

بررسی اثر به کارگیری هم زمان تابش نور فرابنفش در اولترافیلترسیون مواد پلیمری خارج سلولی استخراج شده از بیوراکتور غشایی بر کاهش گرفتگی غشاهای PVDF/TiO₂

مریم توکل مقدم^{*۱}

tavakolm@ripi.ir

سید محمد علی صفوی^۲

تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۶

چکیده

زمینه و هدف: هدف از این پژوهش بررسی اثر اصلاح مشخصات سطحی غشای پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) بر عملکرد فیلتراسیون و کاهش گرفتگی در بیوراکتورهای غشایی است. این مطالعه، با توجه به خواص فتوکاتالیستی نانوذرات TiO₂ تحت تابش نور فرابنفش (UV) و با هدف بررسی این خاصیت در کاهش گرفتگی ناشی از مواد پلیمری خارج سلولی واقعی استخراج شده از بیوراکتور غشایی غوطه ور به عنوان مهم ترین عامل ایجاد گرفتگی غشا انجام گرفت.

روش بررسی: بدین منظور با توجه به خواص فتوکاتالیستی نانوذرات TiO₂ تحت تابش نور فرابنفش (UV) عملکرد غشای PVDF/TiO₂ در فیلتراسیون موارد پلیمری خارج سلولی (EPS) استخراج شده از بیوراکتور غشایی مورد استفاده در تصفیه پساب پالایشگاهی ارزیابی و با غشاهای PVDF فاقد نانوذرات TiO₂ مقایسه گردید.

یافته ها: نتایج حاکی از بهبود تراوش پذیری و نرخ بازیابی فلاکس در غشای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ تحت تابش UV به واسطه فعال- سازی خواص سوپر آب دوستی است به طوری که کاهش مقاومت برگشت ناپذیر غشا در فیلتراسیون EPS تحت تابش UV تا حدود $0.36 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ و کاهش نسبی گرفتگی کل برای غشا PVDF/TiO₂ در حدود ۴۴٪ نسبت به غشا PVDF خالص از دیگر نتایج این مطالعه است. براساس نتایج آزمایشات با اولترافیلتراسیون ترکیبی با UV، بهترین نرخ بازیابی فلاکس به میزان حدود ۹۰ درصد برای غشا PVDF/TiO₂ قابل حصول است.

بحث و نتیجه گیری: با توجه به اینکه EPS از عوامل مهم بروز گرفتگی در بیوراکتورهای غشایی مورد استفاده در تصفیه پساب های پالایشگاهی است به کارگیری اولترافیلتراسیون ترکیبی با UV در کاهش گرفتگی غشا در بیوراکتورهای غشایی مؤثر است و می تواند زمینه ساز تحقیقات آینده باشد.

واژه های کلیدی: بیوراکتور غشایی، گرفتگی، مواد پلیمری خارج سلولی، نور فرابنفش، TiO₂.

۱- استادیار، معاونت فناوری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران * (مسئول مکاتبات)

۲- استادیار، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

Investigation on Application of Simultaneous UV Irradiation Ultrafiltration of Extracellular Polymeric Substances Extracted from Membrane Bioreactor and Its Effect on PVDF/TiO₂ Membrane Mitigation

Maryam Tavakolmoghadam^{1*}

tavakolm@ripi.ir

Seyed Mohammad Ali Safavi²

Admission Date: October 18, 2017

Date Received: April 26, 2017

Abstract

Background and Objective: The object of this study is to investigate the effect of surface modification of Polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane on filtration performance and reduction of fouling in membrane bioreactors (MBRs). This study was done based on the photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles under ultraviolet light irradiation and to assess the effect of reducing membrane fouling in real EPS extraction of submerged membrane bioreactor as the main foulant.

Method: Considering photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles under ultraviolet light irradiation, PVDF/TiO₂ performance in filtration of extracellular polymeric substances extracted (EPS) from membrane bioreactor which was used for oil refinery wastewater treatment and has been evaluated and compared with PVDF membrane without TiO₂ nanoparticles.

Findings: The results showed improvement of permeation flux and flux recovery ratio of nano-composite PVDF/TiO₂ under UV radiation due to membrane super hydrophilicity which results in irreversible membrane resistance of EPS UV irradiated to $0.36 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ and PVDF/TiO₂ membrane total resistance reduction to about 44% comparing to pure PVDF membrane. According to the results by ultrafiltration combined with UV, the flux recovery of about 90% for PVDF/TiO₂ membrane can be achieved.

Discussion and Conclusions: Considering EPS as the main foulant of refinery MBRs, simultaneous UV irradiation ultrafiltration of EPS extracted from membrane bioreactor by PVDF/TiO₂ membranes can be considered as an effective approached in fouling reduction research in future.

Keywords: membrane bioreactor, fouling, extracellular polymeric substances, ultraviolet light, TiO₂.

1-Assistant Professor, Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.*(Corresponding Author)

2-Assistant Professor, Refinery Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

مقدمه

فیلم های پلیمری، تحت تأثیر افزودن نانوذرات تغییر می کنند. ضمن این که برخی از نانوذرات مانند TiO_2 خواص ضد-باکتریایی دارند و تحت نور ماوراء بنفش یا هر نور مرئی خواص فتوکاتالیتیستی از خود نشان می دهند (۷).

