

پیش بینی عملکرد غشای فراصافش برپایه گران روی محلول بسپاری

مونا دهقانکار^۱، تورج محمدی^۲، مریم توکل مقدم^{۳*} و فاطمه رکابدار^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۳. استادیار پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۴. مربی پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده: یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در تشکیل غشا به روش جدایش فازی، گران روی محلول بسپاری است. در این پژوهش، با هدف ارایه راهکاری برای پیش‌بینی عملکرد غشاهای بسپاری، تأثیر دمای محلول و سرعت ریخته‌گری بر گران روی محلول پلی(وینیلیدن فلورید) (PVDF) بررسی شده است. بدین منظور، گران روی محلول PVDF/DMAc با افزودنی‌های LiCl و پلی(اتیلن گلیکول) (PEG) در گستره دمایی ۱۰ تا ۵۰ °C در فشار اتمسفر با شارش‌سنج دقیق اندازه‌گیری شد. عملکرد غشاهای فراصافش PVDF با ترکیب درصد (۳ درصد وزنی از PEG و ۷ درصد وزنی از LiCl) ارزیابی و مدلی تجربی با روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی برای پیش‌بینی مقدار شار و پس‌زنی غشا برپایه دو متغیر دمای محلول و سرعت ریخته‌گری، ارایه شده است. برای تعیین ویژگی‌های غشاهای ساخته‌شده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، شار آب خالص و پس‌زنی غشا، استفاده شد. نتایج حاکی از سازگاری خوب مدل با داده‌های تجربی است. برپایه نتایج طراحی آزمایش، سرعت ریخته‌گری برابر با ۱/۲ m/min و دمای محلول بسپاری برابر با ۵۰ °C، شرایط بهینه به‌منظور دستیابی به غشایی با بالاترین مقدار شار آب و پس‌زنی است.

واژه‌های کلیدی: فراصافش، گران روی، افزودنی LiCl، غشای PVDF

مقدمه

همچنین، گرانروی به دلیل تشکیل کمپلکس‌های بین DMAC و LiCl و شبکه‌های نوسان‌کننده درشت‌مولکولی بین گروه‌های الکترون‌دهنده PVDF و Li^+ افزایش می‌یابد. بنابراین، نتایج حاکی از این است که حضور هم‌زمان این مواد افزودنی در محلول‌های پیش‌ساز برای عملکرد غشاهای UF PVDF مفید است [۴]. برای مثال، ترکیب مقادیر کم PEG و PVP منجر به تشکیل درشت‌حفره‌های جدید در پایه بسیار می‌شود. یولیواتی و همکارانش LiCl·H₂O را در غشای PVDF / TiO₂ ترکیب کردند تا اندازه منافذ و تخلخل سطح غشاء افزایش یابد و حداکثر شار آب به دست آید [۵]. از طرفی، افزایش افزودنی‌های متفاوت به محلول بسیاری، گرانروی محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از این رو، مطالعه رفتار شاش‌شناختی محلول‌های بسیاری حاوی افزودنی‌های متفاوت بر مبنای داده‌های گرانروی در روند ساخت غشاهای بسیاری، ضروری است. هو و همکارانش تأثیر گرانروی محلول پیش‌ساز PVDF حاوی افزودنی LiCl را در ساخت غشا الیاف توخالی بررسی و به افزایش استحکام غشاهایی که از محلول‌هایی با گرانروی بالاتر ساخته شده‌اند، اشاره کردند [۶]. از سوی دیگر سرعت ریخته‌گری و دمای محلول از جمله عوامل موثر بر ریخت غشا است که به‌طور موثر و هم‌زمان گرانروی محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بوچوری نیز تأثیر سرعت ماشین ریخته‌گری بر غشای سلولز استات را بررسی کرد. نتایج نشان داد که با کاهش سرعت ریخته‌گری اندازه حفره‌های غشا کاهش و ساختار متراکم به دست می‌آید [۷]. در مورد مدل‌سازی و مطالعه شرایط عملیاتی ساخت غشاهای بسیاری نیز پژوهش‌های بسیاری صورت گرفته است [۸ تا ۱۰]. با وجود تأثیر قابل‌توجه گرانروی محلول بسیاری در روند ساخت غشاهای بسیاری، اطلاعات بسیار اندکی در این حوزه و به ویژه رفتار شارش‌شناختی محلول‌های بسیاری حاوی

