

## ساخت غشای ترافیلتراسیون PES/PVP برای جداسازی امولسیون پایدار آب و روغن

\*مائده اصغریان<sup>۱</sup>، فرزین ذکایی آشتیان<sup>۲</sup>، امیر فولادی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران، <sup>۲</sup>دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، <sup>۳</sup>استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۲۶

\* مسئول مکاتبه: maedeh.asgharian@gmail.com

### چکیده

در این پژوهش، غشای پلیمری پلی اتر سولفون (PES) با روش رسوب غوطه‌وری ساخته شد و جداسازی امولسیون آب و روغن توسط این غشای صفحه‌ای ترافیلتراسیون مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای هر نمونه آزمون SEM انجام پذیرفت. هدف از این تحقیق، بررسی تأثیر غلظت پلیمر اصلی (PES)، حلال‌ها (DMF و DMAc) و افزودنی (PVP) بر مورفولوژی سطح، زاویه تماس سطح اندازه‌گیری و کشش سطحی، محتوای آب تعادلی و تخلخل بوده است. عملکرد غشا با اندازه‌گیری شار عبوری برای آب خالص و نیز خوراک آب و روغن، بررسی شده و محصول جدا شده، از طریق اندازه‌گیری مقادیر COD و درصد پس‌زنی آنالیز گردید. طبق نتایج حاصله، با افزایش غلظت پلیمر اصلی (PES)، خواص آب‌دوستی از قبیل شعاع حفرات روی سطح، تخلخل و شار آب خالص کاهش یافت، در حالی که افزودن PVP اثر عکس داشته است. همچنین افزایش شار با حلال DMAc در حضور PVP نسبت به DMF چشمگیرتر بوده اما بدون افزودنی PVP، DMF عملکرد بهتری را به نمایش گذاشته است.

**واژگان کلیدی:** جداسازی آب و روغن، ترافیلتراسیون، غشای پلی اتر سولفون، افزودنی، رسوب غوطه‌وری

### مقدمه

(۲۰۱۸)، تغلیظ خوراکی‌های مایع (رحیم‌پور و همکاران، ۲۰۰۹) و جداسازی گازی (زوریا، ۲۰۰۸) استفاده می‌شوند. پلیمر پایه برای تهیه محلول می‌تواند آب‌دوست یا آب‌گریز باشد اما برای دستیابی به عملکرد مطلوب‌تر، استفاده از مخلوط آن‌ها نیز تجربه شده است (رحیم‌پور و همکاران، ۲۰۰۹). PES پلیمر آب‌گریزی است که برای ساخت غشا در فرآیندهای تصفیه

استفاده از فرآیندهای غشایی یکی از روش‌های پرکاربرد در جداسازی ذرات ریزسوسپانسیونی، درشت مولکول‌های حل‌شده در پساب و یا پاک‌سازی گازهای آلوده در صنایع آلوده می‌باشد. غشاهای پلیمری بیش از سایر غشاها، جهت جداسازی امولسیون‌ها از قبیل آب و روغن (اپیزونا و همکاران، ۲۰۰۴؛ لو و همکاران،



