سیکل آب خنک کن ورودی به کندانسور در بار حداکثر برای هر واحد ۱۸۸۰۰ مترمکعب در ساعت و در مجموع ۳۷۶۰۰ مترمکعب در ساعت می‌باشد.
۴	دبی آب جبرانی سیکل تولید برق در بار حداکثر مجموعا ۱۰ مترمکعب در ساعت می‌باشد. دبی آب جبرانی سیکل آب خنک کن تزریقی برای دو واحد بخار در بار حداکثر مجموعا ۴۰۰ مترمکعب در ساعت می‌باشد.
۵	حداکثر ظرفیت تولید تصفیه خانه نیروگاه جهت تولید آب دمین جبرانی سیکل تولید برق ۳۰ مترمکعب در ساعت بوده و حداکثر ظرفیت تولید آب نرم ۱۱۰۰ مترمکعب در ساعت می‌باشد.
۶	میزان تقریبی مصرف آب آشامیدنی ۱۴ مترمکعب در ساعت می‌باشد.
۷	از سامانه اسمز معکوس در تأمین آب مصرفی نیروگاه استفاده نمی‌شود.
۸	فناوری تولید آب دمین نیروگاه بر اساس جذب املاح محلول در آب توسط رزین‌های تبادل یونی و پس از انجام یک مرحله پیش تصفیه به روش آهک زنی انجام می‌شود. در دوره‌ای، مطالعاتی در جهت جایگزینی سیستم فعلی با فرآیند اسمز معکوس صورت گرفته است اما با توجه به برآوردهای اقتصادی انجام شده و بدلیل هزینه اولیه بالای سیستم اسمز معکوس، اجرای پیشنهاد منتفی شده است.
۹	بدلیل کاهش ظرفیت تولید خطوط رزین، پیشنهاد استفاده از <i>RO</i> در محل قبل از ورود به زنجیره رزین‌های تبادل یونی مطرح شده است.

۱۰	<p>با توجه به توصیه سازنده نیروگاه در خصوص مشخصات آب دمین تولیدی، در صورت استفاده از سامانه اسمز معکوس، نیاز است جهت رسیدن به رسانایی الکتریکی به میزان پایین تر از ۰/۱ میکروزیمنس بر سانتی متر از سیستم اولترافیلتراسیون نیز استفاده گردد که در نتیجه هزینه اولیه آن بسیار بالا خواهد بود.</p> <p>با در نظر گرفتن طول عمر ممبران های مورد استفاده در این سامانه، پس از مدتی می بایست نسبت به تعویض آنها اقدام گردد و در نتیجه هزینه های تمام شده اجرای این فرآیند، افزایش خواهد یافت.</p> <p>جهت جلوگیری از مشکلات <i>Bio-fouling</i> در سیستم اسمز معکوس نیاز به خرید و استفاده از مواد شیمیایی مربوطه می باشد.</p> <p>با توجه به قرارگیری در کنار سامانه های قدرت و واحدهای تولید بخار، پیشنهاد می شود روش تقطیر جهت تولید آب دمین مورد ارزیابی و برآورد اقتصادی قرار گیرد. این تکنولوژی حساسیت کمتری به کیفیت آب ورودی داشته و مواد آلی و ارگانیک نیز بر عملکرد آن تأثیرگذار نمی باشد.</p>
----	--

همان طور که اطلاعات نیروگاه شهید بهشتی لوشان مشاهده می شود این نیروگاه از سامانه اسمز معکوس استفاده نمی کند. همچنین پیشنهاد این نیروگاه بررسی روش های حرارتی مثل تقطیر است که در متون علمی هزینه های این روش نسبت به اسمز معکوس بالاتر عنوان شده است. در ادامه اطلاعات دریافتی از نیروگاه بعثت در جدول ۹-۸ آمده است. این نیروگاه قدیمی و از نوع بخاری است که در شهر تهران قرار گرفته است.

جدول ۹-۸- اطلاعات دریافتی از نیروگاه نیروگاه بعثت

سوال	پاسخ
۱	نیروگاه دارای ۳ واحد بخار هر واحد با ظرفیت اسمی ۸۲/۵ مگاوات و ظرفیت عملی ۷۲ مگاوات می باشد. البته در طرح توسعه نیروگاه، نیروگاه جدید متشکل از یک واحد بخار و یک واحد گازی می باشد، توربین گازی دارای توان ۲۱۸ مگاوات و توربین بخار ۱۰۰/۶ مگاوات بوده و مجموعاً توان تولید انرژی نیروگاه ۳۱۸/۶ مگاوات می باشد. نیروگاه سیکل ترکیبی دارای راندمان ۵۶/۵۹ درصد می باشد.
۲	میزان آب ورودی با توجه به فصول سرد و گرم در مدار بودن واحدها و مقدار مگاوات تولید برق متفاوت می باشد و مصرف آب خام ورودی در سال ۱۳۹۸ در حدود ۴ میلیون و ۲۱۵ هزار متر مکعب بوده است.
۳	دبی آب در گردش در سیکل تولید برق در سامانه خنک کننده 42000 gal/min و سیستم آب و بخار 70000 hb/h می باشد.
۴	دبی آب جبرانی به ونت دی اریتور و تخلیه دائم بویلر بستگی دارد که برای سامانه خنک کننده $6000 \text{ m}^3/\text{day}$ - 5000 و برای سیستم آب و بخار $120 \text{ m}^3/\text{day}$ - 80 می باشد.
۵	جهت تصفیه خانه نیروگاه دارای دارای راکتیویتور می باشد که ظرفیت یک راکتیویتور $3000 \text{ m}^3/\text{h}$ می باشد.

۶	آب تصفیه شده در سیکل آب و بخار مصرف می‌گردد. نیروگاه متصل به لوله کشی آب شرب شهر تهران می‌باشد.
۷	نیروگاه فاقد سامانه اسمز معکوس می‌باشد.
۸	آب هم استخراج شده از چاه هابعد از فرآیند آهک زنی و سختی گیری به آب دکربناته تبدیل گردیده، سپس آب دکربناته به دو بخش تقسیم می‌گردد. بخش اول در سیستم برج های خنک کننده استفاده می‌شود و بخش دوم بعد از گذشتن از ستون های تعویض یونی تبدیل به آب نرم شده و جهت تولید آب مقطر وارد اواپراتورها در سیکل آب و بخار نیروگاه می‌شود. همچنین امکان استفاده از سیستم اسمز معکوس از لحاظ فنی جهت تصفیه آب خام و یا پساب برج های خنک کننده میسر می‌باشد.
۹	با توجه به دور ریز بیش از $100 m^3/h$ پساب برج های خنک کننده و عدم امکان استفاده مجدد از این پساب در چرخه آب صنعتی مورد نیاز نیروگاه تصفیه پساب مذکور به روش اسمز معکوس برای این نیروگاه بسیار ضروری می‌باشد.

همان طور که از اطلاعات نیروگاه بعثت بر می‌آید، این نیروگاه بخاری به دلیل قدمت بالا دارای مصرف بالایی از آب می‌باشد و به دلیل بالا بودن پساب برج خنک کننده استفاده از اسمز معکوس برای این نیروگاه از طرف مسئولین فنی پیشنهاد شده است. در جدول ۹-۹ اطلاعات دریافتی از دو نیروگاه تبریز و دماوند آورده شده است. نیروگاه تبریز از نوع نیروگاه حرارتی و گازی است و نیروگاه دماوند از نوع سیکل ترکیبی می‌باشد.

جدول ۹-۹- اطلاعات دریافتی از نیروگاه‌های تبریز و دماوند

سوال	پاسخ
	نیروگاه تبریز
	نیروگاه دماوند
۱	ظرفیت اسمی: 2×368 مگاوات ظرفیت عملی: 2×350 مگاوات
۲	میزان آب ورودی در حدود یک میلیون مترمکعب در سال میزان آب ورودی در شرایط پیک بار $11000 m^3$ و در شرایط غیرپیک $5000 m^3$
۳	دبی آب در گردش سیکل بخار: $2 \times 1180 m^3/h$ سیکل خنک کاری: $2 \times 48000 m^3/h$
۴	دبی آب جبرانی: $2 \times 40 m^3/h$ دبی آب جبرانی: $130 m^3/h$

۵	ظرفیت تولید تصفیه خانه: ۱۰۰ m ³ /h	ظرفیت تولید تصفیه خانه: ۳۶۰ m ³ /h
۶	میزان تقریبی مجموع آب آشامیدنی و فضای سبز نیروگاه: ۱۰۰ m ³ /h	آب آشامیدنی: ۲۰۰ m ³ /h و فضای سبز نیروگاه: m ³ /h ۴۰۰ در مواقع نیاز باغبانی
۷	در نیروگاه تبریز جهت تأمین آب مصرفی از سامانه اسمز معکوس استفاده می‌شود که ظرفیت تولید آن ۱۰۰ m ³ /h بوده و تعداد غشاهای استفاده شده ۱۰۰ عدد و عمر متوسط غشاها ۱۰ سال می‌باشد.	بله، یک مرحله تصفیه توسط سامانه اسمز معکوس صورت می‌پذیرد که ظرفیت تولید هر پکیج RO به میزان ۱۹۵ m ³ /h می‌باشد.
۸	فناوری سامانه تصفیه آب نیروگاه تبریز رزین تبادل یونی بوده و امکان جایگزینی با فرآیند اسمز معکوس وجود ندارد.	پیش تصفیه سامانه اسمز معکوس، تصفیه مرحله دوم توسط رزین های تبادل یونی انجام می‌گردد.
۹	با توجه به عدم نیاز، برنامه توسعه‌ای جهت سامانه اسمز معکوس فعلی وجود ندارد.	سامانه اسمز معکوس وجود دارد و با توجه به مصرف، نیازی به توسعه این سامانه نمی‌باشد.
۱۰	با توجه به بالا بودن راندمان تصفیه با اسمز معکوس، پیشنهاد می‌گردد در فرآیندهای تولید آب نیروگاهی از این سامانه‌ها استفاده گردد.	-

همان طور که از اطلاعات نیروگاه تبریز مشاهده می‌شود، عمر مفید غشاها بر خلاف دیگر نیروگاه ها ۱۰ سال تخمین زده شده که به نظر بالاترین حد تخمین برای عمر غشاء اسمز معکوس است. همچنین در نیروگاه دماوند نیز از سیستم RO برای پیش تصفیه استفاده می‌شود. در ادامه اطلاعات دریافتی از دو نیروگاه سازند اراک (نیروگاه حرارتی) و نیروگاه سیکل ترکیبی فارس در جدول ۹-۱۰ آمده است.