غشاهای فراصافش (UF^۱) با شار آب و درصد پس‌زنی بالا و همچنین، مصرف انرژی پایین کاندیداهای خوبی برای نمک‌زدایی و تصفیه پساب، جداسازی پروتئین از مواد لبنی و تصفیه فاضلاب دارویی هستند. پلی(وینیلیدن فلوراید^۲) آب‌گریز ویژگی‌های برتری مانند پایداری مکانیکی، شیمیایی و گرمایی دارد که به‌طور گسترده برای ساخت غشاهای فراصافش با روش جدایی فاز، به‌کارگرفته می‌شود. در روش جدایی فاز با القای پادحلال عامل‌های متفاوتی از جمله غلظت بسیارش، نوع حلال، دمای حمام انعقاد، سرعت ریخته‌گری^۳، نوع پادحلال، دمای ریخته‌گری و مواد افزودنی آبدوست مانند پلی(اتیلن گلیکول) (PEG^۴)، لیتیم کلرید (LiCl) و پلی(وینیل پیرولیدون) (PVP) بر ریخت غشاهای PVDF تأثیر می‌گذارد [۱ و ۲]. با بررسی جامع مطالعات انجام‌شده بر افزودن مواد آبدوست به پایه بسیار می‌توان نتیجه گرفت که برای غلظت آن‌ها یک غلظت بهینه وجود دارد که در آن غلظت ساختار متخلخل و حفره‌ها بزرگتر تشکیل می‌شود و پیش از آن غلظت به‌علت ناپایداری ترمودینامیکی و پس از آن به‌علت ناپایداری سینتیکی ساختار متراکم و نامطلوب ایجاد می‌شود. Li و همکارانش اثر PEG را بررسی کردند و دریافتند که با افزایش PEG به عنوان افزودنی، در درصد کم، افزودنی و بسیار می‌تواند به‌طور کامل در حلال پراکنده و در نتیجه گرانروی کم شود. با این حال، هنگامی که محتوای PEG بیش از ۶ درصد وزنی افزایش یابد، امتزاج پذیری بسیارها ضعیف‌شده و در نتیجه تبلور موضعی بلورهای PVDF، ژل تشکیل می‌شود. در نتیجه، گرانروی محلول تا حد زیادی افزایش می‌یابد [۳]. بوتینو و همکارانش، نشان دادند که افزودن LiCl به محلول PVDF منجر به افزایش هم‌زمان شار و پس‌زنی غشای PVDF می‌شود.

1. Ultrafiltration
4. Polyethelene glycol (PEG)

2. Polyvinylidene fluoride (PVDF)

3. Casting speed

خشک و برای استفاده در ساخت غشا آماده شد. برای تهیه محلول همگن، ابتدا PEG به حلال DMAc افزوده و ۱۰ دقیقه در دمای ۵۰°C با همزن، به خوبی حل شد. سپس بسیار PVDF به محلول به دست آمده افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰°C حل شد. سپس نمک لیتیم کلرید را به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت اختلاط صورت گرفت. محلول تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در مکانی ساکن به منظور حباب زدایی قرار داده شد. در ادامه، ۳ حمام روغن با دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C آماده و محلول های حباب زدایی شده در آن قرار داده شد تا به دمای حمام روغن برسند. سپس، یک لایه از محلول بسیاری به ضخامت ۲۰۰ میکرومتر بر یک شیشه مسطح که با پارچه نایافته پلی استر از قبل پوشانده شده بود با سرعت های ۰/۳، ۰/۷۵ و ۱/۲ m/min کشیده شد. بی درنگ شیشه را داخل حمام آب ۱۷°C فروبرده و اجازه داده شد تا نفوذ حلال به داخل حمام انجام و جدایی فازی تکمیل و غشا تشکیل شده از شیشه جدا شود. غشاهای ساخته شده به ۲۴ ساعت در حمام آب باقی ماندند تا باقیمانده حلال از ساختار غشا خارج و فرایند تشکیل غشا متخلخل تکمیل شود.

ترکیب درصد وزنی مواد در محلول پیش ساز PVDF در جدول ۱ آورده شده است. لازم به ذکر است ترکیب درصد محلول بسیاری برپایه فرمولاسیون بهینه ارایه شده در کار پژوهشی پیشین نویسندگان مقاله، انتخاب شده است [۱۱].

جدول ۱ ترکیب درصد وزنی مواد در محلول پیش ساز

PVDF	DMAc	LiCl	PEG
۱۵	۷۵	۷	۳

برای بررسی رابطه سرعت برشی و دمای محلول بسیاری با شار و پس زنی غشا، نرم افزار Design Expert (Version 11) به کار گرفته شد. مرحله اول طراحی آزمایش، به روش سطح پاسخ با طرح مرکب مرکزی صورت گرفت. برای این منظور سه سطح دما (۳۰، ۴۰ و ۵۰°C) و سه سطح

افزودنی های متفاوت وجود دارد. همچنین، مطالعاتی در مورد اثر سرعت ریخته گری و دمای محلول بر فرایند غشای فراصافش PVDF در مراجع یافت نشده است. در این پژوهش، با هدف ارایه مدلی برای پیش بینی عملکرد غشاهای بسیاری برپایه داده های گرانروی، تاثیر دمای محلول و سرعت ریخته گری بر گرانروی محلول PVDF بررسی شده است. از نکات مهم این پژوهش بررسی اثر عامل های مذکور در محلول PVDF/DMAc حاوی دو افزودنی PEG و LiCl است که در گزارش های پیشین مطالعه نشده است. همچنین، عملکرد غشاهای فراصافش PVDF ارزیابی شده و مدلی تجربی با استفاده از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی^۱ برای پیش بینی مقدار شار و پس زنی غشا بر مبنای داده های گرانروی و برپایه دو متغیر دمای محلول و سرعت ریخته گری که بر گرانروی محلول بسیاری ساخت غشا مؤثراند، ارایه شده است.