در اثر تغییر وزن مولکولی و غلظت آن را تایید می‌کند (اسماعیل و همکاران، ۲۰۰۷؛ مهلنگو و همکاران، ۲۰۱۶؛ شکرآوی و همکاران، ۲۰۱۷). البته تغییرات نسبت PES و PVP هم در تغییر شار موثر است (حنفی و همکاران، ۲۰۱۷). به طور کلی، اصلاح ویژگی‌های غشا با یک یا ترکیبی از این سه روش انجام می‌شود: (۱) پیش اصلاحات فیزیکی و شیمیایی پلیمر اصلی (قبل از ساخت محلول غشا)، (۲) اختلاط پلیمر ثانویه با پلیمر اصلی به عنوان افزودنی، (۳) اصلاح سطحی بعد از ساخت غشا. روش اول، ویژگی‌های فیزیکی پلیمر اصلی از قبیل وزن مولکولی را تغییر می‌دهد. در روش دوم، عمدتاً یک پلیمر آب‌دوست به محلول اضافه می‌شود که به عنوان سازنده حفرات و عامل اصلاح حفرات در ساختار غشا عمل می‌کند (رحیم‌پور و همکاران، ۲۰۰۸؛ مالک و همکاران، ۲۰۱۲؛ چکرابرتی و همکاران، ۲۰۰۸). باید توجه داشت که آنالیز ویژگی‌های غشا با استفاده از آزمون‌های مناسب انجام می‌شود. برخی از تست‌های مرسوم عبارتند از SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) در سطح و سطح مقطع (استفان و همکاران، ۲۰۱۱)، AFM (میکروسکوپ نیروی اتمی)، بیان خواص غشا با استفاده از داده‌های انتقال مواد حل شده که با کمک آن‌ها می‌توان اندازه قطر منافذ و توزیع اندازه حفرات را محاسبه کرد (اوجوآ و همکاران، ۲۰۰۱). البته توجه بیشتر در فرآیندهای غشایی مربوط به کاربرد و عملکرد است. عملکرد غشا با اندازه‌گیری شار آب خالص (ایدریس و

فاضلاب استفاده می‌شود و غلظت‌های مختلف آن، در حلال‌های مرسوم پلیمری از قبیل NMP، DMF، DMSO و DMAc (چکرابرتی و همکاران، ۲۰۰۸)، محلول می‌باشد (استفان و همکاران، ۲۰۱۱). سومین متغیر بعد از پلیمر و حلال، استفاده از افزودنی‌های غالباً آب‌دوست است که به محلول اصلی اضافه می‌شوند. از گروه‌های مختلف این افزودنی‌ها می‌توان به پلیمرهای PVP، PEG، Copolymer (سوسانتو، ۲۰۰۹)، نمک‌های فلزی (ایدریس و همکاران، ۲۰۱۰) و انواع دیگری از مواد (کریم و همکاران، ۲۰۱۸) و نیز استفاده هم‌زمان دو یا چندتای آن‌ها با یکدیگر اشاره نمود (اپیزونا و همکاران، ۲۰۰۴). این مواد می‌توانند باعث افزایش تخلخل و تشکیل حفرات منظم در غشا و در نتیجه کاهش مقدار کیک تشکیل شده بر روی سطح غشا شوند، البته تغییرات این پارامترها به غلظت افزودنی و وزن مولکولی مواد بستگی دارد (پلگرین و همکاران، ۲۰۱۵). نتایج مطالعات انجام یافته بر روی غلظت افزودنی در وزن‌های مولکولی متفاوت نشان داد که در محلول اولیه حاوی PEG با وزن مولکولی بالا (۴۰۰، ۶۰۰)، افزایش غلظت افزودنی موجب افزایش میزان شار و کاهش ضریب جداسازی شد. همچنین در PEG با وزن مولکولی کم (۲۰۰) این افزایش غلظت باعث افزایش هم‌زمان شار و ضریب جداسازی گردید (نصراللهی و همکاران، ۲۰۱۷؛ عبدالکریم و همکاران، ۲۰۱۷). تحقیقات مشابه انجام شده بر روی PVP، بهبود شار آب خالص،

در آب و از Tween 80 به عنوان فعال کننده سطحی استفاده شد.

**آماده‌سازی و ساختارسنجی غشا:** پلیمر PES با دو غلظت ۱۵ و ۱۸٪ (وزنی) در حلال‌های DMF و DMAc و دمای اتاق برای چند ساعت، تا زلال شدن محلول که نشانه حل شدن کامل پلیمر در حلال است، هم‌زده شد. سپس PVP به عنوان افزودنی با غلظت‌های مختلف وزنی در محلول اصلی حل گردید (جدول ۱). محلول روی یک سطح کاملاً صاف ریخته شده، توسط فیلم‌کش با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر کشیده و در آب غوطه‌ور گردید. دمای حمام آب در ۲۵ درجه سانتیگراد، ثابت ماند. غشا بعد از آماده‌سازی به مدت ۲۴ ساعت در آب نگهداری شد تا حلال زائد از حفرات آن خارج گردد.