جدول ۹-۱۰- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های سازند اراک و سیکل ترکیبی فارس

سوال	پاسخ	
	نیروگاه سیکل ترکیبی فارس	
	نیروگاه سازند اراک	
۱	ظرفیت اسمی: ۳۲۵ مگاوات ظرفیت عملی: ۳۰۰ مگاوات	نیروگاه فارس دارای ۶ بویلر بازیافت حرارتی (۳ واحد بخار) با مجموع ظرفیت اسمی ۳۰۰ مگاوات و مجموع ظرفیت عملی ۲۸۵ مگاوات است.
۲	میزان آب ورودی ۱۱۰۰۰۰۰ مترمکعب در سال	میزان آب ورودی به نیروگاه در سال ۱۳۹۹ برابر با ۴۱۸۸۹۵ متر مکعب
۳	دبی آب در گردش بین ۷۰۰۰-۸۰۰۰ m ³	دبی آب گردش هر واحد بخار ۹۰ kg/s که برای سه واحد بخار برابر ۲۷۰ kg/s است.

۴	دبی آب جبرانی برای چهار واحد به طور متوسط: $2100 \text{ m}^3/\text{day}$	در سال ۱۳۹۹، دبی آب جبرانی واحدهای بخار به طور متوسط $32 \text{ m}^3/\text{h}$ بوده است.
۵	تصفیه خانه شامل ۴ خط با دبی: $110 \text{ m}^3/\text{h}$	ظرفیت تولید تصفیه خانه: $90 \text{ m}^3/\text{h}$
۶	میزان 250000 m^3 از آب ورودی جهت فضای سبز، سرویس، آشامیدنی و آتش نشانی می‌باشد	در سال ۱۳۹۹، میزان مصارف آب غیرصنعتی (آشامیدنی، سرویس و فضای سبز) حدود 130000 مترمکعب بوده است.
۷	در نیروگاه شازند اراک از سیستم اسمز معکوس استفاده نمی‌شود.	از سامانه اسمز معکوس صرفاً جهت تأمین آب مورد نیاز کولرهای تبخیری (نوع دارای مدیا) واحدهای گازی از نیمه دوم خرداد تا اواسط شهریور استفاده می‌شود. سامانه اسمز معکوس نیروگاه از دو خط مجزا با ظرفیت $15 \text{ m}^3/\text{h}$ تشکیل شده و از سال ۱۳۸۸ مورد بهره برداری قرار گرفته است.
۸	در نیروگاه به دلیل پایین بودن سختی آب از روش تصفیه با رزین های تبادل یونی برای تولید آب مقطر استفاده می‌شود و به دلیل فضای کم امکان اضافه نمودن سامانه اسمز معکوس وجود ندارد.	تکنولوژی سامانه تولید آب بدون یون نیروگاه، فرآیند تبادل یونی است. از سامانه اسمز معکوس صرفاً جهت پیش تصفیه سامانه موجود می‌توان استفاده نمود و اسمز معکوس به تنهایی امکان تولید آب بدون یون با کیفیت مطلوب جهت استفاده به عنوان آب جبرانی واحدهای بخار را ندارد.
۹	در اوایل راه اندازی واحدها به دلیل ظرفیت پایین خطوط تصفیه خانه پیگیری نصب سامانه اسمز معکوس انجام شد که با راه اندازی خط چهارم تصفیه خانه این موضوع مسکوت ماند.	در حال حاضر نیازی به توسعه سامانه اسمز معکوس در نیروگاه فارس وجود ندارد.
۱۰	پیشنهاد می‌گردد از سامانه تصفیه اسمز معکوس برای بازیافت پساب های مختلف نیروگاه استفاده گردد که از جمله این پساب‌ها می‌توان به پساب سوخت رسانی و خروجی نیروگاه‌ها اشاره کرد.	-

همان طور که از اطلاعات نیروگاه شازند اراک برمی‌آید در این نیروگاه به دلیل کمبود فضا امکان طرح توسعه ای سامانه اسمز معکوس وجود ندارد. اما استفاده از این سیستم جهت بازیابی پساب‌های نیروگاه از جانب مسئولین فنی نیروگاه شازند پیشنهاد شده است. همچنین در نیروگاه فارس از سامانه RO برای تأمین آب کولرهای تبخیری واحدهای گازی استفاده می‌شود. در ادامه و در جدول ۹-۱۱ اطلاعات دریافتی از دو نیروگاه شهید منتظری اصفهان و زرنند کرمان آورده شده است. هر دوی این نیروگاه‌ها از نوع حرارتی (بخاری) هستند.

جدول ۹-۱۱- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های شهید منتظری اصفهان و زرنند کرمان

سوال	پاسخ
	نیروگاه شهید منتظری اصفهان
	نیروگاه زرنند کرمان
۱	نیروگاه دارای ۸ واحد ۲۰۰ مگاواتی و جمعاً به ظرفیت ۱۶۰۰ مگاوات
۲	میزان آب ورودی به نیروگاه ۳-۱/۷ میلیون مترمکعب در سال
۳	دبی آب در گردش در سیکل تولید برق در هر واحد $640 \text{ m}^3/\text{h}$ و دبی آب در گردش خنک کن در برج هلمر در هر واحد $25400 \text{ m}^3/\text{h}$
۴	دبی آب جبرانی سیکل در هر واحد به طور متوسط: $25 \text{ m}^3/\text{h}$ (تابع درجه حرارت محیط)
۵	ظرفیت تصفیه خانه ها: $550 \text{ m}^3/\text{h}$
۶	متوسط مصرف آب آشامیدنی در ماه حدود 9000 m^3 (تابع فصل و درجه حرارت محیط)
۷	در حال حاضر از اسمز معکوس در تصفیه آب نیروگاه استفاده نمی شود ولی در طرح تصفیه تکمیلی پساب شاهین شهر که در دست اقدام است از اسمز معکوس استفاده خواهد شد. ظرفیت تولید در این طرح m^3/h ۸۶ خواهد بود.
۸	تکنولوژی تصفیه آب نیروگاه: رزین تبادل یونی
۹	با توجه به وجود دو تصفیه خانه رزینی با ظرفیت بالا و کیفیت آب ورودی به نیروگاه، تا کنون نیازی به استفاده از سیستم اسمز معکوس احساس نشده است.

همان طور که از اطلاعات جدول ۹-۱۱ برمی آید در نیروگاه شهید منتظری اصفهان از سامانه اسمز معکوس استفاده نمی شود اما در طرح توسعه ای استفاده از این سامانه جهت تصفیه پساب در دستور کار این نیروگاه قرار دارد. این در حالی است که در تصفیه خانه نیروگاه زرنند کرمان سامانه اسمز معکوس استفاده می شود. در ادامه و در جدول ۹-۱۲ اطلاعات دریافتی از نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج و نیروگاه سیکل ترکیبی یزد آمده است.

جدول ۹-۱۲- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های سیکل ترکیبی کهنوج و یزد

سوال	پاسخ
	نیروگاه سیکل ترکیبی یزد
	نیروگاه سیکل ترکیبی کهنوج
۱	ظرفیت اسمی ۴۸۴ مگاوات و قدرت عملی ۴۱۵ مگاوات است. نیروگاه از یک بلوک سیکل ترکیبی شامل ۲ واحدگازی ۱۶۲ مگاواتی و ۱ واحد بخار ۱۶۰ مگاواتی تشکیل شده است.
۲	میزان آب ورودی روزانه با احتساب فضای سبز 400 m^3 و بدون فضای سبز 160 m^3
۳	دبی آب در گردش سیکل: $550 \text{ m}^3/\text{h}$
۴	دبی آب جبرانی سیکل: $5/5 \text{ m}^3/\text{h}$
۵	ظرفیت تصفیه خانه ها : پرمیت: $2/5 \text{ m}^3/\text{h}$ و آب دمین: $34 \text{ m}^3/\text{h}$
۶	سایر مصارف آب تصفیه شده (غیر از تولید برق): ۱۶ مترمکعب در روز
۷	بله، ظرفیت تولید اسمز معکوس $20/5 \text{ m}^3/\text{h}$ ، میزان غشاه ۳۵۴ کیلوگرم و عمر متوسط بیش از ۴ سال می باشد
۸	تکنولوژی تصفیه آب نیروگاه: اسمز معکوس و رزین تبادل یونی
۹	پیشنهاد: افزایش راندمان غشاهای سامانه اسمز معکوس با جایگزین کردن و یا بهبود و ادغام سیستم نانولوله های کربنی در سیستم پلی آمیدی غشاها جهت جلوگیری از هدررفت آب تغلیظ. طراحی و ساخت ممبران با راندمان بالا که نیاز به فشار اسمزی

کمتری داشته باشد جهت جلوگیری از هدر رفت انرژی.
--

اطلاعات جدول فوق نشان می‌دهد که هر دو نیروگاه کهنوج و یزد از سامانه اسمز معکوس در تصفیه خانه خود استفاده می‌کنند. در این بین پیشنهاد استفاده از مواد نانو برای بهبود جنس غشاء پلی آمید از سمت نیروگاه کهنوج نیز مطرح شده است. در ادامه اطلاعات دریافتی از نیروگاه های بیستون کرمانشاه و شهید مفتاح همدان در جدول ۹-۱۳ آمده است که هر دو نیروگاه حرارتی از نوع بخاری هستند.

جدول ۹-۱۳- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های بیستون کرمانشاه و شهید مفتاح همدان

سوال	پاسخ
	نیروگاه بیستون کرمانشاه
	نیروگاه شهید مفتاح همدان
۱	دو واحد ۳۲۰ بخاری و در مجموع ۶۴۰ مگاوات
۲	مصرف آب در نیمه اول سال به طور متوسط $1450 \text{ m}^3/\text{h}$ و در نیمه دوم سال $1100 \text{ m}^3/\text{h}$
۳	دبی آب در گردش برای هر واحد $47500 \text{ m}^3/\text{h}$
۴	دبی آب جبرانی برای هر واحد به طور متوسط: $35 \text{ m}^3/\text{h}$
۵	ظرفیت تصفیه خانه با دو خط تولید در سرویس و یک خط در حال احیاء حداکثر: $80 \text{ m}^3/\text{h}$
۶	مصرف آب آشامیدنی ۳۰۰۰ متر مکعب در ماه
۷	خیر (عدم استفاده از سامانه اسمز معکوس)
۸	سامانه تصفیه خانه از نوع رزینی می‌باشد.
۹	خیر (عدم طرح توسعه برای اسمز معکوس)

۱۰	می توان برای تصفیه بلودان بویلر، درین برج های خنک کن و همچنین تصفیه پساب خروجی از نیروگاه از سیستم اسمز معکوس استفاده نمود.
----	---

همان طور که از اطلاعات نیروگاه بیستون کرمانشاه در جدول فوق مشاهده می شود، در این نیروگاه از سامانه اسمز معکوس استفاده نمی شود، اما پیشنهاد شده که می توان از سامانه اسمز معکوس برای تصفیه بلودان بویلر و درین های تمیزتر مثل درین برج های خنک کن استفاده نمود. همچنین در نیروگاه شهید مفتاح همدان از سامانه اسمز معکوس در تصفیه خانه استفاده می شود که عمر کارکرد به میزان ۱۰ سال که به نوعی بالاترین کارکرد است توسط مسئولین فنی نیروگاه اذعان شده است. در ادامه و در جدول ۹-۱۴ اطلاعات دریافتی از نیروگاه های سیکل ترکیبی سنندج و چابهار آمده است. نیروگاه سیکل ترکیبی سنندج از نیروگاه های شرکت مپنا می باشد. نیروگاه سیکل ترکیبی چابهار نیز از نیروگاه های تحت مالکیت گروه صبا بوده که بخش گازی آن در حال بهره برداری است، اما بخش بخار آن هنوز در مدار قرار نگرفته است.