بخش تجربی

مواد

PVDF (Solef 1015) تهیه شده از شرکت Solvay بلژیک و N,N-دی متیل - استامید (DMAc) خریداری شده از مرک آلمان برای ساخت غشاهای PVDF UF استفاده شد. لیتیم کلرید (LiCl) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG, ۲۰۰ Da, Mw: از سیگما - آلد ریچ آلمان خریداری و به عنوان مواد افزودنی محلول پیش ساز PVDF به کار گرفته شد. آلبومین سرم گاوی^۲ (BSA, Mw: ۶۷ KDa) تهیه شده از مرک آلمان برای آنالیز پس زنی غشا به عنوان خوراک استفاده شد.

روش تهیه غشا

برای زدودن رطوبت احتمالی، بسیار PVDF به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C در آون قرار گرفت. به این ترتیب بسیار

1. Central Composite Design (CCD)

2. Bovine Serum Albumin

که در آن، J شار آب خالص ($L/(m^2h)$)، V حجم جریان عبوری از غشا (L)، A مساحت غشا (m^2) و Δt زمان نفوذ (h) است. برای کاهش خطا هر محاسبه شار ۳ بار تکرار شد.

ارزیابی پس زنی غشا

محلول پروتئینی از حل کردن پروتئین سرم آلبومین (BSA) در محلول بافر فسفات تهیه شده است و غلظت پروتئین در آب در تمام آزمایش‌ها در 1 g/L (1000 ppm) ثابت نگه داشته شد. در همه آزمایش‌ها pH محلول پروتئینی با محلول بافر فسفات (IM, PBS) در مقدار $7/2$ ثابت نگاه داشته شد. میزان پس زنی BSA با غشا از معادله ۲ به دست آمد.

$$R(\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p}{C_f} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

که در آن، C_p غلظت پروتئین در جریان عبوری از غشا و C_f غلظت پروتئین در جریان خوراک است و برای اندازه‌گیری آن‌ها طیف‌نورسنج (UV Shimadzu) در 280 nm (UVmini-1240) به کار گرفته شد.

اندازه‌گیری تخلخل

تخلخل (ε %) غشا برپایه روش وزنی^۲ با معادله ۳ به دست آمد.

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w \cdot A \cdot l} \quad (3)$$

که در آن، m_1 وزن نمونه خیس غشا (g) و m_2 وزن نمونه خشک غشا (g)، ρ_w چگالی آب (0.998 g/cm^3)، A سطح مؤثر غشا (cm^2) که در اینجا سطح مؤثر غشا برابر با 28.26 cm^2 و ضخامت غشا (cm) است. نمونه خشک از قراردادن نمونه خیس غشا در آون در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد.

سرعت ریخته‌گری متفاوت 0.3 ، 0.75 و 1.2 m/min بررسی شد (جدول ۲). جدول ۳ طراحی آزمایش را نشان می‌دهد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشا

برای مشاهده ساختار غشا از تصویر میکروسکوپی سطح مقطع غشا، استفاده شد. نمونه‌ها در ابتدا برای شستشو ۱۵ دقیقه در اتانول قرار داده شد. سپس، نمونه‌ها در دمای محیط خشک و در داخل نیتروژن مایع شکسته و با دستگاه لایه‌نشانی طلا در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران، با لایه‌ای 80 \AA انگسترومی از طلا پوشانده شدند. پس از آن عکس‌های میکروسکوپی غشا با دستگاه MIRA3Tescan- XMU تهیه شد.

اندازه‌گیری گران‌روی محلول بسپاری

از آنجاکه گران‌روی عامل تاثیرگذاری در فرایند جدایش فازی است، گران‌روی محلول‌های بسپاری با دستگاه شارش‌سنج^۱ شرکت Anton Paar مدل PhysicaMCR501 در دماهای (10 ، 20 ، 30 ، 40 و 50°C) اندازه‌گیری شد.

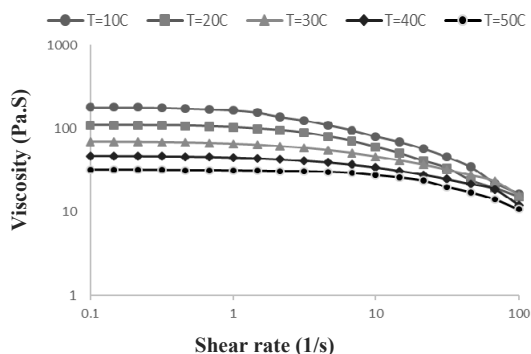
شار آب خالص

پیش از ارزیابی غشاهای آماده‌شده در سامانه انتها بسته، غشا متراکم‌سازی شد. برای این منظور غشا با اندازه موردنظر در سامانه قرار داده شد و به مدت 30 دقیقه تحت فشار 4 بار قرار گرفت. پس از آن نفوذپذیری غشا با عبور آب یون‌زدوده از غشا فشرده‌شده، تعیین شد. شار آب خالص غشاها در حالت پایدار و ثابت با سامانه مذکور در فشار 1 بار و در دمای اتاق، اندازه‌گیری شد. شار آب خالص با معادله ۱ محاسبه شد.