**سنجش خواص سطح مقطع غشاها:** جهت سنجش این خواص در غشاهای تولیدی، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع قرار گرفته، پس از شکستن، با طلا پوشش‌دهی شد و توسط دستگاه SEM (مدل S416، Hitachi، ژاپن) مورد عکس-برداری قرار گرفت. سپس شعاع حفرات ( $r_p$  (μm)) با استفاده از سرعت فیلتراسیون توسط معادله‌ی Guerout-Elford-ferry محاسبه گردید.

$$\text{Mean pore radius, } r_p = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (1)$$

وقتی  $\eta$  ویسکوزیته آب ( $8.9 \times 10^{-4}$  pa.s)،  $l$  ضخامت غشا (m)،  $Q$  سرعت جریان آب

همکاران، ۲۰۱۰) و یا در خوراک‌های دیگر غیر از آب خالص (فولادی و همکاران، ۲۰۱۴)، اندازه-گیری شار عبوری، در کنار توانایی غشا در جداسازی سنجیده می‌شود (اسپینوزا و همکاران، ۲۰۰۴؛ رحیم‌پور و همکاران، ۲۰۰۹). در کنار این موارد، از مدل‌سازی و بررسی محاسباتی نیز کمک گرفته می‌شود (لطفیان و همکاران، ۲۰۱۴؛ زارع و همکاران، ۲۰۱۳). در این تحقیق، برخی از پارامترهای ساخت تاثیرگذار بر روی عملکرد بررسی شده است. دو غلظت PES (۱۵ و ۱۸٪)، دو حلال DMAc و DMF و نیز دو غلظت از PVP به عنوان افزودنی (۱ و ۲٪) در ترکیب‌های مختلف ساخته و آنالیز گردیدند. برای مطالعه خواص نمونه‌های ساخته شده، آزمون‌هایی از قبیل SEM، زاویه تماس، تخلخل، شار آب خالص و محتوای آب تعادلی بر روی آنها انجام یافت. در نهایت COD محصول آب و روغن فیلتر شده از غشا و درصد پس‌زنی روغن در اندازه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

**مواد:** پلی‌اتر سولفون (PES Ultrason E6020، BASF، آلمان) به عنوان پلیمر اصلی در ساخت غشا به کار رفت.  $n, n -$  دی‌متیل فرم‌آمید (DMF) و دی‌متیل استامید (DMAc) به عنوان حلال و پلی‌ونیل پیرولیدین (PVP, MW=360000) نیز به عنوان افزودنی تهیه گردیدند (مرک، آلمان). از آب به عنوان منعقد کننده، از گازوئیل جهت ساخت امولسیون روغن

توسط دستگاه Processor- Tensiometer K12 (کروس، آلمان) نیز حداقل میانگین ۶ قطره مختلف برای هر نمونه در نظر گرفته شد.

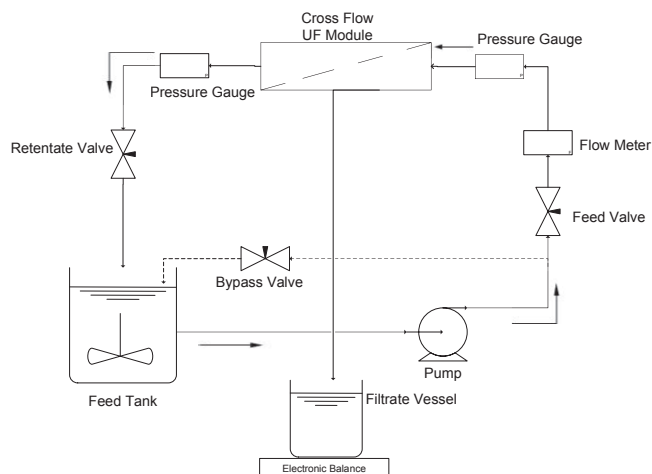
خروجی  $(m^3s^{-1})$ ، A سطح موثر غشا  $(m^2)$  و  $\Delta P$  افت فشار عملیاتی (0.2 Mpa) است. برای محاسبه زاویه تماس آب و غشا در سطح