جدول ۹-۱۴- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های سیکل ترکیبی سنندج و چابهار

	سوال	پاسخ
		نیروگاه سیکل ترکیبی چابهار
۱	ظرفیت اسمی: ۱۰۳۹ مگاوات ظرفیت عملی: ۹۱۵ مگاوات	در حال حاضر نیروگاه دارای ۴ واحد GE-F5 با ظرفیت نامی هر واحد ۲۵ مگاوات و ۲ واحد V94.2 با ظرفیت نامی ۱۵۷ مگاوات می باشد. در طرح توسعه این نیروگاه یک واحد بخار برای واحدهای V94.2 در حال اجرا بوده و پیش بینی می گردد در نیمه اول سال ۱۴۰۰ وارد مدار گردد. برنامه احداث بلوک دوم سیکل ترکیبی نیز در دست مطالعه می باشد.
۲	میزان آب خام ورودی جهت مصارف صنعتی در سال ۹۸ معادل $252100 m^3$ و تا پایان بهمن ماه ۱۳۹۹ مقدار $273400 m^3$ بوده است. این در حالی است که در مدت های مشابه ذکر شده مصرف آب کلین درین نیروگاه نیز که به نوعی آب ورودی به نیروگاه محسوب می شود، در سال ۹۸ $154000 m^3$ و تا پایان بهمن ماه ۱۳۹۹ نیز $151600 m^3$ می باشد.	میزان آب ورودی به نیروگاه با کنتور ۳ اینچ از شرکت آب و فاضلاب چابهار از خط لوله تأمین آب چابهار با حداکثر برداشت ماهیانه ۶۰۰۰ متر مکعب ($2/3 lit/s$) انجام می شود.

<p>جهت دبی آب گردش، با توجه به در حال احداث بودن فاز بخار، در حال حاضر فقط در بخش گاز و جهت استفاده در سیکل بسته Fin Fan Cooler از آب دمین استفاده می‌گردد که به صورت ماهیانه در صورت کاهش آب، به مقدار ناچیز جبران می‌گردد.</p>	<p>دبی آب در گردش سیکل در هر واحد بخار ۱۵۲kg/s (نیروگاه دارای ۲ واحد بخار است)</p>	<p>۳</p>
<p>با توجه به عدم راه اندازی بخش بخار در حال حاضر صفر می‌باشد.</p>	<p>دبی آب جبرانی سیکل در ۶ ماهه اول سال ۹۸ به طور میانگین $۸۰۶ \text{ m}^3/\text{day}$ و در شش ماهه دوم سال ۹۸، $۶۴۳ \text{ m}^3/\text{day}$ بوده است.</p>	<p>۴</p>
<p>ظرفیت تولید تصفیه خانه (سیستم اسمز معکوس) برابر ۱۰ lit/s است که برای بخش گازی فاقد کاربری بوده و تحویل پیمانکار بخش بخار می‌باشد</p>	<p>ظرفیت تولید آب دمین تصفیه خانه: $۱۴۴۰ \text{ m}^3/\text{day}$</p>	<p>۵</p>
<p>میانگین مصرف هر ماه برای مصارف بهداشتی و فضای سبز ۲۱۶۲ m^3 و احداث بخش بخار ۷۱۸ m^3</p>	<p>مصرف آب شرب در سال ۹۸، ۱۵۴۶۴ m^3</p>	<p>۶</p>
<p>در طراحی اولیه بخش گاز نیروگاه، تصفیه خانه از نوع سیستم اسمز معکوس با ظرفیت ذکر شده در بالا جهت تصفیه آب پیش بینی و احداث گردید اما به دلیل تغییر رژیم شیمیایی آب استحصال شده از چاه حفر شده در نیروگاه و افزایش TDS آب ورودی به دو برابر حد مجاز طراحی، امکان بهره برداری از تصفیه خانه با مشکل جدی مواجه شد و استفاده از خط لوله آب شهری جایگزین آن گردید.</p>	<p>در نیروگاه سنندج از سیستم اسمز معکوس استفاده نمی‌شود.</p>	<p>۷</p>
<p>در طراحی تصفیه خانه برای بخش بخار نیروگاه از سیستم اسمز معکوس استفاده خواهد شد که در آن بحث بازیافت به میزان پساب ورودی $۶/۲۵$ متر مکعب در ساعت استفاده خواهد شد که از این میزان ۴ متر مکعب بازیافت شده و $۲/۲۵$ متر مکعب در ساعت به حوضچه تبخیری هدایت خواهد شد که با توجه به کیفیت آن می‌توان برای فضای سبز نیروگاه استفاده نمود.</p>	<p>تکنولوژی سیستم تصفیه آب نیروگاه به روش رزینی می‌باشد.</p>	<p>۸</p>
<p>در طراحی بخش بخار نیروگاه با توجه به توضیحات بند قبل از سیستم اسمز معکوس استفاده گردیده است.</p>	<p>تا کنون نیاز به استفاده از سیستم اسمز معکوس در نیروگاه احساس نشده است.</p>	<p>۹</p>

همان طور که از جدول ۹-۱۴ مشاهده می شود در نیروگاه سنندج نیازی به استفاده از سامانه اسمز معکوس احساس نشده است. این در حالی است که برای نیروگاه سیکل ترکیبی چابهار و در طرح توسعه ساخت بخش بخار سامانه اسمز معکوس لحاظ گردیده است. به علاوه بحث بازیافت آب برگشتی از سامانه اسمز معکوس نیز در طراحی بخش بخار نیروگاه چابهار دیده شده که در آینده اجرا خواهد شد. در ادامه و در جدول ۹-۱۵ اطلاعات دریافتی از نیروگاه های شهید رجایی قزوین و اسلام آباد اصفهان آمده است. نیروگاه شهید رجایی قزوین شامل نیروگاه بخار و سیکل ترکیبی است و نیروگاه اسلام آباد اصفهان از نوع نیروگاه حرارتی (بخاری) و یکی از نیروگاه های قدیمی کشور است.

جدول ۹-۱۵- اطلاعات دریافتی از نیروگاه های شهید رجایی قزوین و اسلام آباد اصفهان

سوال	پاسخ
	نیروگاه شهید رجایی قزوین
	نیروگاه اسلام آباد اصفهان
۱	ظرفیت نامی واحد بخار-نیروگاه بخار: ۲۵۰ مگاوات ظرفیت عملی واحد بخار: ۸۳۰ مگاوات
۲	میزان آب ورودی به نیروگاه (برداشت از چاهها): ۱۳۰۰۰۰ متر مکعب در ماه
۳	دبی آب در گردش در سیکل تولید برق -نیروگاه بخار: ۸۰۰ تن بر ساعت، و در سیکل تولید برق بلوک سیکل ترکیبی: ۲۸۸ تن بر ساعت
۴	دبی آب جبرانی سیکل تولید برق- نیروگاه بخار: ۴۶۷۰۰ مترمکعب در ماه، و سیکل تولید برق-نیروگاه سیکل ترکیبی: ۲۶۶۰۰ مترمکعب در ماه
۵	ظرفیت نامی تولید آب دمین تصفیه خانه (خالص) تولید هر خط به علاوه مقدار مورد نیاز برای احیاء هر خط حین در مدار بودن): ۳۹۶۰ m ³ /day

۶	مقدار تقریبی سایر مصارف (آشامیدنی، فضای سبز، آتش نشانی): $30000 \text{ m}^3/\text{day}$	-
۷	سیستم اسمز معکوس در نیروگاه وجود ندارد.	از سیستم اسمز معکوس استفاده نمی‌شود.
۸	تکنولوژی سیستم تصفیه آب و تولید آب دمین، استفاده از بسترهای رزینی تبادل یونی می‌باشد و تا کنون از فرآیند اسمز معکوس استفاده نشده است. همچنین طراحی خطوط تولید آب دمین بر مبنای مشخصات آب خام، دمای سیال ورودی و سایر عوامل مرتبط صورت گرفته است.	تکنولوژی سیستم تولید آب تصفیه شده ستون های رزین های تبادل یونی بوده و از سیستم اسمز معکوس استفاده نمی‌شود. نیروگاه در شرایط فعلی توان تولید آب مورد نیاز را با سیستم کلاریفایر و ستون رزین را دارد.
۹	-	تا کنون در خصوص موضوع اسمز معکوس تحقیقاتی انجام نشده است.

همان طور که از اطلاعات جدول فوق مشاهده می‌شود هر دو نیروگاه شهید رجایی قزوین و اسلام آباد اصفهان از سامانه اسمز معکوس استفاده نمی‌کنند. لزوم استفاده از سامانه اسمز معکوس در این دو نیروگاه بررسی نشده و با توجه به ظرفیت بالای نیروگاه شهید رجایی و همچنین احتمال هدر رفت آب در سیستم نیروگاه های قدیمی مانند اسلام آباد، بررسی استفاده از این تکنولوژی می‌تواند برای این نیروگاه ها مفید واقع شود.

فصل دهم: مستند سازی جامع و هدفمند نتایج مطالعات انجام شده به

نحو قابل استفاده برای آینده نگاری و تهیه نقشه راه فعالیت های

تحقیقاتی و توسعه ای در زمینه غشاء های اسمز معکوس

در این فصل جمع بندی کلی از نتایج فازها و همچنین بررسی و تحلیل اطلاعات دریافتی از نیروگاه ها و بررسی وضعیت صنعت اسمز معکوس در بخش نیروگاه های کشور با توجه به اطلاعات دریافتی انجام گرفته است. همچنین در خصوص علل عدم توسعه و شناسایی اولویت های پژوهشی در خصوص فرآیند اسمز معکوس بحث می گردد. در نهایت شناسایی مراکز پژوهشی و پایه گذاری اولیه شبکه متخصصین از صنعت و دانشگاه انجام شده است.

۱-۱۰- جمع بندی در خصوص فرآیند اسمز معکوس و روش سنتز آن

با توجه به محدودیت منابع آبی در جهان، رشد شهرنشینی و پیشرفت صنایع، بحث تأمین آب شیرین و تصفیه و بازیابی آب های مصرفی از اهمیت فوق العاده ای برخوردار شده است. در دهه های اخیر به دلیل مصرف بالای آب در جهان در زمینه آب شرب و همچنین آب های مصرفی در صنایع مثل نیروگاه ها باعث شده که نگاه ویژه ای توسط محققان و سازندگان به موضوع تأمین آب و تصفیه آن صورت پذیرد. روش های مختلفی برای تصفیه آب وجود دارد که مهم ترین آن شامل روش حرارتی، روش غشائی و الکترودیالیز است. در جدول ۱-۱۰ این روش ها با هم مقایسه شده و مزایا و معایب هر کدام آمده است.