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

1. Rheometer

2. Gravimetric



شکل ۱ تغییرات گرانروی محلول پیش ساز PVDF/DMAc/PEG/LiCl با سرعت برشی در دماهای ۱۰ تا ۵۰ °C

جدول ۲ گرانروی اندازه گیری شده

در سطوح متفاوت دمای محلول و سرعت ریخته گری

گرانروی محلول (Pa.s)	دمای محلول (°C)	سرعت ریخته گری (m/min)
۶۱,۳۵	۱۰	۰,۳
۴۶,۲۵	۲۰	
۳۴,۳۵	۳۰	
۲۵,۳۰	۴۰	
۲۰,۶۰	۵۰	
۲۲,۲۰	۱۰	۰,۷۵
۱۹,۴۰	۲۰	
۲۳,۳۰	۳۰	
۱۸,۶۰	۴۰	
۱۳,۲۰	۵۰	
۱۲,۵۰	۱۰	۱,۲
۱۱,۲۰	۲۰	
۱۵,۸۰	۳۰	
۱۴,۲۰	۴۰	
۱۰,۷۶	۵۰	

روش محاسبه میانگین اندازه حفره

میانگین اندازه حفرهها بر پایه معادله ۴ اندازه گیری شد.

$$R_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (۴)$$

که در آن R_m میانگین شعاع حفرهها، η گرانروی آب خالص برابر با $(۸,۹ \times 10^{-4} \text{ Pa.s})$ ، l ضخامت غشا (m)، Q حجم آب عبور داده شده از غشا (m^3/s)، ε تخلخل کلی، A سطح مؤثر غشا (m^2) و ΔP فشار اعمال شده (0.1 MPa) روی غشاست [۱۱].

نتیجه‌ها و بحث

گرانروی محلول بسیاری از عامل‌های مهم و تاثیرگذار در فرایند ساخت غشاهای بسیاری به روش جدایی فاز، به حساب می‌آید. توضیح اینکه از دید عملیاتی ریخته‌گری در گرانروی خیلی پایین به علت نفوذ محلول بسیاری به زیر لایه و در گرانروی‌های خیلی بالا به علت عدم امکان ریخته‌گری میسر نیست. گستره گرانروی برای هر فرمولاسیون بسیاری با توجه به گونه‌های متفاوت بسیار و افزودنی‌های متفاوتی که کارگرفته می‌شود بی‌همتا است. در این پژوهش، با توجه به شکل ۱ برای محلول مورد استفاده شرایط ریخته‌گری و سطوح متغیرهای طرح آزمایش به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که گرانروی از 10 Pa.s کمتر و از 25 Pa.s بیشتر نشود. همچنین، گرانروی اندازه‌گیری شده در دماها و سرعت‌های برشی متفاوت در جدول ۲ ارایه شده است.

بر این پایه نتایج داده‌های تجربی شار آب مقطر و پس‌زنی BSA غشاها بر پایه طرح آزمایش در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳ طراحی آزمایش با دو عامل دما و سرعت ریخته‌گری با نرم افزار Design expert و نتایج شار و پس‌زنی غشاها

آزمون	عامل ۱ سرعت (m/min)	عامل ۲ دما (°C)	پاسخ ۱ شار (L.m ⁻² .h ⁻¹)	پاسخ ۲ پس‌زنی (%)
۱	۰٫۳۰	۳۰٫۰۰	۱۲۳	۷۰٫۵
۲	۰٫۷۵	۴۰٫۰۰	۱۵۶	۱۰٫۷۴
۳	۱٫۲۰	۳۰٫۰۰	۱۴۰	۱۰٫۷۳
۴	۰٫۷۵	۳۰٫۰۰	۱۳۳	۷۲٫۰
۵	۰٫۳۰	۴۰٫۰۰	۱۴۸	۷۲٫۷
۶	۱٫۲۰	۵۰٫۰۰	۱۷۰	۸۲٫۰
۷	۰٫۷۵	۵۰٫۰۰	۱۶۴	۷۹٫۴
۸	۰٫۳۰	۵۰٫۰۰	۱۵۹	۷۶٫۷
۹	۱٫۲۰	۴۰٫۰۰	۱۶۱	۷۶٫۰
۱۰	۰٫۷۵	۴۰٫۰۰	۱۵۶	۷۴٫۰