گرفتگی در بیوراکتورهای غشایی را در سه گروه می توان طبقه بندی کرده اند. طبق این طبقه بندی گرفتگی غشا وابسته به عوامل گوناگونی هم چون شرایط عملیاتی، مشخصات لجن، سوبسترا و نوع غشا می باشد (۸). پارامترهای بیولوژیکی هم چون پلیمرهای خارج سلولی، محصولات محلول میکروبی، مورفولوژی لجن، توزیع اندازه ذرات و ویسکوزیته مخلوط لجن از جمله مهم ترین عوامل تأثیرگذار بر روی گرفتگی غشا معرفی شده اند (۹). مواد پلیمری خارج سلولی^۵ (EPS) تولید شده توسط باکتری ها، از ترکیبات آلی متنوعی تشکیل شده است و به عنوان فاکتور اصلی گرفتگی غشا در بیوراکتورهای غشایی شناخته شده اند (۱۰).

EPS ها متشکل از مواد آلی متعددی هستند که عموماً شامل پلی ساکاریدها (EPS)، پروتئین ها (EPSp) و چربی ها می باشد. پروتئین ها و آمینواسیدها ترکیبات و اجزاء آبریز EPS را تشکیل می دهند، در حالی که پلی ساکاریدها آبدوست می باشند. قسمت های آبریز EPS نظیر پروتئین ها مسؤول شکل گیری توده ها می باشند. مقادیر زیاد پلی ساکاریدها، چسبندگی سلول ها به سطوح و سلول های مجاور را تسهیل نموده و از طریق تشکیل ماتریس های پلیمری به ساختار میکروبی توده ها استحکام می دهد. (۱۱). EPS مسؤول تشکیل کیک گزارش شده و بین مقاومت کیک روی غشا و EPS رابطه مستقیم وجود دارد (۱۰). اگرچه در برخی تحقیقات این رابطه در غلظت های خاصی از EPS مهم نبوده و تنها در محدوده مشخصی ($20-80 \text{ mg/gMLSS}$) باعث گرفتگی می شود (۱۱، ۱۲). به منظور درک بهتر خواص لجن و تأثیر آن بر گرفتگی غشا تحقیقات زیادی انجام شده است. علی رغم این که در مقالات متعددی، EPS به عنوان مهم ترین عامل گرفتگی در

یکی از روش های تصفیه فاضلاب بهداشتی و پساب صنعتی تکنولوژی بیوراکتور غشایی^۱ (MBR) است. بیوراکتور غشایی ترکیبی از یک فرایند تصفیه بیولوژیکی و یک فرایند فیزیکی فیلتراسیون مایع-جامد برای جداسازی زیست توده^۲ است. اساس این تکنولوژی به این صورت است که در آن مواد جامد آلی پساب توسط باکتری های موجود در لجن فعال (هوازی یا بی هوازی) تجزیه می شوند و برای جداسازی میکروارگانیسم ها از آب و کنترل کیفیت آب تصفیه شده خروجی از غشاهای میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون استفاده می شود (۱). یکی از برتری های مهم بیوراکتورهای غشایی این است که به دلیل به کارگیری غشا در این سیستم نیازی به ته نشینی لجن نیست و عملاً باعث صرفه جویی در زمان فرآیند و تغلیظ بیومس در بیوراکتور می گردد (۲).

لیکن یکی از مشکلات عمده این تکنولوژی همانند سایر فرآیندهای غشایی گرفتگی غشا است. گرفتگی رسوب ذرات بازداشته^۳، کلونیدها، ماکرومولکول ها، نمک ها و غیره بر سطح غشا یا درون حفرات آن و بر روی دیواره حفرات است. گرفتگی، فلاکس عبوری از غشا را به طور موقت یا دائمی کاهش می دهد. در صورت گرفتگی موقت غشا، فلاکس اولیه را می توان به کمک شستشوی غشا یا فشار معکوس^۴ احیا کرد ولی در صورت گرفتگی دائم، بازگشت به فلاکس اولیه امکان پذیر نیست. از بین بردن گرفتگی در غشاها به طور صد در صد امکان پذیر نیست و مسأله مهم کنترل و کاهش آن است (۳).

نانوذرات با دارا بودن خواص ویژه، با ورود به ساختار غشا و با اعمال تغییر در ساختار و خواص غشا، باعث اصلاح سطح آن ها و کاهش گرفتگی می شوند (۴-۶). نانوذرات اکسید فلزاتی از قبیل تیتانیوم، آلومینیم، زیرکونیم، سیلیس، آهن و روی از جمله پر کاربردترین نانوذرات استفاده شده در ساختار غشاها به شمار می روند (۴-۶). خواص مکانیکی، گرمایی، آب دوستی و بلورینگی

- 1- Membrane Bio Reactor
- 2- Biomass retention
- 3- Retained
- 4- Back pressure

مواد و روش های آزمایشگاهی

غشاهای مورد ارزیابی در پژوهش حاضر غشاهای ترافیلتراسیون PVDF و PVDF/TiO₂ ساخته شده به روش وارونگی فازی می باشد که روش ساخت و نتایج ارزیابی آن در مقاله توکل مقدم و همکاران ارایه شده است (۱۳).

