

مروری بر ساخت و عملکرد غشاهای مقاوم برای کاربرد در نانوصافش حلال‌های آلی

مهدیه نامور محبوب*

استادیار مهندسی شیمی، مجتمع آموزش عالی گناباد

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۱/۱۴

پیام‌نگار: namvarmahboob@yahoo.com

چکیده

در دو دهه گذشته، نانوصافش حلال‌های آلی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. این نوع از فرایند غشایی با توجه به مزایایی چون مصرف انرژی کم و کاهش اتلاف حلال، می‌تواند گزینه مناسبی برای جایگزینی فرایندهای حرارتی جداسازی حلال باشد. با وجود این مزایا، در زمینه جداسازی حلال‌های آلی مطالعات محدود به مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی بوده و در مقیاس صنعتی چندان گسترش نیافته است. در واقع، انعطاف‌ناپذیری صنایع در تعریف فناوری نو، دشواری تهیه مدول‌های غشایی سرامیکی در مقیاس صنعتی، و نیز پایداری کم غشاهای بسپاری در برابر حلال‌های آلی، مهمترین عوامل در عدم گسترش مطلوب این فرایند در صنعت به‌شمار می‌آید. مقاله حاضر به معرفی انواع غشاهای بسپاری، معدنی و شبکه مختلط ساخته‌شده برای کاربرد در نانوصافش حلال‌های آلی و روش اصلاح ساختار آن‌ها می‌پردازد. همچنین، عملکرد و میزان مقاومت شیمیایی غشاهای ساخته شده طی فرایند جداسازی حلال بررسی می‌شود.

کلیدواژه‌ها: نانوصافش حلال‌های آلی، غشاهای بسپاری، غشاهای نانوکامپوزیت، پایداری شیمیایی

۱. مقدمه

محیط‌های آلی نیز می‌توان به بازیافت حلال در فرایندهای صنعتی اشاره کرد [۱ و ۲]. از غشای بسپاری نانوصافش به منظور جداسازی در محلول‌های آبی در صنعت در مقیاس گسترده‌ای سود جسته‌اند. البته، این نوع غشاء در تماس با محیط‌های آلی ناپایدار است و در نتیجه کاربرد آن در نانوصافش حلال‌های آلی چندان موفقیت‌آمیز نبوده است. بنابراین، از اوایل قرن بیستم مطالعات برای ساخت غشاهای مقاوم در برابر حلال‌های آلی آغاز شد [۱].

مانند سایر فرایندهای غشایی، نانوصافش حلال‌های آلی در دماهای پایین انجام می‌شود. بنابراین، در مقایسه با فرایندهای جداسازی

فرایند نانوصافش با اندازه روزنه بین ۰/۲ تا ۴ نانومتر، یکی از انواع فرایندهای غشایی است که توانایی جداسازی حل‌شونده‌ها با جرم مولکولی بین ۲۰۰ Da تا ۱۰۰۰ Da را از حلال با جرم مولکولی کمتر از ۱۰۰ Da دارد. نانوصافش در سیستم‌های آبی عمدتاً برای جداسازی پروتئین، حذف آفت‌کش‌ها و حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود. از کاربردهای نانوصافش در

* گناباد، مجتمع آموزش عالی گناباد، گروه مهندسی شیمی

بیشتر و پایداری آن در برابر حلال بالاتر خواهد بود. البته، غیبت گروه‌های واکنش‌دهنده‌ای چون پیوندهای غیراشباع، گروه -OH، گروه -NH آزاد و گروه‌های آلیفاتیک، پیوندهای با انرژی بالا نظیر C-F، C-Si، C-P و اتصال اتم‌ها به زنجیره بسپاری با پیوندهای چندگانه نظیر بسپارهای نردبانی، از عواملی‌اند که پایداری شیمیایی بسپار را افزایش می‌دهند [۱]، بسیاری از غشاهای بسپاری مقاوم در برابر حلال آلی دارای ساختار نامتقارن شامل زیر لایه متخلخل همراه با لایه بالایی متراکم است، که به دو صورت نامتقارن و کامپوزیت ارائه می‌شوند.

با توجه به آن چه بیان شد، برای ساخت غشای مقاوم در برابر حلال‌های آلی، بسپارهای با مقاومت شیمیایی زیاد، نظیر پلی اتر ایمید، پلی ایمید، پلی اتر کتن، پلی آکریلو نیتریل و پلی پروپیلن پیشنهاد می‌شود. برای افزایش پایداری شیمیایی غشا، روش‌های مختلفی چون اتصال عرضی شیمیایی، اتصال عرضی حرارتی، اتصال عرضی به کمک پرتو فرابنفش، و روش اصلاح توده‌ای توسط پژوهشگران گزارش شده‌است [۴-۶].

۲-۱ غشاهای بسپاری با ساختار نامتقارن

همان‌گونه که پیشتر بیان شد، نخستین گام در ساخت غشاهای بسپاری مقاوم در برابر حلال، انتخاب بسپاری است که در محدوده وسیعی از حلال‌های آلی غیرقابل حل و در برابر آنها مقاوم باشد. بر این اساس، تاکنون مطالعات فراوانی در زمینه ساخت غشاهای مقاوم در برابر حلال با ساختار نامتقارن انجام شده که در مواردی، غشاهای ساخته شده نیز با تولید انبوه به بازار راه یافته‌اند. البته، باید گفت که در مواردی مقاومت غشاهای ساخته شده در تماس با حلال‌های آلی ضعیف‌تر (با قابلیت انحلال بسپاری کمتر) بررسی شده‌اند. بنابراین، نمی‌توان استفاده از این نوع غشاها را در حلال‌های نسبتاً قوی‌تر چون دی متیل فرمامید و متیل پیرولیدون تعمیم داد. با در نظر گرفتن موارد یادشده، در ادامه مطالعات انجام شده برای ساخت غشای نامتقارن بسپاری را به اختصار بازگو خواهیم کرد.

غشای نامتقارن ارائه شده توسط وایت^۱ و همکاران [۷] به کمک نوعی بسپار پلی ایمید با نام تجاری ماتریمید^۲ (بسپار کاملاً ایمیدایز

حرارتی، میزان اتلاف حلال و امکان تجزیه مواد کاهش می‌یابد و مصرف انرژی به حداقل می‌رسد. همچنین، با توجه به ماهیت فرایندهای غشایی، نصب واحد آسان است و به راحتی می‌توان با فرایندهای جداسازی مرسوم آن را ترکیب کرد. البته، مهم‌ترین مسئله در ساخت غشا برای کاربرد در نانوصافش حلال‌های آلی، دستیابی به غشاء با پایداری شیمیایی دامنه‌دار در گستره وسیعی از حلال‌های آلی است.

انتخاب ماده برای ساخت غشای مقاوم در برابر حلال‌های آلی به پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، در دسترس بودن، قیمت و برهمکنش آن با اجزای خوراک بستگی دارد [۳]. بر این اساس، هر دو نوع غشای بسپاری و سرامیکی و یا مخلوطی از آنها، به منظور جداسازی در سیستم آلی قابل استفاده‌اند. غشاهای سرامیکی تحت فشار تغییر شکل نمی‌دهند، در تماس با حلال متورم نمی‌شوند و به راحتی می‌توان آنها را تمیز کرد. اما تهیه غشای سرامیکی در مدول‌های حلزونی یا لیاف توخالی برای کاربرد در مقیاس صنعتی به راحتی انجام نمی‌شود. از سوی دیگر، قیمت گران و شکنندگی این نوع غشا استفاده از آن را محدود می‌کند. در مقابل، غشاهای بسپاری نسبت به نوع معدنی پایداری کمتری در محیط‌های آلی دارند، اما مزایای غشای بسپاری نظیر انتخاب پذیری بالا، انعطاف‌پذیری در تهیه مدول غشایی و قیمت مناسب، استفاده از آن را در فرایندهای غشایی نظیر نانوصافش امکان‌پذیر می‌کند.