اگر ماشین ریخته‌گری صنعتی مانند دو صفحه‌ی موازی که صفحه بالا ثابت و صفحه پایین با سرعت V شروع به حرکت می‌کند در نظر گرفته شود و محلول بین این دو صفحه ریخته شود، با حرکت صفحه (تیغه ریخته‌گری) تنش برشی موجب حرکت محلول و افت گرانروی می‌شود [۱۲]. از آنجایی که گرانروی بر عملکرد غشا بسیار موثر است در این پژوهش به بررسی ارتباط گرانروی و عملکرد غشا (شار و پس‌زنی) پرداخته شده است. شار و پس‌زنی به لایه سطحی غشا بستگی دارد. دمای محلول و سرعت فیلم‌کشی نقش مهمی در ساختار غشا ایفا می‌کنند. با افزایش گرانروی نرخ تبادل حلال و پادحلال کاهش یافته و جدایش با تاخیر اتفاق می‌افتد. در نتیجه ساختار متراکم و ضخیم‌تر در لایه بالایی

ایجاد می‌شود [۱۲ تا ۱۶]. سرعت برشی از معادله ۵ محاسبه می‌شود.

$$\dot{V} = V/h \quad (5)$$

که در آن، \dot{V} سرعت برشی (s^{-1})، V سرعت ریخته‌گری (m/min) و h ضخامت تیغه ریخته‌گری (m) است. نتایج ANOVA برای شار و پس‌زنی در جدول ۴ ارائه شده است. مدل پیشنهاد شده به وسیله نرم‌افزار برای شار و پس‌زنی Quadratic است (معادله‌های ۶ و ۷):

$$J = -44.13 + 28.51 V + 7.5 T - 0.34 VT - 0.07T^2 \quad (6)$$

$$R = 83.49 - 2.11 V - 0.88 T + 0.15 VT + 0.01 T^2 \quad (7)$$

که در آن‌ها، J شار آب (LMH) و R درصد پس‌زنی BSA است. همچنین، V سرعت ریخته‌گری (m/s) و T دمای محلول ریخته‌گری ($^{\circ}C$) است. در مدل ارائه شده برای شار و پس‌زنی، عامل V^2 به دلیل بالا بودن مقدار P (که به ترتیب برابر با ۰٫۴۸۳۳ و ۰٫۱۳۹۷ است) و برای بهبود جوابدهی مدل حذف شده است. در جدول ۵ میانگین اندازه حفره و تخلخل غشاهایی که مورد بررسی قرار گرفته‌اند ارائه شده است. از آنجایی که سرعت تیغه ریخته‌گری با سرعت برشی رابطه مستقیم دارد، با افزایش سرعت برشی، گرانروی محلول کاهش یافته و نرخ تبادل حلال و پادحلال افزایش می‌یابد و ساختار متخلخل تشکیل می‌شود. همچنین، با افزایش تنش برشی (سرعت برشی) اندازه حفره‌های سطحی غشا کاهش یافته و پس‌زنی غشا افزایش می‌یابد. کاهش اندازه حفره‌ها را می‌توان به جهت‌یابی ملکولی تحریک‌شده با نرخ برشی در طول فرایند ریخته‌گری فیلم بسپاری نسبت داد. درشت‌ملکول‌هایی که در دسترس نرخ برشی بالاتر قرار دارند نسبت به آن‌هایی که در معرض نرخ برشی کمتری قرار دارند تمایل بیشتری به مرتب‌سازی و هم‌تراز شدن دارند. افزایش جهت‌گیری ملکولی موجب می‌شود زنجیره‌های بسپار به هم نزدیک‌تر شوند و منجر به کاهش حجم آزاد و یا اندازه حفره‌های سطحی شود [۱۲ تا ۱۴].

جدول ۴ نتایج ANOVA شار آب (a) و پس زنی BSA (b)

(a)

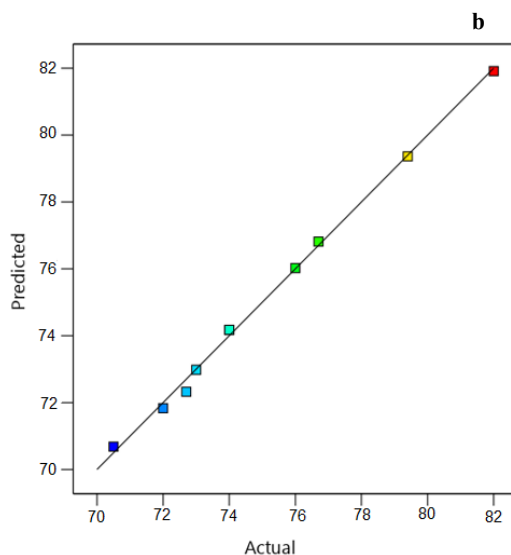
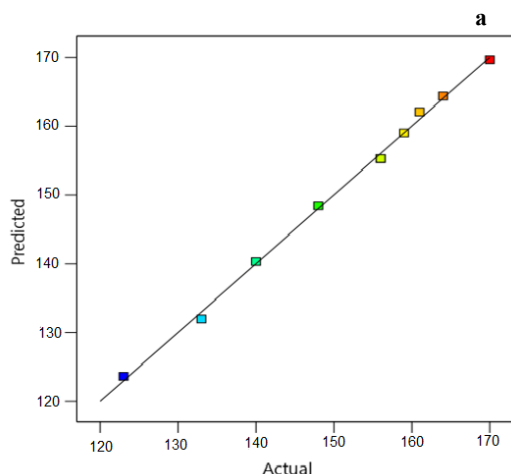
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی*	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۹۷۷٫۷۵	۴	۴۹۴٫۴۴	۵۸۱٫۶۹	<۰٫۰۰۰۱
A-V	۲۸۰٫۱۷	۱	۲۸۰٫۱۷	۳۳۹٫۶۱	<۰٫۰۰۰۱
B-T	۱۵۶۸٫۱۷	۱	۱۵۶۸٫۱۷	۱۸۴۴٫۹۰	<۰٫۰۰۰۱
AB	۹٫۰۰	۱	۹٫۰۰	۱۰٫۵۹	۰٫۰۲۲۶
B ²	۱۲۰٫۴۲	۱	۱۲۰٫۴۲	۱۴۱٫۶۷	<۰٫۰۰۰۱
باقی مانده	۴٫۲۵	۵	۰٫۸۵۰۰		
عدم انطباق**	۴٫۲۵	۴	۱٫۰۶		
۹۹٫۷۹					R ² (%)