پساب سنتزی با مشخصات ارایه شده در جدول ۱ حاوی فنل به عنوان آلاینده ای آروماتیک و معیاری از پساب پالایشگاه نفتی جهت خوراک دهی لجن فعال سامانه بیوراکتور غشایی مورد بررسی قرار گرفت. لجن فعال مورد استفاده در بیوراکتور غشایی از جریان برگشتی حوضچه هوادهی واحد تصفیه بیولوژیکی پالایشگاه تهران تأمین گردید. شرایط عملیاتی بیوراکتور مورد استفاده در جدول ۲ ارایه شده است.

بیوراکتورهای غشایی مطرح شده است، آنالیز گرفتگی غشاهای پلیمری اغلب با مدل های پروتئینی یا پلی ساکارییدی انجام شده است و بررسی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ برای EPS واقعی استخراج شده از لجن فعال بیوراکتورهای غشایی انجام نشده است.

بر این اساس در پژوهش حاضر، با هدف کاهش چسبندگی سلول های میکروبی خو گرفته با پساب پالایشگاهی در بیوراکتور غشایی و مواد خارج سلولی پلیمری استخراج شده از آن ها به عنوان مهم ترین عامل ایجاد گرفتگی، اثر وارد کردن نانوذرات TiO₂ در ساختار غشا پلیمری PVDF تحت تابش هم زمان نور فرابنفش بررسی شده است. تغییر آب دوستی و پتانسیل تجزیه رسوبات چسبیده به سطح غشا از راهکارهای کاهش گرفتگی محسوب می شوند که در پژوهش های حاضر به آن پرداخته شده است.

جدول ۱- شرایط خوراک سنتزی بیوراکتور غشایی

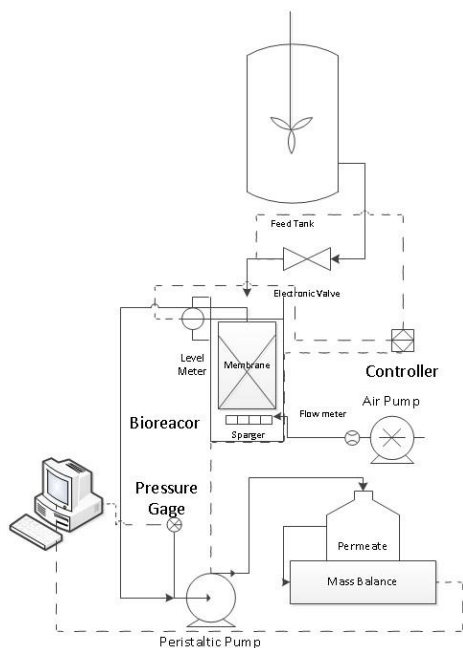
Table 1. Specification of synthesis feed of membrane bioreactor

غلظت (ppm)	درصد خلوص	اجزاء
۱۰۰۰	۹۹	C ₆ H ₅ OH
۳۶۰	۹۹	K ₂ HPO ₄
۲۸۰	۹۹	KH ₂ PO ₄
۲۰۰	۹۹/۹۹	NH ₄ Cl
۶۷	-	CaCl ₂ .6H ₂ O
۲۴۸	۹۸/۵	MgSO ₄ .7H ₂ O
۰/۵	۹۹/۵	FeSO ₄ .7H ₂ O

جدول ۲- شرایط عملیاتی بیوراکتور غشایی

Table 2. Operating conditions of membrane bioreactor

مقدار	پارامتر
۶۰۰۰-۷۰۰۰ mg/l	MLSS
۷۰-۱۰۰ day	SRT
۲۵-۲۸ hr	HRT
۱۰۰۰ mg/l	غلظت فنل ورودی
۲۳۰۰-۲۵۰۰ mg/l	غلظت COD ورودی

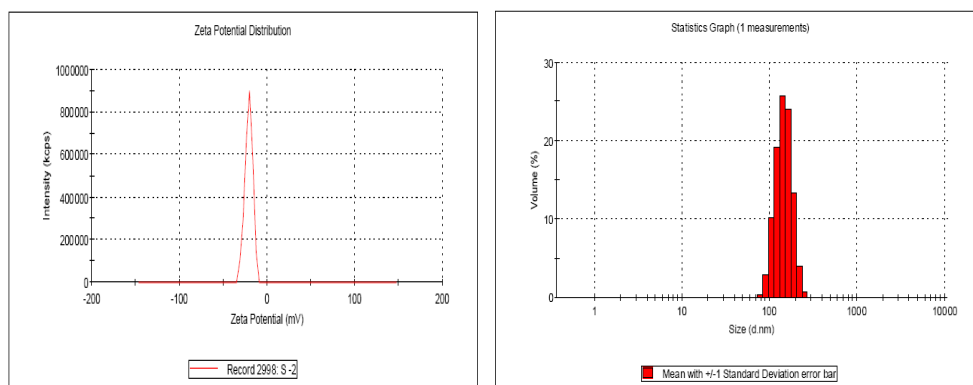


شکل ۱- طرح واره بیوراکتور غشایی آزمایشگاهی با لجن فعال خوگرفته با پساب پالایشگاه

Figure 1. Schematic of experimental membrane bioreactor with activated sludge accustomed with refinery wastewater