عمده مطالعات انجام شده در این زمینه، معطوف به ساخت غشاهای بسپاری نامتقارن و کامپوزیت با پایداری شیمیایی بالاست. البته، استفاده از ذرات معدنی در ساختار غشا به عنوان عامل افزایش پایداری شیمیایی غشای بسپاری نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در هر صورت، در این مقاله سعی شده است پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه ساخت غشاهای بسپاری، سرامیکی و شبکه مختلط مقاوم در برابر حلال‌های آلی مرور شوند.

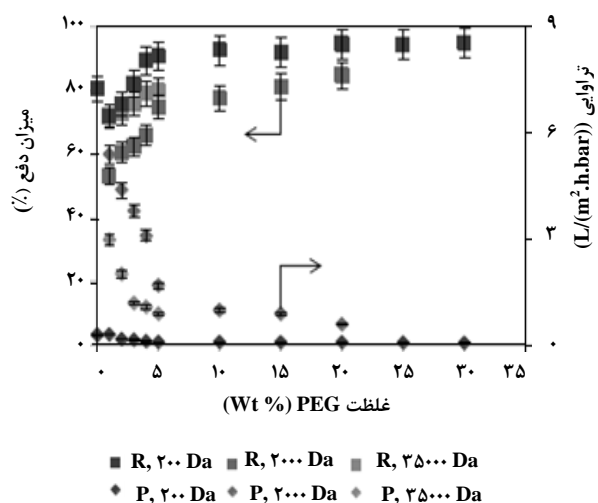
۲. غشای بسپاری

غشاهای بسپاری در تماس با حلال آلی به متورم یا حل شدن گرایش دارند و از نظر فیزیکی بی‌عیب و نقص باقی نمی‌مانند. بنابراین بسپاری که در محیط‌های آلی برای مصارف طولانی مدت به کار گرفته می‌شود، باید از نظر شیمیایی پایدار و در برابر فشردگی خنثی باشد. هر چه دمای انتقال شیشه بالاتر باشد سختی بسپار

1. White
2. Matrimid

همچنین، برای افزایش شار غشا از عملیات ناخالصی زدن اسیدی^۶ محلول استفاده شد. اسیدی که برای ناخالصی زدن در محلول بسیاری به کار می‌رود، به عنوان قالب برای ایجاد مسیر تراوش عمل می‌کند. به منظور بررسی عملکرد غشاء، ساخته شده، مقدار MWCO^۷ به کمک محلول اولیگومر استایرن در متانول در محدوده ۱۵۰ Da تا ۲۵۰ Da به دست آمد. همچنین، شار تراوه بین $24 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ تا $25 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ اندازه‌گیری شد.

هولدا^۸ و ون کلکام^۹ [۱۱] نوع جدیدی غشای پلی سولفون مقاوم را به منظور کاربرد در نانوصافش حلال‌های آلی معرفی کردند. در این پژوهش، غشای پلی سولفون با اضافه کردن PEG^{۱۰} (با جرم مولکولی ۲۰۰ Da، ۲۰۰۰ Da و ۳۵۰۰۰ Da) به عنوان افزودنی به محلول ریخته‌گری و به کمک روش جدایی فاز ساخته شد. عملکرد غشاهای ساخته شده در جداسازی رز بنگال^{۱۱} از ایزوپروپانول مطالعه شد. نتایج جداسازی برای غشاهای پلی سولفون حاوی سه دسته PEG در درصد‌های مختلف افزودنی را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید. بررسی نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که تنها غشای حاوی PEG با جرم مولکولی ۲۰۰ Da در محدوده نانوصافش قرار می‌گیرد.



شکل ۱. اثر جرم مولکولی و غلظت PEG بر شار تراوه و ضریب دفع غشای پلی سولفون [۱۱].

شده ۵ (۶) آمینو-۱ - (۴- آمینوفنیل) - ۱ و ۳- تری متیلیندان^۱ و بنزوفنون تتراکربوکسیلیک دی انیدرید) برای جداسازی مخلوط روغن پایه و حلال‌های واحد موم‌زدایی تولید شد. مطالعات انجام شده از جانب وایت و همکاران، مبنای ساخت غشاهای تجاری به منظور استفاده در بازیافت حلال واحد موم‌زدایی روغن پالایشگاه بیومونت تگزاس است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، این غشا توانایی جداسازی مخلوط روغن- حلال را به میزان ۹۸٪ با شار تراوه $16/1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ دارد.

به همین ترتیب، کنگ^۲ و همکاران [۸] مطالعه‌ای را در زمینه ساخت غشای نامتقارن پلی ایمید برای بازیافت حلال واحد موم‌زدایی روغن ارائه دادند. بسیار پلی ایمید به کار رفته برای ساخت غشا از بسپارش ۲۰۲- بیس (۳ و ۴ دی کربوکسی فنیل) هگزافلوروپروپان دی انیدرید^۳ و دی آمین حلقوی به‌دست آمد. آزمایش‌های جداسازی، ضریب دفع ۹۳٪ و شار تراوه $12 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ را برای غشا پلی ایمید در دمای محیط و فشار ۱۵ bar نشان می‌دهد.

علاوه بر ماتریمید، انواع دیگر تجاری بسیار پلی ایمید نظیر XU-218 و نیز بسیار پلی اتر ایمید (Ultem 1000) به منظور ساخت غشای نامتقارن توسط ویت^۴ و همکاران به کار گرفته شده‌اند. نتایج حاصل از مطالعه یادشده نشان می‌دهند که غشا در برابر پلاستیکی شدن در محلول حاوی کتن مقاومت نمی‌کند [۹].

در پژوهش‌های سیرام^۵ و همکاران [۱۰]، شرایط ساخت غشا از جنس پلی آنیلین با ساختار نانو متخلخل پایدار در برابر حلال‌های آلی بررسی شد. مشکلات موجود در ساخت غشاهای بسیاری پلی آنیلین نیز رفع شده است، که از آن جمله می‌توان به افزایش شار تراوه، جلوگیری از ژله‌ای شدن محلول ریخته‌گری در غلظت‌های پایین بسیار، و افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی غشا اشاره کرد. پلی آنیلین در گروه بسپارهای رسانا قرار می‌گیرد و با توجه به در دسترس بودن، پایداری، سنتز آسان و قیمت پایین، همواره مورد توجه بوده است. به منظور ایجاد تأخیر در ژله‌ای شدن، و به بیانی دیگر، افزایش غلظت پلی آنیلین در محلول ریخته‌گری، آمین ثانویه ۴- متیل پیریرین (4MP) به محلول بسیاری افزوده شد.

6. Acid Doping
7. Molecular Weight Cut Off
8. Holda
9. Vancelcom
10. Poly Ethylene Glycol
11. Rose Bengal

1. 5(6) Amino-1(4-Aminophenyl)-1,3-Trimethylindane
2. Kong
3. 2,2-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) Hexafluoropropane Dianhydride
4. Wight
5. Sairam

۱-۲- افزایش پایداری شیمیایی غشاهای با ساختار نامتقارن

به کمک اتصال دهنده‌های عرضی

یکی از مرسوم‌ترین روش‌های افزایش پایداری شیمیایی غشاهای بسیاری، استفاده از مواد اتصال دهنده عرضی است. این مواد با ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیره‌های بسیاری، تحرک زنجیره‌ها و به دنبال آن قابلیت تورم یا انحلال بسیار را کاهش می‌دهند. انتخاب ماده‌ی اتصال دهنده، به ساختار شیمیایی بسیار بستگی دارد. مثلاً برای غشاهای پلی‌ایمیدی معمولاً از دی‌آمین‌ها نظیر هگزان دی‌آمین، اتیلن دی‌آمین و پارازایلین دی‌آمین استفاده می‌شود [۱۲].