* Degree of freedom (df)

** Lack of fit

(b)

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی*	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۱۲٫۵۰	۴	۲۸٫۱۲	۴۹۱٫۹۶	<۰٫۰۰۰۱
A-V	۲۰٫۵۳	۱	۲۰٫۵۳	۳۵۹٫۳۱	<۰٫۰۰۰۱
B-T	۸۵٫۱۳	۱	۸۵٫۱۳	۱۴۸۹٫۱۰	<۰٫۰۰۰۱
AB	۱٫۹۶	۱	۱٫۹۶	۳۴٫۲۹	۰٫۰۰۲۱
B ²	۴٫۸۷	۱	۴٫۸۷	۸۵٫۲۵	۰٫۰۰۰۳
باقی مانده	۰٫۲۸۵۸	۵	۰٫۰۵۷۲		
عدم انطباق**	۰٫۲۸۵۸	۴	۰٫۰۷۱۵		
۹۹٫۷۶					R ² (%)



شکل ۲ نمودار مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل های شار (a) (بر حسب LMH) و درصد پس زنی (b) در برابر مقادیر تجربی

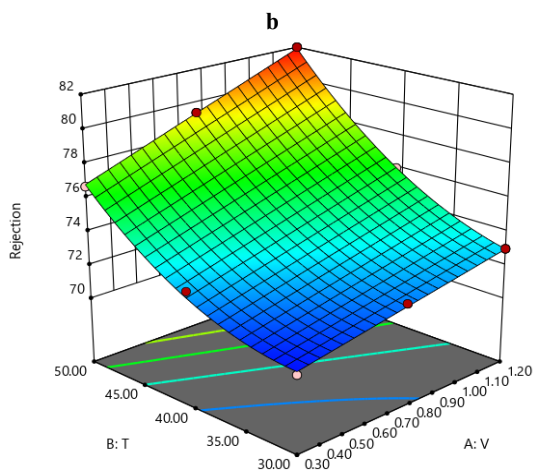
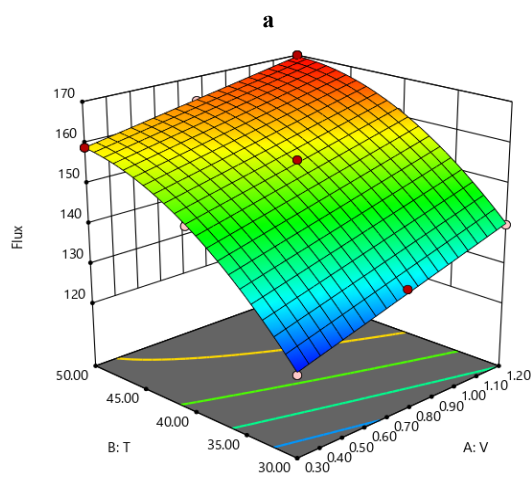
همان طور که در جدول ۴ مشاهده می شود برای هر دو مدل مقدار F به اندازه کافی بزرگ است که اهمیت مدل را نشان می دهد. برای هر عامل مقدار P کمتر از ۰٫۰۵ نشان دهنده معنی دار بودن آن عامل است. R² برای مدل پس زنی ۹۹٫۷۶٪ و برای مدل شار ۹۹٫۷۹٪ که مقادیر مربوط بالا و سازگاری خوبی با داده های تجربی دارند. ۰٫۲۴٪ و ۰٫۲۱٪ انحراف از داده های تجربی را می توان به خطای آزمایشگاهی ربط داد. بنابراین، هر دو مدل از نظر آماری معتبر است و می تواند برای پیش بینی عملکرد غشای

شده و اندازه منافذ سطحی غشا کاهش یافته است. نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های گزارش شده دیگر همخوانی دارد [۱۴ تا ۱۶]. اندازه حفره‌های سطح غشا در جدول ۵ ارایه شده است.