جدول ۱- ترکیب محلول‌های PES و افزودنی‌های آلی برای تهیه غشای پلیمری الترافیلتراسیون

نمونه	حلال	افزودنی (% وزنی)	افزودنی	PES (% وزنی)
M1	DMF	-	-	
M2	DMF	۱	PVP	۱۵
M3	DMF	۲	PVP	
M4	DMF	-	-	
M5	DMF	۱	PVP	۱۸
M6	DMF	۲	PVP	
M7	DMAc	-	-	
M8	DMAc	۱	PVP	۱۵
M9	DMAc	۲	PVP	

عملکرد غشا: برای مشخص شدن شار عبوری و درصد پس‌زنی غشاها، از یک سیستم غشایی در اندازه آزمایشگاهی استفاده شد که نمای شماتیک آن در شکل (۱) قابل مشاهده است (فولادی و همکاران، ۲۰۱۳). در هر آزمایش، ابتدا عبوردهی آب خالص اندازه‌گیری گردیده، سپس خوراک به داخل سیستم پمپ شد و فلاکس عبوری از غشا در زمان‌های مختلف تا رسیدن به مقداری ثابت مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. آزمون‌های الترافیلتراسیون توسط یک ماژول (جنس prexy glass)، جریان متقاطع و با سطح موثر عبور  $0.1 \times 0.05$  مترمربع انجام یافت. شرایط عملیاتی در تمامی آزمایشات شامل فشار ۲ بار و دمای محیط بوده است. ابتدا خوراک با غلظت ۵۰۰۰ ppm آماده گردید. سپس مخلوط آب و روغن با کمک امولسیفایر به مدت ۳۰ دقیقه توسط هموژنایزر هم‌زده شد و آزمایش به مدت ۱ ساعت ادامه داشت (فولادی و همکاران، ۲۰۱۵). در نهایت، شار عبوری در فشار اتمسفریک، همچنین COD خوراک و محصول نهایی با استفاده از روش استاندارد EPA 410.4 اندازه‌گیری شد.

عملکرد غشا: برای مشخص شدن شار عبوری و درصد پس‌زنی غشاها، از یک سیستم غشایی در اندازه آزمایشگاهی استفاده شد که نمای شماتیک آن در شکل (۱) قابل مشاهده است (فولادی و همکاران، ۲۰۱۳). در هر آزمایش، ابتدا عبوردهی آب خالص اندازه‌گیری گردیده، سپس خوراک به داخل سیستم پمپ شد و فلاکس عبوری از غشا در زمان‌های مختلف تا رسیدن به مقداری ثابت مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. آزمون‌های الترافیلتراسیون توسط یک ماژول (جنس prexy glass)، جریان متقاطع و با سطح موثر عبور