پژوهشهای ورنیک^۱ [۱۳] نشان می‌دهند که غشا از جنس سلولز استات توانایی جداسازی حلال‌های قطبی، بخصوص کتن‌ها را از روغن موم‌زدایی شده دارند. یکی از خصوصیات سلولز استات، درصد وزنی گروه استیل و یا درجه جایگزینی است که به ایجاد تفاوت بین انواع بسیار سلولز استات موجود در بازار منجر می‌شود. سلولز استات با ۳۹/۸ wt. % استیل (درجه جایگزینی ۲/۵۴) پرکاربردترین نوع این بسیار است که در ساخت انواع غشاهای تصفیه آب و فاضلاب به کار گرفته شده است. این درجه از بسیار سلولز استات در برخی از حلال‌های آلی پایدار نیست. معمولاً، برای ساخت غشای سلولز استات مقاوم در برابر حلال‌های آلی، بسته به نوع حلال، بسیار با درجه جایگزینی بین ۰/۶ تا ۲ گزینه مناسبی است. در پژوهش انجام شده توسط ورنیک و همکاران، غشاهای سلولز استات به کمک بسیار با درجه جایگزینی ۱/۷ و ۱/۸ سنتز شدند. اگر چه غشاهای تهیه شده در حلال‌های واحد موم‌زدایی حل نمی‌شوند، اما برای افزایش مقاومت در برابر تورم در حلال، غشاهای به کمک اپیکلروهایدرین اتصال عرضی شدند. عملکرد غشاهای ساخته شده در جداسازی روغن پایه از مخلوط حلال متیل ایزوبوتیل کتن و متیل اتیل کتن بررسی شد. بنابر نتایج به دست آمده، غشای سلولز استات با درجه جایگزینی ۱/۷ توانایی جداسازی روغن با ضریب دفع ۹۹/۳٪ و شار تراوه (L/(m².h)) ۷/۵۶ را دارد. بررسی نتایج حاصل از جداسازی روغن توسط غشای سلولز استات با درجه جایگزینی ۱/۸ نیز حداکثر ضریب دفع ۹۵٪ و شار تراوه (L/(m².h)) ۵/۰۴ را نشان می‌دهد.

در مطالعات زو^۲ و همکاران [۱۴]، از یک مونوآمین آب دوست با نام

تریس (هیدرو-زایمتیل) آمینو متان^۳ برای افزایش پایداری شیمیایی پلی‌ایمید استفاده شد. در این روش، مونوآمین یادشده به محلول بسیاری افزوده شده و در واقع روش اصلاح توده‌ای برای بهبود پایداری غشای پلی‌ایمید به کار رفت. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان می‌دهد که طی فرایند جداسازی مواد رنگی از حلال ایزوپروپیل الکل، شار تراوه برای غشای اصلاح شده، نسبت به غشای خالص ۲۷۰ درصد افزایش داشته است. این در حالی است که کاهش ناچیزی در درصد دفع رنگ مشاهده شده است. البته شار حلال دی‌متیل فرم آمید برای غشای ساخته شده، با افزایش درصد مونوآمین کاهش و درصد دفع حل شونده افزایش یافته است.

والتچوا^۴ و همکاران [۱۵]، برای ساخت غشای نامتقارن مقاوم در برابر حلال آلی بسیار پلی‌بنزومیدازول^۵ را به کار برده و برای افزایش پایداری شیمیایی غشا از دو نوع اتصال دهنده عرضی آلیفاتیک (دی بروموبوتان) و آروماتیک (دی بروموپارازایلین) استفاده کردند. نکته قابل توجه پایداری بالای این غشا در مقایسه با غشاهای مرسوم مقاوم در برابر حلالی چون غشای نامتقارن پلی‌ایمید است. در این مطالعه برای بررسی پایداری شیمیایی، غشاء ساخته شده به طور جداگانه در معرض مخلوط دی‌کلرو استیک اسید/ استونیتریل، پیپریدین/ دی‌متیل فرم‌آمید و مونواتانول آمین/ آب قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای پلی‌بنزومیدازول اتصال عرضی شده به وسیله دی بروموپارازایلین در برابر مخلوط‌های آلی یادشده و نیز در محدوده وسیعی از pH محلول مقاوم است. علاوه بر این، نتایج جداسازی حلال شامل شار تراوه و درصد دفع حل شونده تکرارپذیر است.

بورگال^۶ و همکاران [۱۶] عملکرد غشاء نامتقارن پلی‌اتر کتن در نانوصافش حلال‌های آلی قطبی نظیر دی‌متیل فرم‌آمید و تتراهیدروفورون را بررسی کردند. همچنین، پایداری شیمیایی غشا در برابر حلال‌های آلی و محیط اسیدی یا بازی مطالعه شد. برای این منظور، غشاء نامتقارن به کمک چهار نوع بسیار پلی‌اتر کتن گوناگون ساخته شد. نتایج به دست آمده نشان داد که درجه سولفونه شدن پایین بوده و غشاهای ساخته شده پایداری شیمیایی بالایی را در محدوده وسیعی از pH و در تماس با حلال آلی بروز می‌دهند.

3. Tris(hydro-Xymethyl) Aminomethane

4. Valtcheva

5. Polybanzomidazole

6. Burgal

1. Wernick

2. Xu

شد. شار تراوه و ضریب دفع بهینه غشاهای ساخته شده، با توجه به بررسی شرایط تیمار حرارتی مختلف، در دمای 125°C ، به ترتیب، معادل $58/3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ و $87/2\%$ به دست آمد.

در مطالعات لی و همکاران^۴، اثر پلی پیرویل (PPy) بر بهبود عملکرد دو نوع غشا بسپاری مخلوط^۵ پلی سولفون/ پلی اتر اتر کتن سولفون (PSF/SPEEK^۶)، پلی سولفون/ پلی ایمید (PSF/PI) و غشا هیدرولیز شده PAN (PAN-H)^۷ بررسی شد [۱۹]. PPy، بسپار با مقاومت شیمیایی بالا و در تمامی حلال‌های آلی غیر قابل حل است. این ماده، در مقایسه با بسپارهای معمول انرژی سطحی بالایی دارد و رسانای الکتریسیته نیز هست. با توجه به حلالیت پایین آن، معمولاً از بسپارش درجا برای پوشش دهی سطوح با این ماده استفاده می‌شود. PPy با قرار گرفتن در میان زنجیره‌های بسپاری، سطح غشا را متراکم‌تر می‌کند و تورم آن را در حلال‌های آلی به شدت کاهش می‌دهد. البته، غلظت‌های بالای آن می‌توانند سبب کاهش تراوش پذیری شوند. وقتی PPy در حضور گروه‌های اسیدی چون سولفونیک SPEEK و گروه COOH غشاء PAN-H هیدراته می‌شود، بار مثبت پیدا خواهد کرد. بنابراین، اگر حل‌شونده بار دار باشد، در نتیجه اختلاف در بار و نیز در ابعاد، امکان افزایش میزان دفع حل‌شونده توسط غشاء اصلاح شده فراهم می‌شود. برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده، جداسازی رز بنگال از حلال آلی ایزوپروپانول، دی متیل فرم‌امید و تترا هایدروفون انتخاب شد. بنابر نتایج به دست آمده، بهترین مقادیر ضریب دفع و تراوش‌پذیری مربوط به غشاء PAN-H / PPy، به ترتیب، معادل 99% و $2/68 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ برای خوراک حاوی ایزوپروپانول، 98% و $67/1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ برای خوراک حاوی تترا هایدروفون، و 91% و $0/5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ برای خوراک حاوی دی متیل فرم‌امید است. در پژوهش‌های چن^۸ و همکاران [۲۰]، غشاء کامپوزیت نانوصافش با بسپارش بخار استایرن طی پلاسمای دما پایین روی غشاء ابرصافش از جنس PAN ساخته شد. عملکرد و پایداری غشای تهیه شده در جداسازی خوراک شامل $17 \text{ wt}\%$ روغن پایه، $33 \text{ wt}\%$ تولوئن و $50 \text{ wt}\%$ متیل اتیل کتن بررسی شده است. در جدول (۱)، نتایج جداسازی مخلوط تولوئن- متیل اتیل کتن- روغن پایه درج شده است.

علاوه بر این، خشک کردن غشا پس از فرایند معکوس فاز سبب کاهش اندازه حفره‌های غشا، و در نتیجه تبدیل آن از غشای فراصافش به غشای مناسب برای نانوصافش شد.