در این پژوهش EPS محلول از مایع مخلوط^۱ بیوراکتور غشایی آزمایشگاهی بر اساس روش حرارتی (۱۴)، استخراج گردید. بر اساس روش مذکور، قبل از استخراج، مایع مخلوط لجن فعال بیوراکتور غشایی که به طور شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است، به مدت ۵ دقیقه در دمای ۴ درجه سانتی گراد با دور ۴۰۰۰ دور بر دقیقه، سانتریفوژ شد تا محلول بالک جدا شود و لجن تغلیظ گردد. بعد از تخلیه مایع بالایی^۲، به باقیمانده به اندازه حجم اولیه آب مقطر اضافه شده و مجدداً در همان شرایط قبلی سانتریفوژ گردید. عمل فوق دو بار تکرار گردید. سپس مایع مخلوط در معرض فراورش حرارتی^۳ در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و پس خارج شدن از آن، مجدداً به مدت ۵ دقیقه در دمای ۴ درجه سانتی گراد، با دور ۵۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد. مایع بالایی سانتریفوژ شده، محلول EPS مورد نیاز برای انجام آزمایشات فیلتراسیون است که تا غلظت ۲۰ mg/L رقیق گردید و تا زمان انجام آزمایشات در دمای ۱۸- درجه سانتی گراد نگه داشته می‌شود. با توجه به این که توزیع اندازه ذرات و بار الکتریکی محلول EPS استخراج شده نیز در میزان گرفتگی غشا مؤثر است اندازه ذرات و پتانسیل زتای محلول EPS استخراج شده از بیوراکتور غشایی بر اساس آنالیز پراکنش نور دینامیکی^۴ با استفاده از دستگاه Nano Zeta Meter ساخت شرکت Malvern انگلستان انجام گرفت و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به اندازه ذرات موجود انتخاب غشا اولترافیلتراسیون، با توزیع اندازه حفرات ۱ تا ۱۰۰ نانومتر و غشا میکروفیلتراسیون با اندازه حفرات کم تر از ۲۰۰ نانومتر برای این کاربرد مناسب است، ضمن این که اغلب ذرات بار منفی دارند و بنابراین جهت کاهش چسبندگی ذرات به سطح غشا و ممانعت از تشکیل کیک، ایجاد گروه های با بار منفی بر روی سطح غشا می تواند راهکار مناسبی باشد (۱۵، ۱۶).

- 1- Mixed liquor
- 2- Supernatant
- 3- Treatment
- 4- Dynamic Light Scattering (DLS)

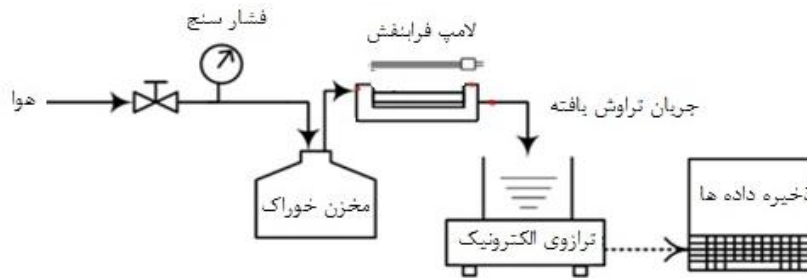


شکل ۲- توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتا محلول EPS استخراج شده از لجن فعال

Figure 2. Particle size distribution and zeta potential of EPS solution extracted from activated sludge

پس از تعیین تراوش پذیری غشا از طریق اندازه گیری فلاکس آب خالص در فشار ۱ bar ($J_{w,0}$ ($L m^{-2} h^{-1}$)) مخزن خوراک سامانه فیلتراسیون با محلول EPS جایگزین شده و فلاکس غشا برای محلول فوق (J_{EPS} ($L m^{-2} h^{-1}$)) به مدت ۱ ساعت در فشار ۱ bar اندازه گیری شد. پس از این مرحله، غشا با آب مقطر شسته شد. جهت شستشو غشا به مدت ۲۰ دقیقه در آب مقطر غوطه ور شده و پس از آن دو بار با آب مقطر شسته شد. پس از شستشو، فلاکس آب خالص برای غشا تمیز ($J_{w,EPS}$ ($L m^{-2} h^{-1}$)) مجدداً اندازه گیری شد. برای انجام هر آزمایش یک غشا نو استفاده شد.

جهت تعیین غلظت EPS در آزمایش میزان دفع غشا و آزمون-های گرفتگی از دستگاه تعیین میزان کل کربن آلی^۱ مدل Shimadzu ساخت کشور ژاپن استفاده شد. آنالیز گرفتگی غشا PVDF و PVDF/TiO₂ که به ترتیب به نام های T20 و T0 نام گذاری شدند (۱۳) در سامانه فیلتراسیون ترکیبی با UV که در شکل ۳ نشان داده شده است، انجام شد. سطح غشا با فاصله حدود ۴ سانتی متر از لامپ، در معرض تشعشع با لامپ UV ۹ وات، در حین فیلتراسیون قرار گرفت و پیک طول موج لامپ UV ۳۶۵ نانومتر گزارش شده است. چهار مجموعه آزمون فیلتراسیون با استفاده از دو نمونه غشایی T20 و T0 با و بدون تابش UV برای خوراک محلول مواد پلیمری خارج سلولی استخراج شده از لجن فعال بیوراکتور غشایی انجام شد.