جدول ۱-۱۰- مزایا و معایب فرآیندهای اصلی در صنعت شیرین سازی آب.

معایب	مزایا	روش
عدم توانایی در کارکرد زیر ۶۰٪ ظرفیت، نامناسب بودن در ترکیب با روش های بازیابی انرژی، مصرف انرژی بالا ($5kWh/m^3$ -۳ انرژی الکتریکی و $258MJ/m^3$ -۲۳۳ انرژی حرارتی)	راحتی عملیاتی، قابلیت استفاده برای آب های خیلی شور تا $70000 mg/l$	تبخیر ناگهانی (MSF)
نیاز به افزودن ضد رسوب جهت جلوگیری از رسوب روی صفحات.	از ۰ تا ۱۰۰٪ ظرفیت قابل استفاده است، مناسب جهت ترکیب شدن با انرژی های تجدیدپذیر	تقطیر چند مرحله ای (MED)
نیاز به پیش تصفیه برای آب های خیلی شور، رسوب در غشاء، چینش پیچیده ^۱ ، نیاز به مهارت کاربر برای استفاده و نگهداری.	سازگار با شرایط مختلف محیطی، اندازه واحد های کوچک و قابل تغییر در ابعاد با توجه به نیاز، مناسب برای آب های شور بویژه از نظر اقتصادی، میزان هزینه سرمایه گذاری کم (در حدود ۲۵٪ کمتر از روش های حرارتی)	اسمز معکوس (RO)
سرمایه گذاری و هزینه اولیه بالا در مقایسه با RO	سرعت بازیابی بالا ^۲ ، عمر بالاتر غشاء، قابلیت ترکیب با RO	الکترودیالیز (ED)

^۱ Complex configuration

^۲ High recovery rate

همان طور که مقایسه کلی روش‌های شیرین سازی آب در جدول ۱۰-۱ نشان می‌دهد، به دلیل هزینه پایین و بازدهی بالا، فناوری غشاء جهت تصفیه آب بویژه در دهه های اخیر مورد استفاده قرار گرفته است. در بین فناوری های غشائی، فرآیند اسمز معکوس به دلیل گستردگی و توان بالا در جداسازی آلاینده ها از آب، به عنوان یک فناوری غشائی مهم و پرکاربرد شناخته شده است. در این گزارش مفاهیم اصلی فرآیند اسمز معکوس مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در بین مواد مختلف در ساخت غشاء اسمز معکوس، پلیمرها توانسته‌اند سهم عمده ساخت غشاءهای تصفیه آب را به خود اختصاص بدهند که این امر به دلیل عملکرد صنعتی مناسب و اقتصادی بودن مواد پلیمری در ساخت غشاء است.

در خصوص غشاءهای اسمز معکوس، مطالعات نشان داد که پلیمرها عمده مواد غشائی را تشکیل می‌دهند. از این رو در فاز اول گزارش بر روی مواد پلیمری غشاء های اسمز معکوس مطالعات صورت گرفت. نتایج نشان داد که پلی آمید مهمترین ماده در ساخت غشاءهای اسمز معکوس در بازارهای صنعتی است. در طی دهه‌های اخیر ساخت غشاءهای ترکیبی به صورت کامپوزیت فیلم نازک نیز پیشرفت های زیادی داشته است. مطالعات نشان داد که عمده مواد پلیمری در ساخت غشاء اسمز معکوس به صورت کامپوزیت فیلم نازک است که در آن لایه اصلی را پلی آمید تشکیل می‌دهد و پلی سولفون نیز به عنوان لایه نگهدارنده استفاده می‌گردد. در سال‌های اخیر تحقیقات بر روی بهینه سازی عملکرد این غشاءها همچنان در حال انجام است تا بتوان تراوایی و نمک زدایی غشاء را بهبود بخشید. از دید عملکرد صنعتی نیز چندین شرکت بزرگ وجود دارند که علاوه بر ساخت و تأمین غشاء اسمز معکوس بر روی بهینه سازی عملکرد غشاء بویژه از دید تراوایی و نمک زدایی فعالیت خود را ادامه می‌دهند.

پلیمرهایی مختلفی مثل پلی‌اوره، پلی‌آمیدها و پلی‌اترآمیدها در ساخت غشاء TFC برای فرآیند RO طی سالهای گذشته مورد استفاده قرار گرفته است. اما در این بین و تا کنون بهترین گزینه صنعتی در ساخت لایه جداکننده در غشاءهای TFC پلی‌آمید آروماتیکی بوده که از واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) بین یک منومر پلی آمین (که بهترین آن منومر MPD می‌باشد) و یک منومر پلی‌آسیل هالید آروماتیکی (که بهترین آن TMC است) برای فرآیند RO تهیه شده است. تا به امروز، بیشترین غشاء TFC RO تجاری بر پایه فیلم نازک پلی‌آمیدی ساخته شده و عملکرد مناسبی در نمک زدایی و تصفیه آب از خود نشان داده است.

۱۰-۲- تحلیل اطلاعات دریافتی از نیروگاه های کشور

جهت بررسی وضعیت فرآیند اسمز معکوس پرسشنامه ای تهیه و به بیش از ۴۰ نیروگاه ارسال گردید. علی رغم پیگیری های مداوم، متأسفانه تمامی نیروگاه ها جوابگو نبودند و در این میان ۲۲ نیروگاه به پرسشنامه پاسخ دادند. نیروگاه‌های که در جمع آوری اطلاعات همکاری کرده‌اند شامل نیروگاه‌های جهرم، قم، رامین اهواز، رودشور، علی آباد کتول، گیلان، شهید بهشتی لوشان، بعثت تهران، تبریز، دماوند، شازند اراک، فارس، شهید منتظری اصفهان، زرن کرمان، کهنوج، یزد، بیستون کرمانشاه، شهید مفتح همدان، سنندج، چابهار، شهید رجایی قزوین و اسلام آباد اصفهان می‌باشد. از لحاظ دسته بندی می‌توان نیروگاه هایی که اطلاعات را ارائه کرده اند به سه دسته نیروگاه‌های حرارتی (از نوع بخاری)، نیروگاه‌های گازی و نیروگاه‌های سیکل ترکیبی تقسیم نمود. نیروگاه های سیکل ترکیبی

شامل نیروگاه های جهرم، قم، رودشور، علی آباد کتول، گیلان، دماوند، فارس، کهنوج، یزد، سندانج و چابهار می باشد. لازم به ذکر است که در برخی از این نیروگاه های سیکل ترکیبی ممکن است بخش بخار هنوز راه اندازی نشده باشد و در طرح توسعه ای در حال ساخت بخش بخار سیکل ترکیبی خود باشند. دسته دیگری از نیروگاه ها شامل نیروگاه - های حرارتی از نوع بخاری هستند که شامل نیروگاه های رامین اهواز، شهید بهشتی لوشان، بعثت تهران، شازند اراک، شهید منتظری اصفهان، زرنند کرمان، بیستون کرمانشاه، شهید مفتاح همدان و اسلام آباد اصفهان می باشد. در خصوص نیروگاه های حرارتی از نوع بخاری باید بیان کرد که مصرف آب در این دسته از نیروگاه ها بسیار بیشتر از نوع سیکل ترکیبی بوده و اغلب این نیروگاه های بخاری قدمت بیشتری در کشور دارند. نیروگاه شهید رجایی قزوین دارای هر دو بخش بخاری و سیکل ترکیبی به صورت واحدهای جدا بوده و نیروگاه تبریز نیز دو بخش گازی و حرارتی (بخاری) جداگانه دارد.

جمع بندی اطلاعات نشان می دهد که از بین نیروگاه های آمار گرفته شده، ۱۳ نیروگاه دارای سامانه اسمز معکوس می باشد که شامل نیروگاه های جهرم، قم، رودشور، علی آباد کتول، گیلان، تبریز، دماوند، فارس، زرنند کرمان، کهنوج، یزد، شهید مفتاح همدان و چابهار می باشد که در نیروگاه چابهار سامانه اسمز معکوس در حال احداث در بخش بخار است. لازم به ذکر است که از این نیروگاه های دارای سامانه اسمز معکوس، ۱۱ نیروگاه از نوع سیکل ترکیبی بوده و ۲ نیروگاه از نوع حرارتی (بخاری) می باشد. شایان ذکر است که سامانه اسمز معکوس در برخی از نیروگاه ها صرفا جهت تأمین آب آشامیدنی استفاده شده و در برخی از سامانه اسمز معکوس هم برای آب شرب و هم در تصفیه خانه جهت تولید آب مقطر و آب دمین استفاده گردیده است. در جدول ۱۰-۲ اطلاعات عملیاتی اسمز معکوس از نیروگاه های مختلف جمع آوری شده است.

محاسبات ظرفیت اعلام شده از نیروگاه جهرم نشان می دهد که هر غشاء (ممبران) اسمز معکوس (مدل Nitto-CPA5LD) به طور متوسط $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$ به ازاء یک عدد غشاء، قابلیت تولید آب مقطر دارد. در نیروگاه زرنند کرمان از غشاء نوع FilmtecBW30-400 استفاده شده که به طور متوسط $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ به ازاء یک عدد غشاء، ظرفیت دارد. این در حالی است که در نیروگاه علی آباد کتول و تبریز به ازاء یک عدد غشاء ظرفیت تولید به ترتیب $0.75 \text{ m}^3/\text{h}$ و $1 \text{ m}^3/\text{h}$ گزارش شده است. بر اساس اطلاعات نیروگاه رودشور ظرفیت تولید غشاء در محدوده $0.3-0.7 \text{ m}^3/\text{h}$ و در نیروگاه کهنوج $0.6 \text{ m}^3/\text{h}$ به ازاء یک کیلوگرم غشاء می باشد.

نکته دیگری که از جمع بندی اطلاعات نیروگاه ها قابل بررسی است بحث میزان آب جبرانی نیروگاه ها است که بخشی از نیاز آب نیروگاه را مشخص می کند و در نتیجه در طراحی ظرفیت نهایی تصفیه خانه موثر خواهد بود. میزان آب جبرانی به شدت وابسته به نوع نیروگاه و همچنین نوع برج خنک کننده آن است. نیروگاه های بخاری چندین برابر نیروگاه های چرخه ترکیبی مصرف آب جبرانی دارند و همچنین برج خنک کن تر به مقدار قابل ملاحظه ای مصرف آب و همچنین بلودان بیشتری نسبت به برج خنک کن خشک دارد. در میان برج های خنک کن خشک نیز برج خنک کن ACC میزان آب جبرانی کمتری از برج خنک کن هلر نیاز دارد.