۲-۲ غشاهای با ساختار کامپوزیت

از جمله عیب و ایرادهای غشاء با ساختار نامتقارن می‌توان به شار تراوه پایین برای برخی حلال‌های غیر قطبی و قطبی اشاره کرد. برای غلبه بر این مشکل، ساخت غشاهای کامپوزیت لایه نازک^۱ (TFC) پیشنهاد شده است. از ویژگی‌های غشای TFC می‌توان به امکان کنترل و بهینه سازی شرایط ساخت لایه نگهدارنده و لایه‌ای با انتخاب‌پذیری دامنه‌دار به صورت مجزا اشاره کرد. این خاصیت سبب بهبود عملکرد غشاهای کامپوزیت نسبت به غشاهای با ساختار نامتقارن می‌شود. در ساخت غشای کامپوزیت مقاوم در برابر حلال باید هر دو لایه نگهدارنده و لایه انتخاب‌پذیر، پایداری شیمیایی بالایی داشته باشند. بنابراین، مطالعات انجام شده در زمینه ساخت غشاهای کامپوزیت به دو بخش بهبود پایداری لایه نگهدارنده و بهبود پایداری لایه انتخاب‌پذیر به کمک فرایندهای اصلاحی تقسیم می‌شوند.

در پژوهش‌های کومار^۲ [۱۷] و همکاران، غشاء کامپوزیت شامل لایه نگهدارنده فراصافش از جنس PAN و لایه انتخاب‌پذیر از بسپار آبدوست کیتوسان ساخته شد. میزان مقاومت غشاء ساخته شده در برابر تغییرات pH و تماس با حلال‌های آلی نیز بررسی شد. به این ترتیب، که پس از آماده سازی غشاء، عملیات اتصال عرضی بر روی آن به کمک اتصال‌دهنده گلو تار آلدئید انجام شد تا پایداری غشا در برابر حلال‌های آلی و pH کمتر از ۷ تأمین شود. نتایج میزان مقاومت در برابر تورم غشاء در حلال‌های متانول، اتانول، ایزوپروپانول، متیل اتیل کتن، اتیل استات و هگزان در زمان حرارت‌دهی $0/5$ و 1 h نشان داد که با افزایش زمان اتصال عرضی و غلظت گلو تار آلدئید، به عنوان اتصال‌دهنده، درصد تورم حلال‌های هگزان، اتیل استات و متیل اتیل کتن کاهش می‌یابد. در حالی که این تغییرات در اتانول، متانول و ایزوپروپیل الکل عکس آن هستند. در پژوهش‌های پاسترناک^۳ [۱۸] در زمینه جداسازی روغن از حلال‌های آلی، غشاء کامپوزیت طی اتصال عرضی حرارتی انیدرید مالئیک اسید و پلی آلیفاتیک ترپن روی لایه نگهدارنده PAN سنتز

4. Li et al.
5. Blend
6. Sulfonated Poly Ether Ether Keton
7. Hydrolyzed Polyacrylonitrile
8. Chen

1. Thin Film Composite Membrane
2. Kumar
3. Pasternak

جدول ۱. نتایج جداسازی مخلوط تولوئن- متیل اتیل کتن- روغن پایه.

غلظت خوراک (wt. %)			غلظت تراوه (wt. %)			ضریب دفع (%)	شار تراوه (kg/m ² h)
کل	متیل اتیل کتن	تولوئن	کل	متیل اتیل کتن	تولوئن		
۸۳/۹۴	۵۰/۴	۳۳/۵	۹۸/۴۲	۶۱/۸۴	۳۶/۵۸	۹۰/۲	۲/۶

امکان عبور از غشاء و ایجاد شار را فراهم می‌آورد. به منظور بررسی اثر خواص فیزیکی- شیمیایی لایه نگهدارنده بر عملکرد غشاء کامپوزیت، مطالعاتی از جانب سولومون انجام شد که طی آن غشاء کامپوزیت پلی آمید با لایه نگهدارنده از جنس PEEK ساخته و با غشاء کامپوزیت پلی آمید- پلی ایمید مقایسه شد [۲۲]. بررسی نتایج آزمایش تعیین MWCO و شار حلال‌های قطبی و غیر قطبی نشان داد که آب دوستی و یا آب‌گریزی لایه نگهدارنده می‌تواند در بهینه‌سازی شار حلال‌های قطبی و غیرقطبی بدون تغییر در انتخاب‌پذیری غشاء تأثیر گذارد. مثلاً، در شرایط مشابه ساخت غشاء کامپوزیت، غشاء با لایه نگهدارنده PEEK، حلال‌های غیرقطبی نظیر تولوئن را با سرعت بیشتری نسبت به غشاء کامپوزیت پلی آمید- پلی ایمید از خود عبور می‌دهد (شکل ۲). باید گفت که لایه نگهدارنده از جنس PEEK نسبت به پلی ایمید دارای زبری کمتر و آب‌گریزی بیشتری است.

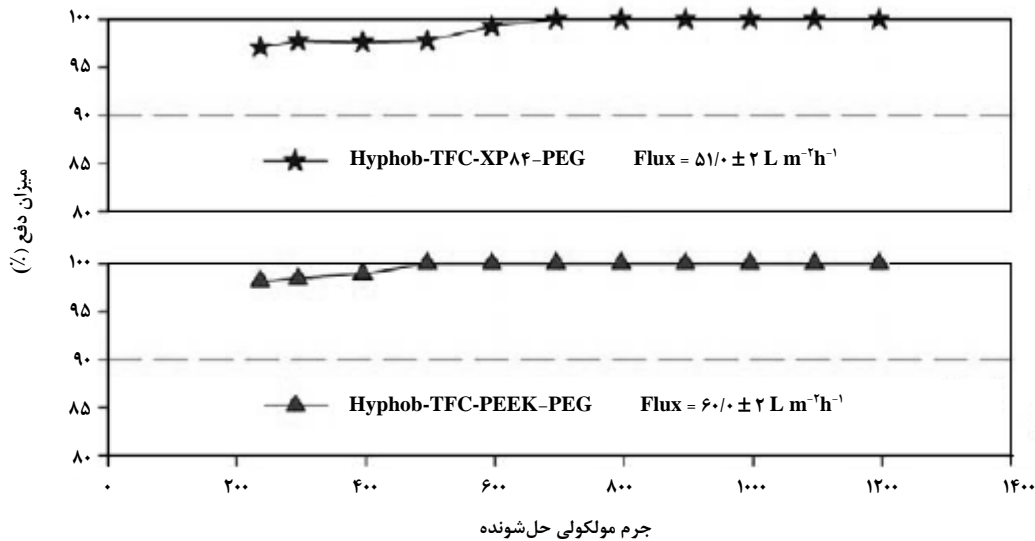
سولومون^۱ و همکاران [۲۱]، نسل جدیدی از غشاهای مقاوم در برابر حلال‌های آلی را تحت عنوان غشای کامپوزیت نازک لایه معرفی کردند که در حلال‌های قوی چون دی‌متیل فرمامید نیز پایدار است. غشای کامپوزیت نازک لایه یادشده شامل لایه بالایی پلی آمید است که از طریق بسپارش بین سطحی روی لایه نگه‌دارنده پلی ایمید تشکیل شده است. در این پژوهش، برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده در جداسازی حلال‌های آلی، میزان MWCO با تعیین ضریب دفع اولیگومرهای استایرن در حلال‌های آلی به همراه شار تراوه به‌دست آمد (جدول ۲). بررسی نتایج حاصل نشان داد که برای افزایش شار تراوه بدون کاهش ضریب دفع، افزودن پلی اتیلن گلایکول (PEG) به محلول سازنده لایه نگه‌دارنده و نیز فروبردن غشای کامپوزیت نازک لایه ساخته شده در حلال فعال‌کننده^۲ روش‌های مناسبی‌اند. همچنین، روش دوم برای برخی حلال‌ها که قبل از فعال‌سازی دارای شار نیستند،

جدول ۲. مقادیر شار تراوه برای غشاء کامپوزیت پلی آمید- پلی ایمید (MWCO = ۳۰۰ Da).