شکل ۳- سامانه فیلتراسیون ترکیبی با UV

Figure 3. Filtration setup combined with UV

مقاومت برگشت پذیر R_r (m^{-1}) از طریق اندازه گیری فلاکس غشا بعد از اتمام فیلتراسیون EPS و کسر مقادیر مقاومت ذاتی و برگشت ناپذیر غشا به دست می آید.

$$R_r = \frac{TMP}{\mu \times J_{EPS}} - R_m - R_{ir,EPS} \quad (5-1)$$

که در آن J_{EPS} ($L m^{-2} h^{-1}$) فلاکس EPS است. مقاومت کل (R_t (m^{-1})):

$$R_t = R_m + R_{ir} + R_r \quad (6-1)$$

نتایج و بحث

اثر تابش نور فرابنفش بر کاهش گرفتگی غشا T20 (غشا اولترافیلتراسیون ساخته شده به روش وارونگی فازی و اختلاط با نانوذرات TiO_2 با نسبت $TiO_2/PVDF$ برابر ۲۰ درصد) (۱۳) در فیلتراسیون محلول EPS واقعی استخراج شده از لجن فعال بیوراكتور غشایی مورد بررسی قرار گرفت و با غشا T0 (غشا PVDF ساخته شده به روش وارونگی فازی و بدون نانوذرات TiO_2) مقایسه گردید که نتایج این مطالعه در ادامه ارائه شده است. توضیح اینکه در جداول و نمودارها، آزمون‌های انجام شده تحت تابش نور فرابنفش با علامت +UV متمایز شده‌اند.

برای این سری از آزمایشات، محلول EPS واقعی استخراج شده به روش حرارتی از لجن فعال حوضچه هوادهی واحد تصفیه بیولوژیکی پالایشگاه تهران که در بیوراكتور غشایی با خوراک سنتزی خوگرفت به عنوان عامل اصلی گرفتگی غشا در بیوراكتور غشایی مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی مقاومت گرفتگی غشا، فیلتراسیون EPS در دو سری آزمایش،

ارزیابی کمی عملکرد گرفتگی غشا، نسبت بازیابی فلاکس (FRR) و درصد دفع EPS بر روی غشا به ترتیب از فرمول ۱-۱ و ۲-۱ قابل محاسبه است.

$$FRR_{EPS}(\%) = \left(\frac{J_{w,EPS}}{J_{w0}} \right) \times 100 \quad (1-1)$$

که در آن J_{w0} و $J_{w,EPS}$ ($L m^{-2} h^{-1}$) به ترتیب فلاکس آب خالص قبل و بعد از شستشو است.

$$R_{EPS}(\%) = \left(1 - \frac{C_{f,EPS}}{C_{p,EPS}} \right) \times 100 \quad (2-1)$$

که در آن $C_{p,EPS}$ و $C_{f,EPS}$ به ترتیب بیان گر غلظت EPS در سمت خوراک و تراوش یافته از غشا است. غلظت EPS با دستگاه آنالیز TOC اندازه گیری شد.

رفتار گرفتگی غشا را میتوان با محاسبه مقاومت های گرفتگی از فرمول های ۱-۳ تا ۱-۶ محاسبه کرد (۱۷):

مقاومت ذاتی غشا R_m (m^{-1}) با استفاده از اندازه گیری فلاکس آب خالص به صورت زیر محاسبه میشود:

$$R_m = \frac{TMP}{\mu \times J_{w0}} \quad (3-1)$$

که در آن TMP فشار گذر غشا^۱ (در این پژوهش ۱ bar) و μ ویسکوزیته تراوش یافته (Pa.s) است.

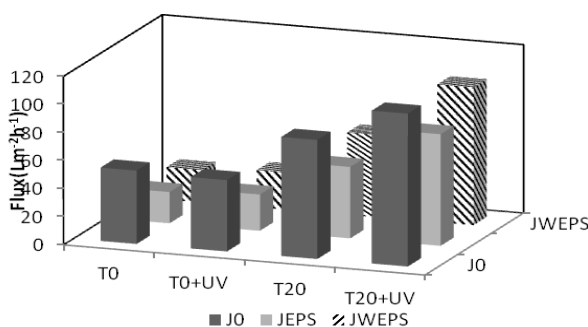
مقاومت برگشت ناپذیر R_{ir} (m^{-1}) از کم کردن مقاومت ذاتی غشا از مقاومت باقی مانده ناشی از EPS بعد از شستشوی غشا به دست می آید:

$$R_{ir} = \frac{TMP}{\mu \times J_{w,EPS}} - R_m \quad (4-1)$$

1- Transmembrane

نشان می‌دهد. در نمودارها، J_{w0} فلاکس آب خالص پایای غشا است.