جدول ۱۰-۲- اطلاعات عملیاتی فرآیند اسمز معکوس از نیروگاه های کشور

نیروگاه	کاربرد اسمز معکوس	ظرفیت واحد اسمز معکوس (m^3/h)	مقدار مصرفی غشاء (تعداد یا وزن)	عمر مفید غشاء (سال)
جهرم	تصفیه خانه	۶۷	۱۶۸ عدد غشا	۳-۵
قم	تصفیه خانه و آب شرب	۶۰	۹۰ المان ۸ اینچی	۵-۶
رودشور	تصفیه خانه (بخش گاز)	۲۰/۶	۲۸۰ کیلوگرم	۵
	تصفیه خانه (بخش بخار)	۳۵/۵	۱۰۵۷ کیلوگرم	۵
علی آباد کنتول	آب شرب	۳	۴ ممبران ۸ اینچی	۵-۷
گیلان	آب شرب	۴/۵	-	۵-۷
تبریز	تصفیه خانه	۱۰۰	۱۰۰ عدد غشا	۱۰
دماوند	تصفیه خانه	۱۹۵	دو خط تولید	-
فارس	کولرهای تبخیری	۱۵	دو خط تولید	-
زرنند کرمان	تصفیه خانه	۱۰۰	۱۷۰ عدد غشا	۳
کهنوج	تصفیه خانه	۲۰/۵	۳۵۴ کیلوگرم	>۴
یزد	تصفیه خانه	-	-	-
شهید مفتاح	تصفیه خانه	۴۰۰	دو خط تولید	۱۰
چابهار	تصفیه خانه	۳۶	-	-

۱۰-۳- فرصت ها و چالش های پیش رو در سامانه اسمز معکوس

جمع بندی نتایج و مطالعات نشان می دهد که همچنان در صنعت ساخت غشاء اسمز معکوس، غشاهای کامپوزیت فیلم نازک پلی آمیدی بهترین گزینه برای استفاده در صنعت تصفیه آب است. بحث تأمین منومرهای ساخت لایه جداکننده اصلی پلی آمیدی بزرگترین چالش در راه تولید این غشاء در کشور است.

در میان مواد مختلف در تهیه غشاء فیلم نازک، غشاء کامپوزیت پلی آمید آروماتیک که از طریق واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) دو منومر MPD و TMC تهیه می شود، یکی از موفق ترین تولیدات صنعتی در زمینه غشاء کامپوزیت فیلم نازک است. ساخت و سنتز دو منومر اصلی و پر کاربرد MPD و TMC بزرگترین چالش پیش رو در تولید غشاء پلی آمیدی فیلم نازک جهت فرآیند اسمز معکوس می باشد. تلاش های وسیع و جامعی برای تولید این منومرها و احداث کارگاه یا کارخانه هایی با این محصولات در کشور انجام نشده است. این چالش در بسیاری از مواد مورد استفاده در کشور نیز وجود دارد. بحث تأمین مواد خام در صنایع کشور در بسیاری از کاربردهای آزمایشگاهی و صنعتی همواره مطرح بوده است. جهت ساخت غشاءهای اسمز معکوس نیز لازم است که برآوردی از میزان مصرف صورت گیرد تا بحث حل این مشکل در داخل کشور مورد ارزیابی فنی و اقتصادی واقع شود. مهمترین و بهترین منومرهای سنتز غشاء پلی آمید شامل MPD و TMC هستند که لازم است در خصوص راه های ساخت این منومرها در داخل کشور تحقیقات صورت بگیرد تا بتوان در آینده در ساخت و تأمین غشاهای اسمز معکوس به خودکفایی رسید.

در خصوص نصب واحدهای اسمز معکوس به صورت وارداتی نیز چالش ها و پیشنهادات مختلفی از نقطه نظر صنعتگران نیروگاهی مطرح شده است. این سامانه های نصب شده اسمز معکوس در نیروگاه ها به طور معمول از خارج وارد می شود. البته در برخی مصاحبه ها برخی از صنعتگران اشاره داشته اند که محدود شرکت های داخلی واردات غشاء را داشته و ساخت ماژول غشائی را در داخل انجام می دهند. یکی از مواردی که به عنوان چالش در سیستم اسمز معکوس در نیروگاه جهرم بیان شده تشکیل رسوب در صافی های آن است که باعث کاهش دبی تولیدی و افزایش هدایت الکتریکی آب می شود که می تواند به علت بهره برداری نادرست از سامانه، تزریق نامناسب مواد شیمیایی و یا تغییر در کیفیت آب خام ورودی به سامانه باشد. انجام بازدیدهای دوره ای و شست و شوی شیمیایی صافی ها (CIP) در بازه زمانی مشخص (۶ ماهه یا سالیانه) از جمله اقدامات انجام گرفته در نیروگاه ها است. همچنین در نیروگاه جهرم پیشنهاد شده که با توجه به میزان ریجکت ۲۵ درصدی آب ورودی در اسمز معکوس می توان بحث بازیابی این میزان آب با نصب و راه اندازی سامانه اسمز معکوس ثانویه جهت استفاده مجدد از ریجکت سامانه اسمز معکوس مرحله پیش تصفیه را در دستور کار نیروگاه های کشور قرار داد. این بحث در نیروگاه علی آباد کتول هم اجرایی شده و در طرح توسعه با عبور چندباره آب برگشت مجدد آن به سامانه اسمز معکوس و تولید آب با هدایت الکتریکی زیر ۵ میکروزیمنس به جهت شستشوی کمپروسورهای واحدهای نیروگاه انجام شده است. به علاوه مسئولین فنی نیروگاه علی آباد کتول عنوان کردند که در سیستم های اسمز معکوس در صورتی که آب ورودی به آن دارای سختی کلسیم و منیزیم و سدیمی به نسبت پایینی باشد از آن می توان جهت تولید آب مقطر با سختی کمتر از ۲ppm بهره جست که در شستشوی تجهیزات نیروگاهی کاربرد فراوان دارد و باعث کاهش چشمگیر هزینه های جاری نیروگاه جهت تهیه آب دمین می شود.

بیشتر متخصصین نیروگاهی از مزایای سیستم اسمز معکوس صحبت کرده اند که در این بین متخصصان نیروگاه قم اظهار داشتند که دستیابی به فناوری تولید غشاهای ارزشمند و گران قیمت این سامانه برای کشور بسیار حیاتی و به صرفه بوده و صنایع نیروگاهی از آن استقبال خواهند نمود. همچنین مسئولین فنی نیروگاه تبریز نیز به راندمان بالای سامانه اسمز معکوس اشاره کردند و استفاده از آن را به نفع صنایع کشور می‌دانند.

اما به عنوان یکی از چالش‌های اصلی سامانه اسمز معکوس باید به نظرات متخصصین نیروگاه‌های گیلان و فارس اشاره کرد که بیان داشتند با توجه به تفاوت کیفیت تولیدی آب توسط رزین‌های تبادل یونی (با هدایت الکتریکی حدود ۰/۵ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) و سامانه اسمز معکوس (با هدایت الکتریکی حدود ۳۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر)، سامانه اسمز معکوس به تنهایی برای تولید آب با کیفیت برای بخش بخار مناسب نبوده و می‌توان در نقاطی که غلظت املاح آب ورودی بالا بوده به همراه سامانه‌های پیش تصفیه دیگر به عنوان مکمل سامانه پیش تصفیه برای تولید آب DM مورد استفاده قرار گیرد. از سامانه اسمز معکوس صرفاً جهت پیش تصفیه سامانه موجود می‌توان استفاده نمود و اسمز معکوس به تنهایی قابلیت تولید آب بدون یون با کیفیت مطلوب جهت استفاده به عنوان آب جبرانی واحدهای بخار را ندارد.

بررسی اطلاعات میدانی و نظرات کارشناسان نیروگاه‌های مختلف نشان می‌دهد که سامانه اسمز معکوس از نیازهای مهم در تأمین آب مقطر نیروگاه‌های کشور است و می‌تواند در کنار سامانه‌های تکمیلی در تولید آب دمین برای بویلر نیز کمک نماید. وجود سامانه اسمز معکوس در نیروگاه‌ها می‌تواند میزان بار (Load) تصفیه بر روی سیستم‌های تکمیلی (تبادل رزینی یا EDI) را کاهش داده و به افزایش عمر کارکرد تجهیزات اصلی تصفیه خانه کمک نماید. همچنین وجود سامانه اسمز معکوس در نیروگاه‌ها می‌تواند به تولید آب مقطر کمک نماید و به مصارف مختلف از جمله آشامیدنی و شستشو برسد. از این رو اهمیت و ضرورت استفاده از سامانه اسمز معکوس با توجه به مطالعات میدانی و اطلاعات دریافتی از نیروگاه‌ها به خوبی واضح و نمایان است. در خصوص اهمیت احداث واحدهای جدید اسمز معکوس در نیروگاه‌ها به نظر می‌رسد که بحث تأمین بودجه اولیه از مشکلات نیروگاه‌ها است و در صورتی که این هزینه و بودجه تأمین شود مسئولین فنی راغب به احداث واحدهای اسمز معکوس در تصفیه خانه نیروگاه باشند.

نکته مهم تر و در یک نگاه کلی تر بحث اهمیت مصرف آب و محدودیت منابع آبی در کشور ما مطرح است. همان طور که بر همگان بویژه در دهه‌های اخیر روشن گردیده کشور ما دچار معضل کم آبی شده و متأسفانه این معضل در سال‌های آتی و یا دهه‌های بعدی ممکن است تبدیل به بحران شود. از این رو پرداختن به بحث تصفیه و بازیابی آب و بازگرداندن منابع آبی مصرف به به چرخه مصرف به طور حیاتی در کشور ما مطرح است. از این رو در احداث واحدهای اسمز معکوس در نیروگاه‌ها و همچنین پرداختن به موضوعات تحقیقاتی در این زمینه باید از نگاه کلی منافع کشور و توسعه پایدار نیز دیده شود. اگر از این منظر به موضوع و بحران کم آبی نگاه کنیم، بحث اولویت‌های تحقیقاتی در زمینه فناوری سامانه اسمز معکوس و تخصیص بودجه‌های احداث واحدهای اسمز معکوس در کشور نه تنها جنبه مفیدی خواهد داشت بلکه ضرورتی اجتناب‌ناپذیر برای نسل‌های آتی خواهد بود. لازم است که در موضوع اسمز معکوس با نگاه تأمین منابع آب بیشتر در کشور پرداخته شود. احداث واحدهای اسمز معکوس به تعداد چشمگیر در کشورهای حاشیه خلیج فارس نشان می‌دهد که در منطقه خاورمیانه یکی از مباحث چالش برانگیز کشورها بحث تأمین منابع آب شیرین خواهد بود.