شکل ۱- سیستم الترافیلتراسیون غشایی

## نتایج و بحث

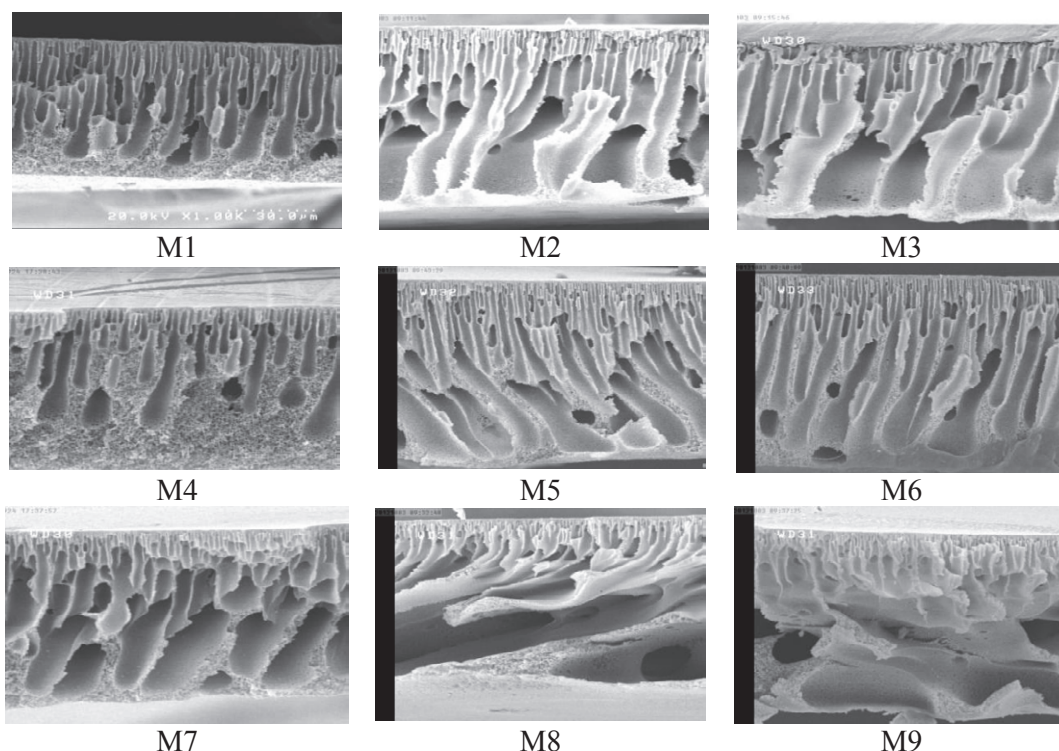
**تصاویر میکروسکوپ الکترونی:** ساختار داخلی غشاها توسط عکس برداری از سطح مقطع بررسی گردید. گروه اول نمونه‌ها (M1، M2 و M3) که با غلظت ۱۵٪ PES در حلال DMF تهیه شدند، در شکل (۲) قابل مشاهده‌اند. تفاوت نمونه‌ها در محتوای افزودنی پلیمری PVP است و نمونه M1 که بدون PVP ساخته شده، ضخامت نازک-تری نسبت به دو نمونه دیگر دارد. از آنجاکه حضور PVP باعث می‌گردد تونل حفرات در طول ضخامت غشا بزرگتر شوند، افزایش غلظت PVP باعث افزایش اندازه فضاهای خالی و در نتیجه افزایش چگالی حفرات گردید (شکل ۲). علت امر آن است که تغییرات اساسی در ویژگی‌های رئولوژیکی و ترمودینامیکی محلول اولیه، خصوصیات ساختاری غشا را تغییر می‌دهد (هان و همکاران، ۲۰۰۲). حضور PVP به عنوان افزودنی آب‌دوست در محلول غشا، با خواص

نامحلولی که شدیداً وابسته به حلال و غیروابسته به پلیمر است، باعث افزایش اندازه فضاهای خالی گردید؛ بدین گونه که PVP ناپایداری ترمودینامیکی را افزایش داد، هنگام قرارگیری فیلم در داخل حمام آب سریعاً جامد شده و تونل‌های عریض در حفرات به وجود آورد (کین و همکاران، ۲۰۰۵؛ کیم و همکاران، ۲۰۰۴؛ سلجوقی و همکاران، ۲۰۰۹). گروه دوم نمونه‌ها (M4، M5 و M6) حاوی PES/DMF در غلظت ۱۸٪ می‌باشند که مشابه گروه اول در غلظت PVP تفاوت داشتند. افزایش غلظت PES محدودیتی است برای بسط تونل‌های حفرات و به تبع آن چگالی حفرات، که این امر منجر به افزایش چگالی جرمی لایه بالایی سطح غشایی شد اما افزایش PVP اثر افزایش غلظت PES را اندکی تعدیل نمود (نمونه‌های M5 و M6). با توجه به شکل (۲) نمونه‌های M7، M8 و M9، هنگامی که حلال DMAc جایگزین حلال DMF