جدول ۵ میانگین اندازه حفره‌های سطح و تخلخل کل غشا

غشا	میانگین شعاع حفره‌ها (nm)	حجم کل تخلخل (%)
R1	۵,۹	۵۰,۰
R3	۵,۱	۵۵,۷
R4	۵,۶	۵۳,۰
R6	۴,۵	۶۵,۸

با بهینه‌سازی عامل‌ها بر پایه دستیابی به بیشینه شار آب و پس‌زنی غشا، سرعت $1/2$ m/min و دمای 50°C به‌عنوان شرایط بهینه ساخت غشا تعیین شد. شرایط بهینه برپایه نتایج آزمایش‌های شار و پس‌زنی که در جدول ۳ نیز ارایه شده است، قابل تأیید است. به دلیل محدودیت‌های عملیاتی، امکان انتخاب سرعت‌هایی متفاوت از سرعت‌های ارزیابی‌شده در مدل نبود و برای اعتبارسنجی مدل‌های به‌دست‌آمده، سرعت $1/2$ m/min و دمای 45°C در نظر گرفته شد. بدین منظور، محلول بسپاری در دمای 45°C تهیه و با سرعت $1/2$ m/min ریخته‌گری شد و از غشا تهیه‌شده آزمون شار آب خالص و پس‌زنی گرفته و مقادیر آزمایشگاهی با نتایج پیش‌بینی‌شده با مدل توسعه‌یافته در این مقاله مقایسه شد. نتایج اعتبارسنجی در جدول ۶ ارایه شده است و سازگاری خوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.



شکل ۳ نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی تغییرات هم‌زمان شار (a) (بر حسب LMH) و درصد پس‌زنی (b) غشای PVDF در دما و سرعت‌های متفاوت

افزایش سرعت ریخته‌گری، شار آب و پس‌زنی پروتئین را افزایش می‌دهد، چون که نرخ تبادل حلال و پادحلال افزایش می‌یابد و جدایش سریع‌تر اتفاق می‌افتد. همچنین، حفره‌های انگشت مانند تشکیل و اندازه حفره‌های سطح غشا کاهش می‌یابد. با افزایش دمای محلول، شار آب و پس‌زنی BSA نیز افزایش یافته است. همان‌طور که در تصاویر SEM (شکل ۴) نشان داده شده است با افزایش دما، منافذ انگشتی بزرگ تولید

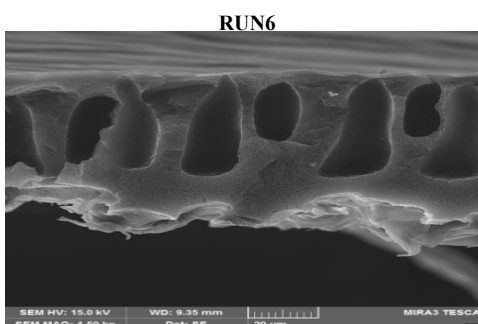
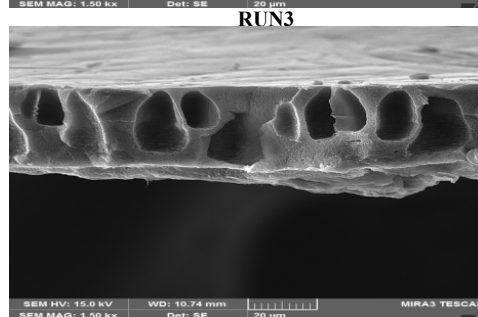
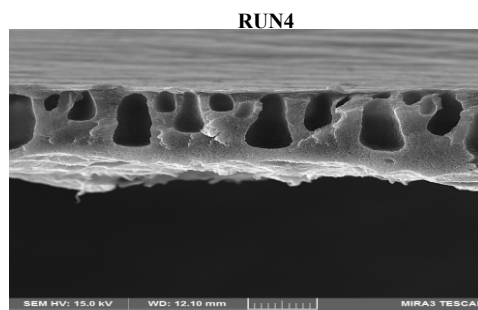
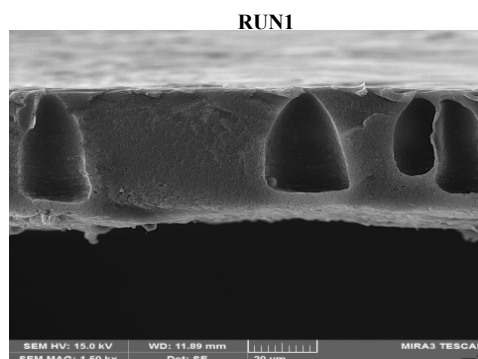
جدول ۶ نتایج اعتبارسنجی مدل ارایه شده برای شار و پس زنی غشا