۱۰-۴- امکان سنجی و ارزیابی تولید داخل غشاء یا تامین سامانه اسمز معکوس

در خصوص سنتز غشاهای اسمز معکوس منابع مشخصی در داخل کشور وجود ندارد. نبودن منابع اطلاعاتی و فنی در خصوص راه اندازی و ساخت غشاء اسمز معکوس به این خاطر است که تا کنون به این موضوع به عنوان نگاه به ساخت داخل پرداخته نشده است. بحث تأمین منومرهای اولیه جهت سنتز غشاء اسمز معکوس از جمله موارد پایه و اولیه برای فرآیند تولید غشاء می باشد. تولید منومرهای عمده می تواند از محصولات پتروشیمی و یا کارگاه ها یا واحدهای شیمیایی صنعتی به دست آید. اما به نظر می رسد که هزینه های بالای تولید این منومرها باعث شده که تا کنون رغبتی برای تولید منومرهای اولیه برای تولید غشاء وجود نداشته باشد. در کنار این موضوع نیاز به تجهیزات سنتز برای تولید غشاء کامپوزیت فیلم نازک جهت ساخت غشاء باعث گردیده که حرکتی در داخل کشور جهت تولید غشاء اسمز معکوس صورت نگیرد. برای ساخت غشاء می توان در قدم اول منومرهای اصلی را وارد نمود و بحث طراحی و ساخت کامپوزیت فیلم نازک را در دستور کار قرار داد. این مهم نیازمند حمایت دولت از واحدهای صنعتی شیمیایی کوچک برای این هدف و همچنین تضمین فروش محصولات در صورت داشتن کیفیت لازم است. با توجه به ظرفیت تصفیه خانه های نیروگاه ها و اینکه در این آمارگیری از حدود ۲۲ نیروگاه به دست آمد، تنها ۱۳ نیروگاه از سیستم اسمز معکوس استفاده می کردند که نشان می دهد زمینه استفاده از این سامانه در صنایع نیروگاهی وجود دارد. از طرفی کل نیروگاه هایی که مورد سوال قرار گرفتند بیش از ۴۰ نیروگاه بودند و این موضوع نشان می دهد که بحث ساخت غشاء اسمز معکوس می تواند در جهت تولید داخل مورد اجرا واقع شود. لازم به ذکر است که بازار هدف این پروژه تنها صنایع نیروگاهی هستند و با توجه به اینکه کاربرد عمده فرآیند اسمز معکوس در شیرین سازی آب است، بدون شک صرف هزینه و توان صنعت برای سنتز غشاء اسمز معکوس در برگشت سرمایه به کشور و همچنین تأمین منابع آبی بویژه برای کشوری مثل ایران با منابع محدود آبی بسیار مفید خواهد بود.

در خصوص بحث تأمین و نصب واحدهای اسمز معکوس که اکنون در کشور در حال اجرا است و در پرسشنامه های نیروگاه ها بدان اشاره شده ذکر چند نکته حائز اهمیت است. در ابتدا از لحاظ فنی و اقتصادی برای نصب واحد اسمز معکوس باید بیان داشت که عوامل مختلفی در طراحی و برآورد اولیه اقتصادی واحد اسمز معکوس تاثیرگذار خواهند بود. از مهمترین این عوامل ظرفیت واحد، زمین اختصاص داده شده، تجهیزات جانبی واحد، تعمیر و نگهداری و ... می باشد. به سختی می توان برآورد دقیقی از قیمت اولیه واحد اسمز معکوس در داخل کشور را به دست آورد زیرا از یک طرف سازنده قیمت واحد را به عنوان یک اطلاعات محرمانه در اختیار دیگران قرار نمی دهد. از طرف دیگر، کارفرما نیز در صورت داشتن اطلاعات قیمتی به طور معمول آن را به عنوان معیاری جهت بررسی شرکت های سازنده نزد خود نگه می دارد. از این رو برآورد اقتصادی واحد در داخل کشور به سختی امکان پذیر است. در صورتی که در آینده نیاز به سیاست گذاری دقیقی در زمینه نصب واحد اسمز معکوس و یا تولید غشاء آن وجود داشته باشد، باید از منابع دقیق و به طور رسمی برآورد قیمتی صورت گیرد. اما در خصوص هزینه های کلی واحد اسمز معکوس در فرآیند تصفیه آب نیروگاه می توان به نکات مهم و کلی اشاره کرد. یکی از این موارد بحث نوع برج خنک کن نیروگاه است. در میان برج های خنک کن خشک، نوع ACC کمترین مصرف را دارد و در یک برآورد اولیه برای یک واحد با ظرفیت تولید ۳۵۰ MW دارای برج ACC در حدود ۱۵ m³/h نیاز به آب دمین می باشد. برای یک بلوک سیکل ترکیبی که دارای برج ACC است می توان برآورد ۴۰ m³/h از آب جبرانی را در

نظر گرفت. البته این مقادیر به عنوان موارد اولیه و طراحی می‌باشد و به طور طبیعی مقداری به عنوان اطمینان در طراحی در آن در نظر گرفته شده است. نگاه صنعت برق کشور رفتن به سمت برج های خنک کن ACC است و همچنین احداث واحدهای بیشتر از نوع سیکل ترکیبی تا در آنها بتوان مصرف آب را کاهش داد. بنابراین در طراحی اولیه واحد اسمز معکوس نوع برج خنک کن یکی از عوامل مهم در نیروگاه و برآورد ظرفیت تصفیه خانه آن است. مورد دیگر در طراحی واحد اسمز معکوس در نیروگاه‌ها نحوه چینش آنها در تصفیه خانه در کنار سایر تکنولوژی ها است. همان طور که در اظهارات مسئولین فنی نیروگاه بیان شد جهت تصفیه آب و تولید آب دمین به طور معمول واحد اسمز معکوس به تنهایی جوابگو نیست و باید به صورت تلفیقی در کنار یک فناوری دیگر استفاده شود. در اغلب تصفیه خانه های نیروگاه‌های کشور این تلفیق به صورت واحد اسمز معکوس در کنار واحد رزین تبادل یونی است که در مجموع کیفیت آب را به زیر $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ می‌رساند. این چینش متداول ترین سامانه برای تولید آب دمین در نیروگاه‌های کشور است که از جمله در نیروگاه‌های دماوند، قم، گیلان و علی آباد کتول در حال بهره برداری است. اما از سال ۱۳۹۵ به بعد در برخی نیروگاه های کشور سامانه تلفیقی اسمز معکوس به علاوه الکترودیالیز (EDI) مورد توجه و نصب و بهره برداری قرار گرفته است. سامانه EDI در مقایسه با سیستم تبادل یونی مزایای بیشتر دارد. در سامانه تبادل یونی چون از اسید و سود در مراحل مختلف تصفیه و شستشو استفاده می‌شود، تجهیزات پیشرفته و مواد شیمیایی مصرفی بیشتری مورد نیاز است. این در حالی است که در سامانه EDI مواد مصرفی کمتر بوده و در ساخت تجهیزات آن به مواد پیشرفته نیازی نمی‌باشد. به علاوه تعداد تجهیزات جانبی در سامانه EDI کمتر از سامانه تبادل یونی می‌باشد، به طور مثال تعداد پمپ و مخازن در EDI کمتر است.

در طراحی سامانه اسمز معکوس عوامل مختلفی شامل ظرفیت نیروگاه، ظرفیت تصفیه خانه، سیستم خنک کن نیروگاه، کیفیت آب خوراک و کیفیت محصول درخواستی نیروگاه تأثیرگذار می‌باشند. اعداد طراحی اولیه نشان می‌دهد که برای یک بلوک سیکل ترکیبی با سیستم خنک کن ACC می‌توان میزان آب جبرانی را $20 \text{ m}^3/\text{h}$ در نظر گرفت. این اعداد اولیه در طراحی و چینش سامانه اسمز معکوس مهم خواهد بود. بحث چینش سیستم اسمز معکوس نیز در تصفیه خانه‌های کشور با توجه به فناوری و میزان کیفیت درخواستی نیروگاه انجام می‌شود. در طراحی و چینش سامانه اسمز معکوس، دو مفهوم اصلی شامل مرحله (Stage) و ردیف (Pass) وجود دارد. در چینش مرحله آب برگشتی (Reject) از مرحله اول به عنوان خوراک به مرحله دوم فرستاده می‌شود تا میزان آب تولیدی بهتر شود. در این چینش محصول (Permeate) مرحله اول با محصول مرحله دوم جمع شده و به عنوان تولید نهایی جمع آوری می‌گردد. در چینش ردیف، محصول خروجی مرحله اول به عنوان خوراک به مرحله دوم فرستاده می‌شود تا در نتیجه کیفیت آب محصول نهایی بالاتر رود. باید توجه داشت که در طراحی سیستم اسمز معکوس با تکنولوژی تکمیلی، اگر از سیستم EDI استفاده شود باید چینش اسمز معکوس دو ردیفی (Dual pass) باشد و اگر سیستم تصفیه خانه اسمز معکوس به همراه رزین تبادل یونی است باید چینش اسمز معکوس به صورت یک ردیف (One pass) باشد. همچنین تعداد مراحل (Stages) اسمز معکوس وابسته به کیفیت آب خوراک است. به طور مثال برای آب خوراک از منبع چاه که به طور معمول هدایت الکتریکی در حدود $500-6000 \mu\text{S}/\text{cm}$ دارد حتما باید از چینش دو مرحله ای اسمز معکوس در نیروگاه استفاده کرد.

با جستجو و پیگیری از صاحبان فن، اطلاعات اولیه ای از تعدادی از شرکت های وارد کننده ماژول غشایی اسمز معکوس به دست آمد که در ادامه آمده است. لازم به ذکر است که اغلب شرکت های داخلی ماژول را از خارج وارد می کنند و شرکت های محدودی غشاء را وارد و ساخت ماژول را در داخل انجام می دهند.

شرکت دلتانیروی گامبرون: این شرکت واحدهای مختلف آب شیرین کنی اسمز معکوس را در سطح کشور اجرا کرده است.

شرکت ابنیه پایدار سبز: این شرکت چندین واحد تصفیه آب از نوع اسمز معکوس در واحدهای پتروشیمی کشور احداث کرده است.

شرکت فاران: این شرکت فعالیت های خوبی در زمینه طراحی اولیه و تفضیلی برای سامانه های اسمز معکوس داشته است.

گروه صنعتی هفت: که طراحی و نصب تجهیزات مختلف سیستم اسمز معکوس را انجام می دهد.

البته با جستجو در منابع و مراجع، شرکت های داخلی دیگری نیز در دسترس هستند که تجهیزات مختلف سیستم اسمز معکوس را تأمین می نمایند. به نظر می رسد که با حمایت دولت و سرمایه گذاری در زمینه اسمز معکوس شرکت های بیشتری مایل به ورود به این زمینه باشند. اما حمایت و تضمین دولت در فروش محصولات و سرآوری بازارهای هدف می تواند به شکل گیری شرکت های بیشتر و ادامه دار بودن تحقیقات در زمینه اسمز معکوس کمک کننده باشد.