یک سری تحت تابش و یک سری بدون UV انجام گرفت. شکل ۴ فلاکس پایدار غشا J_{EPS} را در شرایط مختلف آزمایش

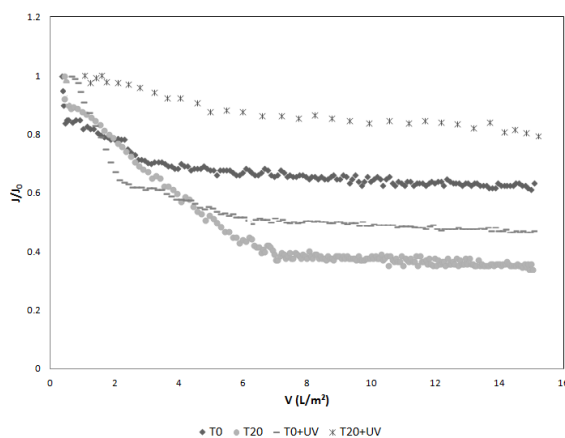


شکل ۴- فلاکس آب خالص و EPS در تاریکی و تحت تابش UV (J0 فلاکس آب خالص، قبل از فیلتراسیون EPS. JEPS فلاکس EPS و JWEPS فلاکس آب خالص بعد از شستشوی غشا می باشد)

Figure 4. Water and EPS flux in dark and under UV irradiation (J0 is water flux before EPS filtration, JEPS is EPS flux and JWEPS is water flux after membrane cleaning)

فلاکس تراوش یافته نرمالایز شده (J/J_0) در فیلتراسیون فشار ثابت ۱ bar محلول EPS را بر حسب حجم تراوش یافته نشان می‌دهد، تأیید شده است. یک کاهش ناگهانی در فلاکس تراوش یافته تا رسیدن به فلاکس پایدار در حجم تراوش یافته (Lm^{-2}) ۲ تا ۶ نیز قابل مشاهده است. ضمناً پایداری فلاکس برای غشا نانوکامپوزیت T20 سریع تر از غشا T0 حاصل میشود. به علاوه این که مقدار فلاکس پایدار نیز برای غشاهای نانوکامپوزیت بیش تر است (شکل ۵). توضیح این که در شکل ۵، نمودار مربوط به انجام آزمایش تحت تابش با UV+ نشان داده شده است و آزمایش T0، T20 نشان گر فیلتراسیون در تاریکی است.

همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، J_{w0} غشا نانوکامپوزیت، از غشا خالص PVDF به مراتب بیش تر است که این به دلیل آب دوستی و تخلخل بیش تر ساختار غشا در نتیجه استفاده از TiO_2 در ساختار غشا است. بهبود J_{w0} برای غشا نانوکامپوزیت تحت تابش UV به واسطه فعال سازی خواص سوپر آب دوستی نسبت به غشا خالص PVDF بیش تر است. در مقالات رحیم پور و همکارانش (۱۸) و مندرت و همکارانش (۱۹) به خواص سوپر آب دوستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اشاره شده است. در نتیجه، کاهش J_{EPS} تحت تابش UV در مقایسه با شرایط تاریکی، برای غشا نانوکامپوزیت کم تر است: ۱۳٪ در برابر ۳۸٪. این مطلب در شکل ۵ که

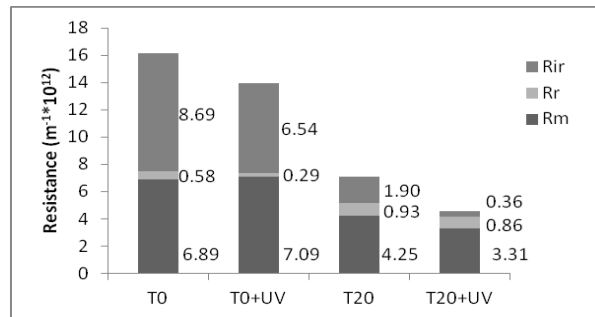


شکل ۵- فلاکس نرمالایز شده غشاهای خالص و نانوکامپوزیت PVDF/ TiO_2 در فیلتراسیون ترکیبی EPS با UV

Figure 5. Normalized flux of neat and nanocomposite PVDF/ TiO_2 in UV filtration of EPS

درصد است. نتایج آزمایشات نشان داد که افزایش آب دوستی غشا در نتیجه حضور TiO_2 و تابش UV برای کنترل گرفتگی ناشی از EPS موثر است. مقادیر مقاومت های گرفتگی غشا در الترافیلتراسیون ترکیبی با تابش UV در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین نرخ بازیابی فلاکس (FRR) برای ارزیابی قابلیت تمیز شوندگی غشا محاسبه شد و نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

از بررسی شکل می توان این طور نتیجه گیری کرد که در کل غشا نانوکامپوزیت در مورد EPS تحت تابش UV عملکرد فیلتراسیون بهتری داشته است و غشا PVDF خالص بیش ترین میزان کاهش فلاکس را داشته است. غشا T0 پس از ۱ ساعت فیلتراسیون EPS بدون تابش UV و در شرایط تاریکی در حدود ۷۰ درصد کاهش فلاکس نشان داد حال آن که مقادیر متناظر برای غشا نانوکامپوزیت T20 در حدود ۳۸



شکل ۶- مقاومت غشاهای خالص و نانوکامپوزیت PVDF/TiO₂ در فیلتراسیون ترکیبی EPS با UV

Figure 6. Resistance of neat and nanocomposite PVDF/TiO₂ in UV filtration of EPS

جدول ۳- تغییرات مقاومت گرفتگی کل، نسبت بازیابی فلاکس و میزان دفع در فیلتراسیون ترکیبی با UV برای خوراک

EPS

Table 3. Total resistance changes versus flux recovery ratio and rejection of EPS by UV filtration

مقاومت گرفتگی کل	نرخ بازیابی فلاکس (%)	میزان دفع (%)	غشا
۱۶/۱۶	۴۴/۲۱	۵۹/۹۳	T0
۱۳/۹۱	۵۲/۰۰	۶۱/۲۲	T0+UV
۷/۰۸	۶۹/۰۵	۸۲/۸۴	T20
۴/۵۳	۹۰/۲۳	۸۰/۲۴	T20+UV