توضیحات	شار حلال L/(m ² .h)				
	تولوئن	اتیل استات	استن	دی‌متیل فرم آمید	متانول
بدون اصلاح	۰	-	۰/۳	۸/۶	۷
اصلاح لایه نگهدارنده به کمک PEG	-	-	-	۴۶/۱	۱۴/۹
اصلاح لایه نگهدارنده به کمک حلال فعال‌کننده	۲/۴	۲۶	۷۱	-	۲۳/۹

1. Solomon

2. Activating Solvent



شکل ۲. ضریب دفع برحسب جرم مولکولی. (الف) غشاء پلی آمید- پلی ایمید، (ب) غشاء پلی آمید/ پلی اتر اتر کتن [۲۲].

به دست آمد. نکته قابل توجه در این غشاء ایجاد لایه متراکم به صورت ترکیبی از دو بسپار آب دوست و آب گریز روی لایه نگهدارنده است.

ابوربیه^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۵ [۲۵]، نوع جدیدی از لایه نگهدارنده را برای ساخت غشاهای کامپوزیت نازک لایه مقاوم در برابر حلال ارائه دادند. بنابر گزارش آنان، که لایه نگهدارنده ساخته شده از بسپار اتصال عرضی شده پلی تیو سمی کاربازاید پایداری شیمیایی بالایی را در برابر حلال‌های آلی aprotic دارد. غشاء کامپوزیت پلی آمیدی تهیه شده به کمک لایه نگهدارنده یادشده، شار عبوری بالایی را نیز برای حلال‌های آلی چون تتراهیدروفرون، دی متیل فرم‌امید و دی متیل سولفو کساید دارد.

در پژوهش‌های نامور^۵ و پاکیزه^۶ [۲۶]، برای ساخت غشاء کامپوزیت پلی آمیدی، لایه نگهدارنده بسپار پلی اتر ایمید انتخاب و از روش اصلاح توده‌ای برای افزایش پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی آن استفاده شد. بر اساس روش اصلاح توده‌ای، بسپار سازنده غشاء با مواد اصلاح‌کننده مخلوط و سپس محلول حاصل ریخته‌گری می‌شود. به این ترتیب، امکان برقراری پیوندهای قوی بین اصلاح‌کننده و زنجیره بسپار در ضمن تشکیل فیلم غشاء

ولکو^۱ و همکاران، از بسپار شیشه‌ای PTMSP برای پوشش‌دهی لایه نگهدارنده از جنس پلی اکریلو نیتریل استفاده کردند [۲۳]. این نوع بسپار ساختار نانو متخلخل مناسبی را حین پوشش‌دهی روی سطح لایه نگهدارنده ایجاد می‌کند، و در حلال‌های آلی چون کتن‌ها و الکل‌ها پایدار است. به منظور بررسی اثر ضخامت لایه انتخاب‌پذیر ($6/3 \mu\text{m}$ تا $0/7 \mu\text{m}$) بر عملکرد غشاء، شار تراوه حلال‌های متانول، اتانول و استن، و نیز ضریب دفع رمازول بریلینت بلو^۲ با جرم مولکولی $626/5 \text{ Da}$ و دارای بار منفی محاسبه شد. بررسی نتایج نشان داد که مقدار بهینه پارامترهای عملکرد برای غشاء کامپوزیت شامل لایه انتخاب‌پذیر با ضخامت $1 \mu\text{m}$ به دست می‌آید.

در پژوهش‌های ژانگ^۳ و همکاران [۲۴]، در زمینه بهبود مقاومت لایه PDMS، این بسپار را با پلی اتیلن ایمین مخلوط کردند. از تری مسویل کلراید نیز به عنوان ماده اتصال‌دهنده بین PDMS و تکپار پلی اتیلن ایمین بهره بردند. عملکرد و میزان مقاومت غشا در حلال‌های ایزوپروپانول، بوتانول، اتیل استات و هپتان مطالعه شد. بررسی نتایج جداسازی نشان داد که مقدار MWCO غشاء کامپوزیت ساخته شده معادل 600 Da است. شار تراوه برای حلال‌های یادشده نیز، به ترتیب، $37/8$ ، $3/5$ ، $5/4$ و $4/7$ لیتر بر متر مربع ساعت

4. Aburabie
5. Namvar
6. Pakizeh

1. Volkov
2. Remazol Brilliant Blue R
3. Zhang

حاوی ۰/۵ و ۱ درصد وزنی MWCNT توانایی جداسازی ۱۰۰ درصد گلیسرول را از زیست‌گازوئیل سنتزی دارد. با افزایش غلظت پرکننده در شبکه بسیار، ابعاد حفره‌های ساختار غشا کاهش یافته در حالی که زبری و آب دوستی سطح غشاء افزایش پیدا کرده است. علاوه بر این، آزمایش‌های انجام شده نشان داد که افزودن MWCNT به بسیار سبب بهبود پایداری شیمیایی و حرارتی غشاء نانوکامپوزیت حاصل در مقایسه با غشاء خالص پلی‌ایمید شد.

۳-۲ غشا نانوکامپوزیت نازک لایه^۵

در پژوهش‌های باسو^۶ و همکاران، اثر سه نوع MOF، [Cu(BTC)₂]، MIL-53(AL) و ZIF-8 بر ساختار و عملکرد لایه PDMS به منظور جداسازی رزنگال از ایزوپروپانول بررسی شد [۲۹]. MOFs مواد بلوری متخلخلی‌اند که از اتصال یون‌های فلزی به لیگاند‌های آلی، چون اسید پلی‌کربوکسیلیک تهیه شده و در برابر حرارت دارای سطح تماس و پایداری زیادی‌اند.

اگرچه گرایش به تورم PDMS سبب استفاده کم از این ماده در جداسازی حلال‌های آلی می‌شود، اما روش‌هایی چون هالوژن‌دار کردن و یا اتصال عرضی، به افزایش پایداری شیمیایی آن کمک می‌کند. روش‌های یادشده، با وجود افزایش انتخاب‌پذیری لایه PDMS سبب کاهش شار تراوه می‌شود که برای رفع این مشکل ساخت غشا شبکه مختلط پیشنهاد شده‌است. البته، پراکندگی نامناسب و عدم تطابق ذرات پرکننده و بسیار می‌تواند سبب ایجاد حفره و به دنبال آن کاهش کارایی غشا بشود. در پژوهش‌های باسو و همکاران، برای رفع نواقص بین سطحی، سطح پرکننده به کمک MSTFA^۷ عامل دار شد. به این ترتیب، پس از اصلاح سطح ذرات MOF، آب‌گریزی سطح و چسبندگی آن با زنجیره PDMS افزایش یافت. بررسی اثر پرکننده بر کاهش گرایش به تورم به کمک اتصالات عرضی فیزیکی، نشان داد که با اصلاح سطح پرکننده گرایش به تورم نیز به شدت کاهش یافته است. علاوه بر این، بررسی نتایج جداسازی ارائه شده در شکل (۳) نشان داد که با اصلاح سطح پرکننده، میزان ممانعت از عبور حل‌شونده افزایش یافته است.

ایجاد می‌شود. در این مطالعه، برای اصلاح لایه نگهدارنده، نانوذرات سیلیکا به کمک آمینوپروپیل دی‌اتوکسی متیل سیلان آمین‌دار شده و سپس به عنوان ماده اصلاح‌کننده در محلول پلی‌اتر ایمید به کار گرفته شد. ساختار و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی لایه نگهدارنده، شامل درصد‌های مختلف از سیلیکای اصلاح شده (۰ wt.% تا ۲۰ wt.%) ارزیابی شد. بنابر نتایج حاصل، لایه نگهدارنده حاوی ۵ wt.% سیلیکای اصلاح شده بهترین گزینه برای تهیه غشاء کامپوزیت نازک لایه است. عملکرد غشاء در جداسازی متیل اتیل کتن و تولوئن از روغن موم زدایی شده (جرم مولکولی ۵۶۰ Da) بررسی شد. شار تراوه (۱۰/۴ L/(m².h)) و ضریب دفع روغن (۹۴/۷۲٪) نشان می‌دهد که غشاء جدید ساخته شده از پتانسیل کاربرد در جداسازی حلال‌های موم زدایی از روغن برخوردار است.