۱۰-۵- اولویت های پژوهشی صنعت برق در خصوص فرآیند اسمز معکوس

با جمع بندی مطالعات فازهای اول و دوم و همچنین اطلاعات دریافتی از صنایع نیروگاهی کشور، می توان موارد زیر را به عنوان بخشی از اولویت های پژوهشی صنعت برق در خصوص فرآیند اسمز به حساب آورد:

- مطالعه، بررسی و امکان سنجی در خصوص سنتز منومرهای پرکاربرد در ساخت غشاء پلی آمید جهت اسمز معکوس

- بررسی انواع منومرهای پرکاربرد در ساخت غشاء پلی آمیدی اسمز معکوس و امکان تأمین جهت تولید داخلی غشاء.

- بررسی و امکان سنجی ساخت یا تأمین غشاهای پلی سولفون به عنوان زمینه اصلی در غشاء کامپوزیت فیلم نازک.

- مطالعه و سنتز آزمایشگاهی غشاهای پلی آمیدی جهت استفاده در فرآیند اسمز معکوس.

- مطالعه و سنتز آزمایشگاهی غشا پلی سولفون به عنوان بستر غشاء اسمز معکوس.

- مطالعه و سنتز آزمایشگاهی غشا کامپوزیت فیلم نازک اسمز معکوس.

- انجام پروژه های تحقیقاتی در زمینه امکان سنجی بازیافت غشاهای مصرف شده اسمز معکوس در صنعت.

- امکان سنجی فنی و اقتصادی جهت طراحی واحد سنتز غشاء اسمز معکوس در کشور.

- تدوین استاندارد و دستورالعمل های کنترل کیفی غشاهای اسمز معکوس وارداتی.

با توجه به اهمیت موضوع اسمز معکوس و نظر به مشکلات تأمین منابع آبی کشور باید عنوان کرد که اولویت بالایی برای موضوعات تحقیقاتی در این زمینه مد نظر است. اما با توجه به منابع محدود کشور شاید بتوان اولویت بندی برای موضوعات پیشنهادی را در جدول ۱۰-۳ در نظر گرفت. در این جدول دو اولویت کوتاه مدت و بلند مدت در نظر گرفته شده که در آنها نیازهای کشور و وضعیت بودجه ای و اقتصادی کشور مد نظر قرار گرفته است.

جدول ۱۰-۳- اولویت بندی موضوعات پیشنهادی جهت زمینه تحقیقاتی اسمز معکوس

اولویت	موضوع	ردیف
کوتاه مدت	مطالعه، بررسی و امکان سنجی در خصوص سنتز منومرهای پر کاربرد در ساخت غشاء پلی آمید جهت اسمز معکوس	۱
کوتاه مدت	بررسی انواع منومرهای پر کاربرد در ساخت غشاء پلی آمیدی اسمز معکوس و امکان تأمین جهت تولید داخلی غشاء	۲
کوتاه مدت	بررسی و امکان سنجی ساخت یا تأمین غشاهای پلی سولفون به عنوان زمینه اصلی در غشاء کامپوزیت فیلم نازک	۳
بلند مدت	مطالعه و سنتز آزمایشگاهی غشاهای پلی آمیدی جهت استفاده در فرآیند اسمز معکوس	۴
بلند مدت	مطالعه و سنتز آزمایشگاهی غشا پلی سولفون به عنوان بستر غشاء اسمز معکوس	۵
بلند مدت	مطالعه و سنتز آزمایشگاهی غشا کامپوزیت فیلم نازک اسمز معکوس	۶
کوتاه مدت	انجام پروژه های تحقیقاتی در زمینه امکان سنجی بازیافت غشاهای مصرف شده اسمز معکوس در صنعت	۷
کوتاه مدت	امکان سنجی فنی و اقتصادی جهت طراحی واحد سنتز غشاء اسمز معکوس در کشور	۸
کوتاه مدت	تدوین استاندارد و دستورالعمل های کنترل کیفی غشاهای اسمز معکوس وارداتی	۹

۱۰-۶- شناسایی مراکز پژوهشی و پژوهشگران و متخصصین مرتبط با موضوع پروژه (پایه گذاری اولیه شبکه متخصصین)

طی مکاتبات با نیروگاه های مختلف و تبادل نظر با متخصصین فنی در این زمینه و همچنین با محققان دانشگاهی، لیستی از صاحب نظران در زمینه تصفیه آب و فرآیند اسمز معکوس به دست آمد که در جدول ۱۰-۴ متخصصان، اعضای شوراها و کمیته های راهبری، ناظران و داوران تخصصی در حوزه تصفیه آب و فرآیند اسمز معکوس جمع آوری شده است. لازم به ذکر است که در نیروگاه های دیگر که در این جدول اشاره نشده، متخصصان خوبی در زمینه تصفیه آب وجود دارند اما به دلیل مشغله کاری در نیروگاه نتوانسته اند به طور کامل در این پروژه همکاری نمایند.

جدول ۱۰-۴- لیستی از متخصصین و اعضای کمیته راهبری در حوزه تصفیه آب و فرآیند اسمز معکوس

ردیف	نام و نام خانوادگی	مرکز/موسسه آموزشی یا پژوهشی/شرکت	زمینه تخصصی
۱	مهندس دبیر	شرکت توسعه ۱ - مپنا	مهندسی شیمی
۲	دکتر مقبلی	دانشگاه علم و صنعت	مهندسی شیمی
۳	خانم مهندس مصلی نژاد	نیروگاه جهرم	مهندسی شیمی
۴	مهندس خردمند	نیروگاه قم	شیمی
۵	مهندس شوشتری	نیروگاه رامین اهواز	شیمی
۶	مهندس رادفر	نیروگاه شهید مفتح همدان	شیمی
۷	مهندس احمدی	پژوهشگاه نیرو	مهندسی شیمی
۸	دکتر اصغری نژاد	پژوهشگاه نیرو	شیمی

جمع بندی

با توجه به محدودیت منابع آب در کشور و لزوم سمت دهی تحقیقات جهت بررسی وضعیت آب در صنایع نیروگاهی، این پروژه با عنوان "آینده پژوهی سنتز غشاهای پلیمری مورد استفاده در فرآیند اسمز معکوس" پس از بررسی های اولیه مورد تصویب قرار گرفت. مطالعات در فاز اول نشان داد که روند رو به رشدی در جهت استفاده از تکنولوژی غشائی در دنیا وجود دارد. این روند در کشور ما نیز در سال های اخیر سرعت گرفته است و برخی از نیروگاه های قدیمی درصدد هستند تا روش های حرارتی تأمین آب مقطر را با فرآیندهای جدیدتر مثل اسمز معکوس جایگزین نمایند. مطالعات فاز اول نشان داد که در بین مواد مختلف در ساخت غشاء اسمز معکوس، پلیمرها توانسته اند سهم عمده ساخت غشاءهای تصفیه آب را به خود اختصاص بدهند که این امر به دلیل عملکرد صنعتی مناسب و اقتصادی بودن مواد پلیمری در ساخت غشاء است. نتایج نشان داد که پلی آمید مهمترین ماده در ساخت غشاءهای اسمز معکوس در بازارهای صنعتی است. در طی دهه های اخیر ساخت غشاءهای ترکیبی به صورت کامپوزیت فیلم نازک نیز پیشرفت های زیادی داشته است. مطالعات این فاز گزارش نشان داد که عمده مواد پلیمری در ساخت غشاء اسمز معکوس به صورت کامپوزیت فیلم نازک است که در آن لایه اصلی را پلی آمید تشکیل می دهد و پلی سولفون نیز به عنوان لایه نگهدارنده استفاده می گردد.

در فاز دوم مطالعات بر روی روش های سنتز غشاهای اسمز معکوس در دستور کار قرار گرفت. نتایج این فاز نشان داد که غشاء کامپوزیت فیلم نازک از واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP) بین یک منومر پلی آمین (که بهترین آن منومر MPD می باشد) و یک منومر پلی آسپیل هالید آروماتیکی (که بهترین آن TMC است) برای فرآیند RO تهیه شده است. تا به امروز، بیشترین غشاء TFC RO تجاری بر پایه فیلم نازک پلی آمیدی ساخته شده و عملکرد مناسبی در نمک زدایی و تصفیه آب از خود نشان داده است.

در فاز سوم پروژه بحث جمع آوری اطلاعات در خصوص فرآیند اسمز معکوس از نیروگاه های کشور در دستور کار قرار گرفت. برای این منظور پرسش نامه ای از نکات مورد نیاز در فرآیند اسمز معکوس تهیه گردید. سپس لیستی از نیروگاه های کشور تهیه شد و با پیگیری و جستجو اطلاعات تماسی آنها جمع آوری گردید. مکاتبات و ارسال پرسش نامه به بیش از ۴۰ نیروگاه کشور صورت گرفت. در ادامه پیگیری های زیادی برای رسیدن نامه و همچنین دریافت پاسخ از یکایک نیروگاه ها انجام گردید که در نهایت ۲۲ نیروگاه پاسخ های مربوطه را ارسال کردند. بررسی های اولیه نشان داد که تمام واحدهای اسمز معکوس به صورت وارداتی در کشور نصب می باشند. البته در سال های اخیر برخی شرکت ها با خرید ماژول غشائی از خارج توانسته اند بحث های محاسباتی سایر تجهیزات را انجام داده و این سیستم را در نیروگاه ها پیاده سازی نمایند.

در فصل چهارم مطالعات و تحلیل اطلاعات دریافتی از نیروگاه ها به جهت ترسیم آینده صنعت اسمز معکوس در کشور انجام شد. نتایج نشان داد که در حدود ۱۳ نیروگاه از لیست پاسخ داده شده، دارای فرآیند اسمز معکوس

هستند. همچنین اغلب متخصصین بر مفید بودن و لزوم نصب سیستم اسمز معکوس در نیروگاه های کشور تاکید داشتند. حتی در برخی از نیروگاه ها مثل نیروگاه رامین اهواز بحث جایگزینی سیستم آب مقطر ساز حرارتی با سیستم اسمز معکوس در دستور کار نیروگاه قرار دارد. یکی از مشکلات فرآیند اسمز معکوس که در جمع بندی اطلاعات فنی نیروگاه ها حاصل شد این بود که این سیستم به تنهایی قادر به تولید کیفیت آب دمین مورد نیاز نیروگاه ها نیست و باید در کنار یک تکنولوژی دیگر مثل رزین تبادل یونی و یا الکترودیالیز مورد استفاده قرار گیرد. جمع بندی نتایج نشان می دهد که بازار هدف غشاهای اسمز معکوس در صنعت نیروگاهی وجود دارد، اما با توجه به عدم تولید منومرهای تولید غشاء شاید برای بومی سازی بهتر باشد در قدم اول منومرها را وارد و سنتز غشاء اسمز معکوس به همراه ماژول سازی را به شکل بومی تولید کرد. در سال های آتی و با دریافت اطلاعات دقیق بازار هدف می توان به سمت تولید منومرها نیز پیش رفت که این امر مستلزم برآورد اقتصادی و چگونگی برگشت سرمایه، میزان ارزآوری محصول، حمایت دولت و تضمین بازار فروش محصول را دارد. به علاوه ذکر این موضوع نیز مهم است که بحث شیرین سازی با فرایند اسمز معکوس برای مصارف آب شرب از اهمیت ویژه ای در کشور برخوردار است و با لحاظ کردن این بازار بزرگ مصرفی آب شرب، قطعاً پرداختن به تولید غشاهای اسمز معکوس موجب کمک به صنعت کشور و جلوگیری از خروج ارز خواهد شد. ضمن اینکه کاهش منابع آبی در آینده باعث خواهد شد که بومی بودن این تکنولوژی به تقویت وضعیت دفاعی کشور در مواجهه با بحران های آب در کشور کمک نماید.