بر اساس نتایج به دست آمده، میزان بازیابی فلاکس در غشاهای نانوکامپوزیت بعد از شستشوی ساده با آب، در فیلتراسیون با EPS بسیار بیشتر از غشا خالص PVDF است. مقادیر بیش تر FRR نشان گر خواص بهتر ضد گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت می باشند. تابش UV تأثیر چندانی بر بهبود FRR_{EPS} برای غشا خالص PVDF نداشت. برعکس، روش ترکیبی شستشو با آب و تابش UV در مقایسه با شستشوی تنها با آب برای بهبود بازیابی فلاکس غشا بسیار موثر واقع شد (۹۰٪ در مقابل ۵۰٪). این بهبود قابل توجه میتواند به دلیل تجزیه نوری^۱ اجزاء آلی

در EPS حضور ترکیبی TiO_2/UV باشد که موجب افزایش نفوذ آب به درون غشا تحت تابش UV و بهبود شستشو گردیده است. همان طور که در جدول ۳ ارایه شده است، میزان دفع غشا T20 برای EPS نیز بیشتر از غشا PVDF خالص است. اگرچه بر اساس نتایج حاصل از پژوهش حاضر و همچنین مقاله بیان و همکارانش (۲۰) با افزودن TiO_2 اندازه حفرات سطح غشا چندان دست خوش تغییر نمی شود، لیکن تغییر خصوصیات سطح غشا (آبدوستی و یا صافی سطح) دلیل اصلی بهبود میزان دفع EPS برای غشا T20 می باشد. به علاوه، غشاهای آب -دوست تر مولکول های آب بیشتری را در مقایسه با مولکول های آلی از خود عبور می دهند و بدین ترتیب فلاکس

1- photodegradation

تغییر در موفولوژی و ساختار غشا نیز، بهبودهایی در عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی TiO_2/PVDF تحت تابش نور فرابنفش قابل حصول است که در این پژوهش تحلیل شده است. نتایج حاکی از بهبود تراوش پذیری و نرخ بازیابی فلاکس در غشای نانوکامپوزیت TiO_2/PVDF تحت تابش UV به واسطه فعال سازی خواص سوپر آب- دوستی است و کاهش فلاکس غشا T0 (بدون TiO_2) پس از ۱ ساعت فیلتراسیون EPS بدون تابش UV و در شرایط تاریکی، به میزان ۷۰٪ نسبت به مقادیر متناظر برای غشا نانوکامپوزیت T20. ۳۸٪ حاکی از تأثیر مثبت حضور TiO_2 تحت تابش UV می باشد. میزان بازیابی فلاکس (FRR) بعد از فیلتراسیون EPS در غشای نانوکامپوزیت با روش ترکیبی شستشو با آب و تابش UV در مقایسه با شستشوی تنها با آب به میزان ۹۰٪ در مقابل ۶۹٪ از دیگر نتایج این پژوهش است. کاهش مقاومت برگشت ناپذیر غشا نانوکامپوزیت در فیلتراسیون EPS تحت تابش UV تا حدود $0.36 \times 10^{-12} \text{ m}^{-1}$ و کاهش نسبی گرفتگی کل برای غشا نانوکامپوزیت PVDF/TiO_2 در حدود ۴۴٪ نسبت به غشا PVDF خالص از دیگر نتایج این مطالعه است. بنابراین با توجه به اینکه EPS از عوامل مهم بروز گرفتگی در بیوراکتورهای غشایی مورد استفاده در تصفیه پساب های پالایشگاهی است به کارگیری مؤثر این راهکار در کاهش گرفتگی غشا در بیوراکتورهای غشایی می تواند زمینه ساز تحقیقات آینده باشد.

Reference

1. Judd, S., *The MBR book*. 1 ed. 2006: Elsevier.
2. Zhang, M., et al., *Effects of hydrophilicity/hydrophobicity of membrane on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor*. J. Membr. Sci., 2015. 175 p. 59-67.
3. Barzin, J. and Esmaeili, M., *Membrane fouling and regeneration methods*. 2009: Iran Polymer and Petrochemical Institute (In Persian).
4. Kochkodan V., Hilal N., *Polymeric membranes: Surface modification for*