۳. غشاء شبکه مختلط^۱

۱-۱ غشاء نانوکامپوزیت با ساختار نامتقارن

سوروکو^۲ و لیوینگستون^۳ غشای نانوکامپوزیت پلی‌ایمید-تیتانیا با ساختار نامتقارن را برای کاربرد در نانوصافش حلال‌های آلی تهیه کردند [۲۷]. پایداری شیمیایی غشاء نانوکامپوزیت ساخته شده با اتصال عرضی به کمک هگزان دی‌آمین افزایش یافت. بررسی نتایج مشخصه‌یابی غشا نشان می‌دهد که نانوذرات تیتانیا (تیتانیم دی‌اکسید) با تغییر در ساختار غشاء و افزایش آبدوستی سطح آن، سبب افزایش مقاومت غشا در برابر تراکم در فشارهای بالا شده است. همچنین، مقایسه مقدار شار اتانول در غشاء نانو کامپوزیت حاوی ۵ wt.% تیتانیا (۱۲۸ L/(m².h)) و شار اتانول عبوری از غشاء پلی‌ایمید خالص (۹۸ L/(m².h)) نشانگر بهبود شار حلال‌های قطبی با افزودن نانوذرات تیتانیا به شبکه بسیار است.

پیروی و همکاران، غشای نانوکامپوزیت پلی‌ایمید-ذرات عامل‌دار شده نانولوله کربنی چند دیواره^۴ (MWCNT) را طی فرایند فروری و ترسیب تهیه کردند [۲۸]. در این پژوهش، با تغییر غلظت MWCNT در شبکه بسیار غشاء نانوکامپوزیت در محدوده فراصافش تا نانوصافش به دست آمد. غشای ساخته شده برای تخلیص زیست‌گازوئیل مصرف شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که غشاء

5. Thin Film Nanocomposite Membrane

6. Basu et al.

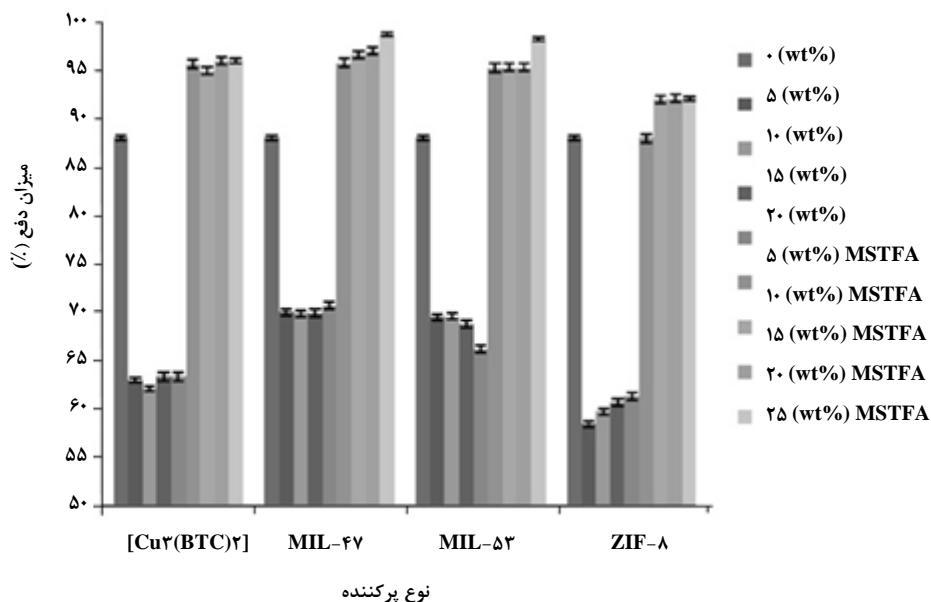
7. N-methyl-N-(Trimethylsilyl)-Trifluoroacetamide

1. Mixed Matrix Membrane

2. Soroko

3. Livingston

4. Multiwalled Carbon Nanotube



شکل ۳. نتایج ضریب دفع رز بنگال در غشا شبکه مختلط [۲۹].

کمترین تأثیر را بر کاهش تورم لایه PDMS می‌گذارند. همچنین مشخص شد که در مقایسه زئولیت‌های مختلف، زئولیت با چگالی بار کم و نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بالا نظیر ZSM-5، گزینه بهتری برای ایجاد محلول پراکنده و پایدار است. مقایسه نتایج به دست آمده از نانوصافش محلول حاوی حلال و کاتالیست ویلکینسون به کمک غشاء شبکه مختلط و غشاء کامپوزیت، نشان می‌دهد که غشاء پر شده از ZSM-5 علاوه بر تراوش پذیری بالا به خوبی در برابر عبور کاتالیست مقاومت می‌کند (جدول (۳)).

لیون^۱ [۳۰] و همکاران، اثر سه نوع پرکننده زئولیت، سیلیکا و کربن را بر درصد تورم غشاء کامپوزیت، شامل لایه نگهدارنده از جنس PAN و لایه متراکم PDMS بررسی کردند. همچنین، عملکرد غشاء در جداسازی کاتالیست ویلکینسون در حضور حلال‌های تولوئن، اتیل استات و دی‌کلرومتان بررسی شد.

نتایج به دست آمده توسط لیون و همکاران نشان داد که میزان قطبیت و سطح ویژه نانوذرات بر کیفیت توزیع آن‌ها در شبکه بسپار و نیز چسبندگی بین زنجیره‌های بسپاری و نانوذرات اثر گذار است. بر این اساس، زئولیت‌ها و نانوذرات کربنی، به ترتیب، بیشترین و

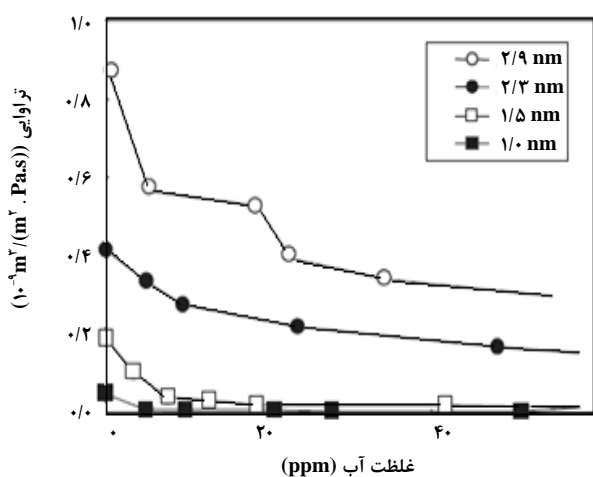
جدول ۳. نتایج صافش محلول حاوی حلال و کاتالیست ویلکینسون.

تراوش پذیری (L/m ² .h.bar)		ضریب دفع (%)		حلال
ZSM-5	PDMS	ZSM-5	PDMS	
۰/۵۸	۱/۱۵	۹۸/۵	۷۸	تولوئن
۰/۵۵	۱/۱۴	۹۷	۶۲	اتیل استات
۰/۷۱	۱/۷۱	۹۳	۸۱	دی‌کلرومتان

بسیارش بین سطحی افزوده شد. بر این اساس، غشاء نانوکامپوزیت نازک لایه در درصدهای مختلف از نانوزئولیت (۰ تا ۰/۲۷ W/V) ساخته شد. نتایج ارزیابی خواص سطحی و ساختاری غشاهای ساخته شده نشان داد که ساختار غشاء، زبری و آب دوستی سطح غشا نانوکامپوزیت نازک لایه با میزان بارگذاری زئولیت تغییر می‌کند. بررسی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت نازک لایه ساخته شده نشان داد که زئولیت UZM-5 در غلظت پایین (۰/۰۲ w/v) سبب افزایش شار تراوه و ضریب دفع، به ترتیب، به $13/85 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ و $96/27\%$ می‌شود.

۴. غشاء سرامیکی

تسورا^۱ و همکاران [۳۴] غشاء نانو متخلخل از جنس تیتانیا با روزنه‌هایی به ابعاد روزنه بین ۱ nm تا ۳ nm برای جداسازی هگزان از آب تهیه کردند. داده‌های تراوش پذیری بر حسب غلظت آب موجود (شکل (۴)) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آب به دلیل آبدوستی سطح، میزان آب در نزدیکی سطح غشاء افزایش یافته و سبب کاهش ابعاد حفره‌ها و نیز انسداد برخی حفره‌های غشاء می‌شود.