مراجع

- [1] Z Yang, et al., A review on reverse osmosis and nanofiltration membranes for water purification, *Polymers* 11 (2019) 1252.
- [2] D M Warsinger, et al., A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse, *Progress in Polymer Science* 81 (2018) 209-237.
- drinking- [3] WHO U, Millennium development goals: Progress on sanitation and programme for water: 2010 update report, geneva: WHO/UNICEF joint monitoring water supply (2010) ISBN 9789241563956.
- [4] K P Lee, T C Arnot, D Mattia, A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential, *Journal of Membrane Science* 370 (2011) 1-22.
- [5] B V Bruggen, et al., A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production, *Environmental Progress* 22(1) (2003) 46-56.
- [6] M Zahid, et al., A comprehensive review on polymeric nano-composite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science & Technology* 8(1) (2018) 1000179.
- [7] J Wang, et al., A critical review of transport through osmotic membranes, *Journal of Membrane Science* 454 (2014) 516-537.
- [8] S Pourjafar, A Rahimpour, M Jahanshahi, Synthesis and characterization of PVA/PES thin film composite nanofiltration membrane modified with TiO₂ nanoparticles for better performance and surface properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(4) (2012) 1398-1405.
- [9] A Zhang, et al., In situ formation of copper nanoparticles in carboxylated chitosan layer: Preparation and characterization of surface modified TFC membrane with protein fouling resistance and long-lasting antibacterial properties, *Separation and Purification Technology* 176 (2017) 164-172.
- [۱۰] سارا نام آور، سیمین ناصری و امیرحسین محوی، بررسی کارایی فرایند اسمز معکوس در حذف فلوراید از آب آشامیدنی، مجله آب و فاضلاب، شماره ۳ سال ۱۳۹۲.
- [11] <https://daneshline.com/reverse-osmosis-water-treatment>
- [12] <http://www.oas.org/DSD/publications/Unit/oea59e/ch20.htm>
- [13] J E Cadotte, et al., A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane, *Desalination* 32 (1980) 25-31.
- characterization and performance study of [14] H Mahdavi, T Shahalizade, Preparation, acetate membranes modified by aliphatic hyperbranched polyester, *Journal of Cellulose Membrane Science* 473 (2015) 256-266.
- [15] A Muhammed, et al., Polyvinyl alcohol–cellulose acetate composite reverses osmosis membranes: I. synthesis and characterization, *Hydrology: Current Research* 3 (2012) 131.
- [16] P Gorgojo, M F Jimenez-Solomon, A G Livingston, Polyamide thin film composite membranes on cross-linked polyimide supports: Improvement of RO performance via activating solvent, *Desalination* 344 (2014) 181-188.

- [17] A Giwa, et al., *A critical review on recent polymeric and nanoenhanced membranes for reverse osmosis*, *RSC Advances* 6 (2016) 8134-8163.
- [18] M Liu, et al., *Influence of the polyacyl chloride structure on the reverse osmosis performance, surface properties and chlorine stability of the thin film composite polyamide membranes*, *Journal of Membrane Science* 326 (2009) 205-214.
- [19] D Nikolaeva, et al., *Hydrogel surface modification of reverse osmosis membranes*, *Journal of Membrane Science* 476 (2015) 264-276.
- [20] W J Lau, et al., *A recent progress in thin film composite membrane: A review*, *Desalination* 287 (2012) 190-199.
- [21] N W Oh, J Jegal, K H Lee, *Preparation and characterization of nano filtration composite membranes using polyacrylonitrile (PAN). II. Preparation and characterization of polyamide composite membranes*, *Journal of Applied Polymer Science* 80 (2011) 2729-2736.
- [22] S Jiang, Y Li, B P Ladewig, *A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies*, *Science of the Total Environment* 595 (2017) 567-583.
- [23] M T Khan, et al., *How different is the composition of the fouling layer of wastewater reuse and seawater desalination RO membranes* *Water Research* 59 (2014) 271-282.
- [24] H Yan, et al., *The porous structure of the fully-aromatic polyamide film in reverse osmosis membranes*, *Journal of Membrane Science* 475 (2015) 504-510.
- [25] S C Chen, C F Wan, T S Chung, *Enhanced fouling by inorganic and organic foulants on pressure retarded osmosis (PRO) hollow fiber membranes under high pressures*, *Journal of Membrane Science* 479 (2015) 190-203.
- [26] M Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, *Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review*, *Desalination* 235 (2009) 199-244.
- [27] J M Gohil, P. Ray, *A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization: Potential for water treatment and desalination*, *Separation and Purification Technology* 181 (2017) 159-182.
- [28] A.L. Ahmad, M. Sarif, S. Smaeil, *Development of an integrally skinned ultrafiltration membrane for wastewater treatment: effect of different formulations of PSf/NMP/PVP on flux and rejection*, *Desalination* 179(1-3) (2005) 257-263.
- [29] B S Lalia, V Kochkodan, R Hashaikh, N Hilal, *A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship*, *Desalination* 326 (2013) 77-95.
- [30] S S S Loeb, *Sea water demineralization by means of an osmotic membrane*, 38 (1963) 117-132.
- [31] Y N Yang, et al., *The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSFUF membrane*, *Journal of Membrane Science* 288 (2007) 231-238.
- [32] J E Cadotte, R J Petersen, R E Larson, E E Erickson, *New thin-film composite seawater reverse-osmosis membrane*, *Desalination* 32 (1980) 25-31.
- [33] K. C. Khulbe, C. Feng, T. Matsuura, *The art of surface modification of synthetic polymeric membranes*, *Journal of Applied Polymer Science* 115(2) (2010) 855-895.
- [34] B J Abu Tarboush, et al., *Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules*, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 166-175.
- [35] S Y Kwak, D W Ihm, *Use of atomic force microscopy and solid-state Nmr spectroscopy to characterize structure-property-performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes*, *Journal of Membrane Science* 158 (1999) 143-153.

- [36] J Jegal, S G Min, K H Lee, Factors affecting the interfacial polymerization of polyamide active layers for formation of polyamide composite membranes, *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002) 2781–2787
- [37] Y Mansourpanah, S S Madaeni, A Rahimpour, Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance, *Journal of Membrane Science* 343 (2009) 219–228.
- [38] S S Madaeni, N Ghaemi, H Rajabi, Advances in polymeric membranes for water treatment, *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (2015) 3-41.
- [39] A Rahimpour, et al., Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening. *Applied Surface Science* 256 (2010) 1657-1663.
- [40] P W Morgan, *Condensation polymers: by interfacial and solution methods*, *Polymer Reviews Vol. 10*, Wiley New York, (1965) p. 19 –64.
- [41] J E Cadotte, K E Cobian, R H Forester, R J Petersen, Continued evaluation of in-situ-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes, *NTIS Report No. PB-253193*, loc. cit, 1976 (Apr).
- [42] D Li, H Wang, Recent developments in reverse osmosis desalination membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 4551–4566.
- [43] F A A Ali, et al., A novel approach to optimize the fabrication conditions of thin film composite ro membranes using multi-objective genetic algorithm II, *Polymers* 12 (2020) 494.
- [44] S Yu, M Liu, X Liu, C Gao, Performance enhancement in interfacially synthesized thin-film composite polyamide-urethane reverse osmosis membrane for seawater desalination, *Journal of Membrane Science* 342 (2009) 313–320.
- [45] G M Geise, et al., Water Purification by Membranes: The Role of Polymer Science, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48 (2010) 1685-1718.
- [46] M Theresa, M Pendergast, E M V Hoek, A review of water treatment membrane nanotechnologies, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 1946.
- [47] A L Ahmad, B S Ooi, Properties–performance of thin film composites membrane: study on trimesoyl chloride content and polymerization time, *J. Membr. Sci.* 255 (2005) 67–77.
- [48] M E Yakavalangi, S Rimaz, V Vatanpour, Effect of surface properties of polysulfone support on the performance of thin film composite polyamide reverse osmosis membranes, *Journal of Applied Polymer Science* 134(6) (2017) 44444.
- [49] H S Lee, et al., Polyamide thin film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 219 (2008) 48–56.
- [50] J Glater, M R Zachariah, A Mechanistic Study of Halogen Interaction with Polyamide Reverse-Osmosis Membranes, *ACS Symposium Series* 281 (1985) p. 345–358.
- [51] J Glater, S Hong, M Elimelech, The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane, *Desalination* 95(3) (1994) 325-345.
- [52] S P Hong, I C Kim, T Tak, Y N Kwon, Interfacially synthesized chlorine-resistant polyimide thin film composite (TFC) reverse osmosis (RO) membranes, *Desalination* 309 (2013) 18–26.
- [53] S Belfer, Y Purinson, O Kedem, Surface modification of commercial polyamide reverse osmosis membranes by radical grafting: an ATR-FTIR study, *Acta Polymerica* 49 (1998) 574–582

-
- [54] G Kang, Y Cao, *Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review*, *water research* 46 (2012) 584-600.
- [55] J S Louie, I Pinnau, M Reinhard, *Effects of surface coating process conditions on the water permeation and salt rejection properties of composite polyamide reverse osmosis membranes*. *Journal of Membrane Science* 367 (2011) 249-255.
- [56] A Kulkarni, D Mukherjee, W N Gill, *Flux enhancement by hydrophilization of thin film composite reverse osmosis membranes*. *Journal of Membrane Science* 114 (1996) 39-50.
- [57] E M Van Wagner, et al., *Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance*. *Journal of Membrane Science* 367 (2010) 273-287.
- [58] H Zou, et al., *Synthesis and characterization of thin film composite reverse osmosis membranes via novel interfacial polymerization approach*, *Separation and Purification Technology* 72 (2010) 256-262.
- [59] L Li, S B Zhang, X S Zhang, G D Zheng, *Polyamide thin film composite membranes prepared from 3,4',5-biphenyl triacyl chloride, 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine*, *Journal of Membrane Science* 289 (2007) 258-267.
- [60] W J Lau, A F Ismail, N Misdan, M A Kassim, *A recent progress in thin film composite membrane: A review*, *Desalination* 287 (2012) 190-199.