تراوش یافته و میزان دفع بیش تری از خود نشان می دهند. لیکن تجزیه فتوکاتالیستی رسوبات EPS بر سطح غشا نیز همان گونه که توسط ژانگ و همکارانش (۲) اشاره شد می تواند دلیل دیگری برای میزان دفع بیشتر در غشاهای نانوکامپوزیت باشد. آن ها نشان دادند که TiO_2 موجود در ساختار غشا تحت تابش UV خصوصیات ضدگرفتگی غشاها را از طریق تجزیه فتوکاتالیستی رسوبات قبل از رسیدن به سطح غشا بهبود می بخشد. از سوی دیگر، توو و همکارانش نشان دادند که در پی اضافه کردن TiO_2 تغییرات در خواص سطحی غشا، از قبیل بار سطحی، بر همکنش فیزیکی- شیمیایی غشا با محلول خوراک را بهبود می دهد (۲۱). بر اساس یافته های آنان، حضور نانوذرات TiO_2 بار منفی سطح غشاهای PVDF/TiO_2 را افزایش می دهد. لیم^۱ و همکارانش (۲۲) و سالگین و همکارانش (۲۳) در بررسی های مجزا، نشان دادند که بار EPS در pH نزدیک خنثی منفی است. بنابراین دافعه الکترواستاتیک بین مواد مذکور که مستعد گرفتگی غشا هستند و نانوذرات TiO_2 نیز می تواند دلیل میزان دفع بیشتر EPS باشد. بنابراین به صورت کلی می توان این طور نتیجه گیری کرد که بار سطحی، بهبود آب دوستی و احتمال تجزیه فتوکاتالیستی رسوبات EPS دلایل اصلی میزان دفع غشاهای نانوکامپوزیت TiO_2/PVDF می باشند. مقادیر مقاومت گرفتگی غشا که در جدول ۳ ارایه شده است، کاهش مقاومت کل (R_t) را در غشاهای نانوکامپوزیت TiO_2/PVDF تحت تابش UV تأیید می کند. شکل ۶ نشان می دهد که در فیلتراسیون EPS تحت تابش UV مقاومت برگشت ناپذیر غشا نانوکامپوزیت می تواند تا حدود $0.36 \times 10^{-12} \text{ m}^{-1}$ کاهش داده شود.

نتیجه گیری

با توجه به مباحث مطرح شده، در پژوهش حاضر، اهمیت کاهش گرفتگی غشاهای پلیمری در بیوراکتورهای غشایی و پتانسیل TiO_2 در تغییر در خصوصیات سطحی غشای پلیمری PVDF و احتمال تجزیه فتوکاتالیستی رسوبات EPS مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر اثرات ضد گرفتگی TiO_2 به واسطه

- membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials.* Journal of Membrane Science, 2006. 280(1-2): p. 911-919.
13. Tavakol Moghadam, M. et al., *Improved antifouling properties of TiO₂/PVDF nanocomposite membranes in UV-coupled ultrafiltration.* J. APPL. POLYM. SCI., 2015. 132(21): p. 41731-41731.
 14. Zhang, G., et al., *Novel polysulfone hybrid ultrafiltration membrane prepared with TiO₂-g-HEMA and its antifouling characteristics.* Journal of Membrane Science, 2013. 436: p. 163-173.
 15. Mulder, M., *Basic principles of membrane technology.* 1996: Kluwer Academic Publishers.
 16. Okhovat A., Ghafarian V., Ehsan Saljooghi, *polymeric membrane fabrication, modification and characterization.* 2013: Iranian Students Booking Agency (In Persian).
 17. Razmjou, A., Mansouri, J. and Chen, V., *The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes.* Journal of Membrane Science, 2011. 378(1-2): p. 73-84.
 18. Rahimpour, A., Madaeni, S. S., Taheri, A. H. and Mansourpnanh, Y., *Coupling TiO₂ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes.* J. Membr. Sci., 2008. 313 p. 158-169.
 19. Mendret, J., Brosillon S., *Hydrophilic composite membranes for simultaneous separation and minimizing (bio)colloidal fouling.* Adv. Colloid Interface Sci., 2014. 206 p. 116-140.
 5. Kim, J. and Bruggen, V., *The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment.* T Environ. Pollut., 2010. 158 p. 2335-2349.
 6. NgL. Y., Leo C. P., Hilal N., *Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review.* Desalination 2013. 308 p. 15-33.
 7. Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide.* Surf. Sci. Rep., 2003. 48: p. 53-229.
 8. Le-Clech, P. and Jefferson, B., *Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor.* J. Membr. Sci., 2003. 227(1-2): p. 81-93.
 9. Drews, A., *Membrane Fouling in Membrane Bioreactors—Characterisation, Contradictions, Cause and Cures.* J. Membr. Sci., 2010. 363 p. 1-28.
 10. Lin, H., et al., *A critical review of extracellular polymeric substances (EPSs) in membrane bioreactors: Characteristics, roles in membrane fouling and control strategies.* Journal of Membrane Science, 2014. 460: p. 110-125.
 11. Clech, P. L., Jefferson, B., Chang, I. and Judd, S., *Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor.* Journal of Membrane Science, 2003. 227(1-2): p. 81-93.
 12. Yamato, N., Kimura, K., Miyoshi, T. and Watanabe, Y., *Difference in*

- precipitation method.* Desalination, 2012. 295: p. 61-69.
22. Lim, B., Choi, B., Yu, S. and Lee, C., *Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor.* Desalination, 2007. 202(1): p. 77-82.
23. Salgin, S., Salgin, U. and Bahadir, S., *Zeta Potentials and Isoelectric Points of Biomolecules: The Effects of Ion Types and Ionic Strengths.* Int. J. Electrochem. Sci., 2012. 7: p. 12404 – 12414.
- photocatalytic degradation of organic pollutants* Sep. Purif. Technol., 2013. 111: p. 9-19.
20. X. Bian, Yang X. , X. Lu, *Effect of Nano-TiO₂ Particles on the Performance of PVDF, PVDF-g-(Maleic anhydride), and PVDF-g-Poly(acryl amide) Membranes.* Ind. Eng. Chem. Res., 2011. 50: p. 12113–12123.
21. Teow, Y. H., Ahmad, A. L., Lim, J. K. and Ooi, B. S., *Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ mixed matrix membrane via in situ colloidal*