شکل ۴. داده‌های تراوش پذیری بر حسب غلظت آب [۳۴].

در پژوهش‌های حسین آبادی و همکاران [۳۵]، غشاء تجاری تیتانیا برای کاربرد در نانوصافش حلال‌های آلی به کمک مجموعه‌ای از گروه‌های آلکیل شامل متیل، پنتیل، اکتیل، دودسیل عامل دار شد.

2. Tsuru

در پژوهش‌های پیروی و همکاران [۳۱] غشاء کامپوزیت نازک لایه با لایه نشانی روی لایه نگهدارنده پلی ایمید تهیه شد. برای این منظور نانو ذرات TiO_2 به کمک عامل‌های کلراید و آمینی، ابتدا اصلاح سطح شده و سپس برای ساخت لایه انتخاب پذیر نانوکامپوزیت پلی آمیدی به کار گرفته شد. نتایج آزمون‌های طیف سنجی غشاهای ساخته شده نشان داد که اصلاح سطح ذرات TiO_2 امکان برقراری پیوند کووالانسی و یا فیزیکی آن را با زنجیره بسیار فراهم می‌کند. در نتیجه برقراری این پیوند، پایداری شیمیایی غشاء کامپوزیت در حلال‌های آلی افزایش یافت. برای بررسی عملکرد غشاء در نانوصافش حلال‌های آلی، دو سیستم جداسازی حاوی متانول / رنگ‌های Crystal Violet (۴۰۸ Da) و متانول / Bromothymol Blue (۶۲۴ Da) مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر شار تراوه و ضریب دفع رنگ را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید. همانطور که مشاهده می‌شود، مقادیر ضریب دفع و شار تراوه متفاوتی برای دو سیستم در هر یک از غشاهای ساخته شده به دست آمده که می‌تواند با بار الکتریکی، جرم مولکولی و نوع برهم کنش رنگ‌ها با سطح غشا مرتبط باشد.

دینگ^۱ و همکاران [۳۲] برای بهبود عملکرد غشاء کامپوزیت پلی اتیلن ایمین / پلی اکریلونیتریل، گرافن اکسید را در ساختار لایه انتخاب پذیر پلی اتیلن ایمین وارد کردند. همچنین، برای افزایش چسبندگی لایه نگهدارنده و لایه انتخاب پذیر، غشاء فراصافش PAN در تماس با محلول دوپامین قرار گرفت. عملکرد غشاء نانوصافش ساخته شده در تماس با حلال‌های اتانول، استن، اتیل استات و هپتان بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که حضور گرافن در لایه انتخاب پذیر پلی اتر ایمین مسیر جدیدی را برای عبور مولکول‌های با اندازه کوچک ایجاد می‌کند. به این ترتیب، شار حلال و درصد دفع حل شوند افزایش می‌یابد. مثلاً، با افزایش درصد گرافن از صفر به ۳٪، میزان دفع پلی اتیلن گلایکول (۲۰۰ Da) از ۶۶/۲ به ۹۶/۸٪ افزایش یافت. علاوه بر این، حضور گرافن اکسید در لایه انتخاب پذیر پایداری شیمیایی غشاء را در عملیات جداسازی بلند مدت به نحو چشمگیری افزایش داد.

نامور و همکاران [۳۳] به منظور بهبود عملکرد غشاء کامپوزیت نازک لایه پلی آمید/پلی اتر ایمید- سیلیکای اصلاح شده، نانو ذرات آمین دار شده زئولیت UZM-5 به شبکه پلی آمید طی فرایند

1. Ding

با وجود مزایای فرایندهای غشایی، در زمینه جداسازی حلال‌های آلی مطالعات به مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی محدود بوده و در مقیاس صنعتی چندان گسترش نیافته است. در حال حاضر، واحد بازیافت حلال موم‌زدایی مستقر در پالایشگاه بیومونت (تگزاس) یکی از معدود واحدهای صنعتی است که طی سال‌های گذشته مدول‌های نانوصافش مقاوم در برابر حلال را جایگزین بخشی از فرایند حرارتی بازیافت حلال کرده است. شاید بتوان دلیل گسترش محدود واحدهای صنعتی غشایی نانوصافش حلال‌های آلی را عدم انعطاف‌پذیری صنایع در تعریف فناوری نو، سختی تهیه مدول‌های غشایی سرامیکی در مقیاس صنعتی، و نیز پایداری کم غشاهای بسیاری در برابر حلال‌های آلی دانست. بنابراین، مهم‌ترین موضوع در مطالعات انجام شده، اصلاح غشای بسیاری برای دستیابی به غشاهای نانوصافش با پایداری شیمیایی زیاد در گسترده وسیعی از حلال‌های آلی است. با توجه به موارد یاد شده، برای دستیابی به غشاهای تجاری برای کاربرد در صنعت، طول عمر و عملکرد مناسب غشاهای صرفه اقتصادی و در دسترس بودن مواد سازنده غشاهای باید در نظر گرفته شوند.

مراجع

- [1] Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W., Matsuura, T., *Advanced membrane technology and applications*. 1st ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 451-467, (2008).
- [2] Baker, R. W., *Membrane Technology and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., London, pp. 191-235, (2004).
- [3] Vandezande, P., Gevers, L. E. M., Vankelecom, I. F. J., "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level", *Chemical Society Reviews*, Vol. 37, pp. 365-405, (2008).
- [4] Vanherck, K., Koeckelberghs, G., Vankelecom, I. F. J., "Crosslinking polyimides for membrane applications: A review", *Progress Polymer Science*, Vol. 38, pp. 874-896, (2013).
- [5] Peyravi, M., Rahimpour, A., Jahanshahi, M., "Thin film composite membranes with modified polysulfone supports for organic solvent nanofiltration", *Journal of Membrane Science*, Vol. 423-424, pp. 225-237, (2012).
- [6] Zhu, L. P., Zhu, B. K., Xu, L., Feng, Y. X., Liu, F., Xu, Y. Y., "Corona-induced graft polymerization for surface modification of porous polyethersulfone membranes", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 6052-6059, (2007).

حضور گروه‌های عاملی یادشده در سطح غشاء تیتانیا، به افزایش آب‌گریزی سطح غشاء و به دنبال آن بهبود شار حلال‌های آلی کمک می‌کند. علاوه بر این، نتایج جداسازی استاتین از حلال استن، نشان داد که افزایش آب‌گریزی سبب بهبود درصد دفع استاتین غشا عامل دار شده در مقایسه با غشاء سرامیکی خالص می‌شود. زیدلر¹ و همکاران [۳۶] روش جدیدی را برای ساخت غشا سرامیکی با قابلیت جداسازی حل‌شونده با جرم مولکولی بیشتر از ۳۵۰ Da ارائه دادند. برای این منظور، غشاء سرامیکی تیتانیا/زیرکونیا (زیرکونیم اکسید) به کمک روش سل-ژل تهیه شد. برای بهبود عملکرد و آب‌گریزی غشاء ساخته شده، مواد ایجادکننده کمپلکس به سل افزوده شده و فرایند تخلخل‌سازی لایه ژل در محیط خنثی صورت گرفت. به این ترتیب، الگوی آب‌گریزی از کربن در ساختار بی‌شکل تیتانیا/زیرکونیا به وجود آمد.