$J_c=167,4$	$J_e=166,9$	Error%=0,34
$R_c=77,8$	$R_e=77,4$	Error%=0,52

اندیس های c و e به ترتیب بیانگر مدل و داده های تجربی است.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، اثر سرعت برشی و دما بر گرانروی محلول PVDF و تاثیر گرانروی بر علمکرد غشای فراصافش بررسی شد. با توجه به انتخاب شرایط ریخته گری و سطوح متغیرهای طرح آزمایش، مدل در گستره گرانروی مناسب برای ریخته گری، سازگاری خوبی با داده های تجربی نشان داد. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که نمودارهای تجربی گرانروی محلول بسپاری بر حسب سرعت برشی، ابزار مناسبی برای تعیین شرایط عملیاتی ریخته گری در فرایند ساخت غشاهای بسپاری به روش وارونگی فازی به حساب می آید. برپایه مدل ارایه شده در این پژوهش شرایط بهینه عملیاتی در گستره گرانروی مناسب برای ریخته گری، معادل سرعت $1,2 \text{ m/min}$ و دمای محلول بسپاری 50°C تعیین شد.



شکل ۴ تصاویر FESEM مقطع عرضی غشاهای خالص PVDF

مراجع

- [1] Kang, G.-D.; Cao, Y.-M.; Journal of Membrane Science 463, 145-165, 2014.
- [2] Jung, Jun Tae, Jeong F. Kim, Ho Hyun Wang, Emanuele Di Nicolo, Enrico Drioli, and Young Moo Lee. Journal of Membrane Science 514, 250-263, 2016.
- [3] Li, H.-B.; Shi, W.-Y.; Zhang, Y.-F.; Liu, D.-Q.; Liu, X.-F.; Polymers 6(6), 1846-1861, 2014.
- [4] Bottino, A.; Capannelli, G.; Munari, S.; Turturro, A.; Desalination 68(2-3), 167-177, 1988.
- [5] Yuliwati, E.; Ismail, A.F.; Desalination 273(1), 226-234, 2011.
- [6] Hou, T.; Chen, H.; Zhang, L.; Acta Polymerica Sinica 12, 271-281, 2008.
- [7] Buchori, L.; International Journal of Science and Engineering 1(2), 38-40, 2010.
- [8] Haponka M.; Trojanowska, A.; Nogalska, A.; Jastrzab, R.; Gumi, T.; Tylkowski, B.; Polymers 9(12), 718-731, 2017.
- [9] Shen J.L.; Zhang, Q.; Yin, Q.; Cui, Z.L.; Li, W.X.; Xing, W.H.; Journal of Membrane Science 521, 95-103, 2017.
- [10] Tavakolmoghadam, M.; Mokhtare, A.; Rekabdar, F.; Esmaeili, M.; Khali Khaneghah, A.H.; Materials Research Express 7(1), 015312, 2020.
- [11] Rajabi, Sh.; Khodadadi, F.; Tavakolmoghadam, M.; Rekabdar, F.; Membrane Water Treatment 11(4), 237-245, 2020.
- [12] Bitterlich, B.; Lutz, C.; Roosen, A.; Ceramic International 28(6), 675-683, 2002.
- [13] Zhang, L.Q.; Zang, G.; Advanced Materials Research 1048, 448-451, 2014.
- [14] Khayet, M.; Feng, C.Y.; Khulbe, K.C.; Matsuura, T.; Desalination 148(1-3), 321-327, 2002.
- [15] Lin, D.-J., Chang, C.-L., Huang, F.-M.; Cheng, L.-P.; Polymers 44(2), 413-422, 2003.
- [16] Yeow, M.L.; Liu, Y.T.; Li, K.; Journal of Applied Polymer Science 92(3), 1782-1789, 2004.

Prediction of ultrafiltration membrane performance based on viscosity of polymer solutions

Mona Dehghankar¹, Toraj Mohammadi², Maryam Tavakolmoghadam^{3,*},
Fatemeh Rekabdar²

1. M.Sc. student in Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
2. Professor in Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. in Polymer, Chemical and Petrochemical Science and Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
4. Instructor in Polymer, Chemical and Petrochemical Science and Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: One of the most important factors affecting membrane formation via phase inversion method is the viscosity of the polymer solution. In this research, with the aim of providing a solution to predict the performance of polymeric membranes based on viscosity data, the influence of dope solution temperature and casting speed on the viscosity of PVDF solution were investigated. For this purpose, the viscosity of PVDF/DMAc solution with LiCl and PEG additives was measured at the temperature range of 10-50 °C and atmospheric pressure with a precise rheometer. The performance of PVDF ultrafiltration membrane with composition of PEG 3 wt. % and LiCl 7 wt. % was evaluated and an empirical model using response surface methodology and central composite design was developed to predict membrane permeability and rejection based on viscosity data and two variables of solution temperature and casting speed. Scanning electron microscopy, pure water permeability, and membrane rejection tests were used to characterize the membranes. The results show that the model is in good agreement with the experimental data and based on the results, the casting speed of 1.2 m/min and the temperature of the polymer solution at 50 °C are the optimum conditions for membrane fabrication to obtain the membrane with maximum flux and rejection.

Keywords: Ultrafiltration, Viscosity, LiCl additives, PVDF membrane.