۵. نتیجه‌گیری کلی و چشم‌انداز آینده

در این مطالعه، انواع غشاهای ساخته‌شده برای کاربرد در فرایند نانوصافش حلال‌های آلی معرفی شدند. همچنین، عملکرد غشاهای ساخته شده و میزان پایداری آن‌ها در برابر برخی حلال‌های آلی ارائه شد. عمده مطالعات انجام شده در این زمینه معطوف به ساخت غشاهای بسیاری نامتقارن و کامپوزیت با پایداری شیمیایی بالاست. البته، استفاده از برخی افزودنی‌ها نظیر اتصال‌دهنده‌های عرضی، نانوذرات معدنی خالص و یا نانوذرات معدنی عامل‌دار شده در ساختار غشاء به عنوان عامل افزایش پایداری شیمیایی غشاء بسیاری نیز بررسی شده است. مرور نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که استفاده از برخی افزودنی‌ها با تکیه بر قابلیت این مواد در ایجاد اتصال عرضی بین زنجیره‌های بسیاری، پایداری شیمیایی غشاهای بسیاری را در محیط‌های مخرب به میزان چشمگیری افزایش می‌دهد. در میان بسپارهای بررسی شده، پلی‌ایمیدها پرکاربردترین مواد برای ساخت غشاء مقاوم در برابر حلال‌اند و مدول‌های صنعتی از جنس پلی‌ایمید نیز در فرایند احیاء حلال‌های آلی به کار رفته است. به هر حال، با توجه به موارد بررسی شده می‌توان از این قرار جمع‌بندی کرد که انتخاب ماده برای ساخت غشاء مقاوم در برابر حلال، مستقیماً به نوع حلال آلی بستگی دارد که باید از حل‌شونده جدا شود.

1. Zeidler

- [7] White, L. S., Wang, I. F., Minhas, B. S., "Polyimide membrane for separation of solvents from lube oil", US Pat., 5 264 166, 1993.
- [8] Kong, Y., Shi, D., Yu, H., Wang, Y., Yang, J., Zhang, Y., "Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for solvent recovery from dewaxed lube oil filtrates", *Desalination*, Vol. 191, pp. 254-261, (2006).
- [9] Whight, W. W., "Separation of dewaxing solvent from dewaxed oil in a lube oil dewaxing process using asymmetric polyimide membranes", EP0125907B1, (1982).
- [10] Sairam, M., Loh, Xu. Xi., Li, K., Bismarck, A., Steinke, J. H. G., Livingston, A. G., "Nanoporous asymmetric polyaniline films for filtration of organic solvents", *Journal of Membrane Science*, Vol. 330, pp. 166-174, (2009).
- [11] Holda, A. K., Vankelecom, I. F. J., "Integrally skinned PSf-based SRNF-membranes prepared via phase inversion-Part A: Influence of high molecular weight additives", *Journal of Membrane Science*, Vol. 450, pp. 512-521, (2014).
- [12] Bhattacharya, A., Rawlins, J. W., Ray, P., polymer grafting and crosslinking, 1st ed., A John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 233-272, (2009).
- [13] Wernick, D. L., "Preparation of cellulose acetate membrane and its use for polar solvent-oil separation", US Pat., 4 678 555, (1987).
- [14] Xu, Y. C., Cheng, X. Q., Long, J., Shao, L., "A novel monoamine modification strategy toward high-performance organic solvent nanofiltration (OSN) membrane for sustainable molecular separations", *Journal of Membrane Science*, Vol. 497, pp. 77-89, (2016).
- [15] Valtcheva, I. B., Kumbharkar, S. C., Kim, J. F., Bhole, Y., Livingston, A. G., "Beyond polyimide: Crosslinked polybenzimidazole membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) in harsh environments", *Journal of Membrane Science*, Vol. 457, pp. 62-72, (2014).
- [16] Bursal, J. D. S., Peeva, L. G., Kumbharkar, S., Livingston, A., "Organic solvent resistant poly(ether-ether-ketone) nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 479, pp. 105-116, (2015).
- [17] Musale, D. A., Kumar, A., "Solvent and pH Resistance of Surface Crosslinked Chitosan/ Poly(acrylonitrile) Composite Nanofiltration Membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, pp. 1782-1793, (2000).
- [18] Pasternak, M., "Membrane process for treating a charge containing dewaxing solvent and dewaxed oil", US Pat., 5234579, (1991).
- [19] Li, X., Vandezande, P., Vankelecom, I. F. J., "Polypyrrole modified solvent resistant nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, pp. 143-150, (2008).
- [20] Chen, J., Li, J., Zhao, Z. P., Wang, D., Chen, C. X., "Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma: Grafting of styrene in vapor phase and its application", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 6789-6792, (2007).
- [21] Solomon, M. F. J., Bhole, Y., Livingston, A. G., "High flux membranes for organic solvent nanofiltration (OSN)-Interfacial polymerization with solvent activation", *Journal of Membrane Science*, Vol. 423-424, pp. 371-382, (2012).
- [22] Solomon, M. F. J., Gorgojo, P., Munoz-Ibanez M., Livingston A. G., "Beneath the surface: Influence of supports on thin film composite membranes by interfacial polymerization for Organic Solvent Nanofiltration", *Journal of Membrane Science*, Vol. 448, pp. 102-113, (2013).
- [23] Volkov, A. V., Parashchuk, V. V., Stamatialis, D. F., Khotimsky, V. S., Volkov, V. V., Wessling, M., "High permeable PTMSP/PAN composite membranes for solvent nanofiltration", *Journal of Membrane Science*, Vol. 333, pp. 88-93, (2009).
- [24] Zhang, H., Zhang, Y., Lia, L., Zhao, S., Ni, H., Cao, S., Wang, J., "Cross-linked polyacrylonitrile/polyethyleneimine-polydimethylsiloxane composite membrane for solvent resistant nanofiltration", *Chemical Engineering Science*, Vol. 106, pp. 157-166, (2014).
- [25] Aburabie, J., Neelakanda, P., Karunakaran, M., Peinemann, K. V., "Thin-film composite crosslinked polythiosemicarbazide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN) ", *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 86, pp. 225-232, (2015).
- [26] Namvar-Mahboub, M., Pakizeh, M., "Development of a novel thin film composite membrane by Interfacial polymerization on polyetherimide/ modified SiO₂ support for organic solvent nanofiltration", *Separation and Purification Technology*, Vol. 119, pp. 35-45, (2013).
- [27] Soroko, I., Livingston, A., "Impact of TiO₂ nanoparticles on morphology and performance of crosslinked polyimide organic solvent nanofiltration (OSN) membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 343, pp. 189-198, (2009).
- [28] Peyravi, M., Rahimpour, A., Jahanshahi, M., "Developing nanocomposite PI membranes: Morphology and performance to glycerol removal at the downstream processing of biodiesel production", *Journal of Membrane Science*, Vol. 473, pp. 72-84, (2015).

- [29] Basu, S., Maes, M., Cano-Odena, A., Alaerts, L., De Vos, D. E., Vankelecom, I. F. J., "Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks", *Journal of Membrane Science*, Vol. 344, pp. 190-198, (2009).
- [30] Gevers, L. E. M., Vankelecom, I. F. J., Jacobs, P. A., "Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 278, pp. 199-204, (2006).
- [31] Peyravi, M., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., Javadi, A., Hajavi, S., "Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO₂ nanoparticles for organic solvent nanofiltration", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 241, pp. 155-166, (2014).
- [32] Ding, R., Zhang, H., Li, Y., Wang, J., Shi, B., Mao, H., Dang, J. C., Liu, J., "Graphene oxide-embedded nanocomposite membrane for solvent Resistant nanofiltration with enhanced rejection ability", *Chemical Engineering Science*, Vol. 138, pp. 227-238, (2015).
- [33] Namvar-Mahboub, M., Pakizeh, M., Davari, S., "Preparation and characterization of UZM-5 / polyamide thin film nanocomposite membrane for dewaxing solvent recovery", *Journal of Membrane Science*, Vol.459, pp. 22-32, (2014).
- [34] Tsuru, T., Narita, M., Shinagawa, R., Yoshioka, T., "Nanoporous titania membranes for permeation and filtration of organic solutions", *Desalination*, Vol. 233, pp. 1-9, (2008).
- [35] Rezaei Hosseinabadi, S., Wyns, K., Meynen, V., Carleer, R., Adriaensens, P., Buekenhoudt, A., Van der Bruggen, B., "Organic solvent nanofiltration with Grignard functionalized ceramic nanofiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, Vol. 454, pp. 496-504, (2014).
- [36] Zeidler, S., Puhlfürß, P., Kätzel, U., Voigt, I., "Preparation and characterization of new low MWCO ceramic nanofiltration membranes for organic solvents", *Journal of Membrane Science*, Vol. 470, pp. 421-430, (2014).