غلظت PVP در افزایش چگالی حفرات با غلظت PES/۱۵ در حلال DMAc مشهودتر از حلال DMF می‌باشد.

گردد، ساختار حفرات متخلخل تر شده و فضاهای خالی بین حفرات انبساط می‌یابد (چکرا برتی و همکاران، ۲۰۰۸). همچنین نقش افزایش



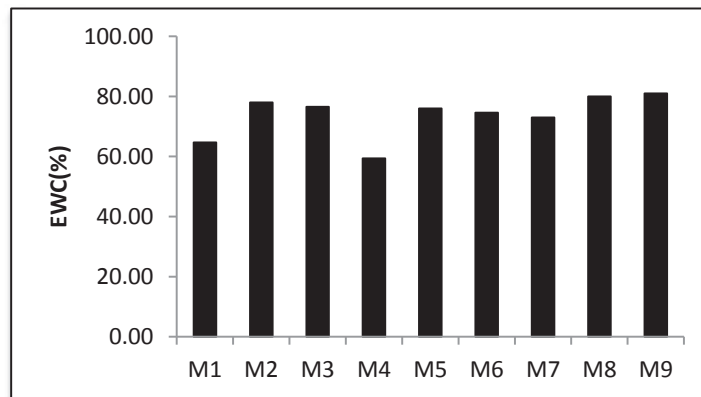
شکل ۲- عکس‌های گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM)

مثبتی داشت اما برای هر دو حلال، این پلیمر به طور چشمگیری منجر به افزایش محتوای آب تعادلی گردیده است. علت افزایش آب تعادلی ناشی از آن است که در اثر سرعت بالای جایگزینی غیرحلال (آب) به جای حلال حین عمل phase inversion، در داخل حمام آب، پلیمر آب دوست سریعاً از محیط فیلم غشا خارج شده و وارد غیرحلال گردید. سرعت بالای نفوذ نیز منجر به افزایش عرض مسیر عبور مولکول‌ها و در نتیجه پهن‌تر شدن تونل‌ها در حضور PVP

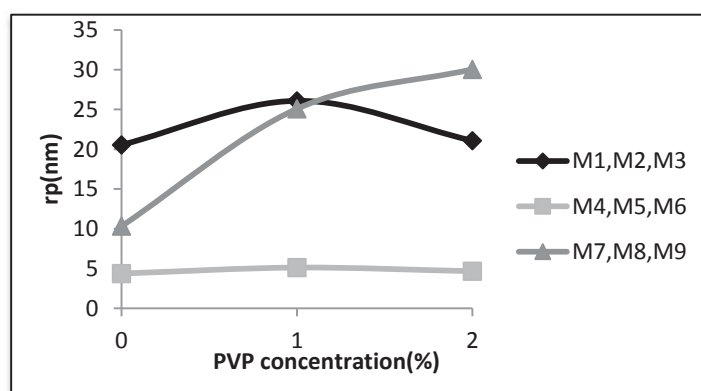
محتوای آب تعادلی: شکل (۳) محتوای آب تعادلی را در نمونه‌های M1-M9 نشان می‌دهد. با توجه به مباحث قبل، در حضور PVP و با افزایش غلظت آن، چگالی حفرات افزایش یافته، در نتیجه حفرات سطح و تونل‌های حفرات در لایه‌های پایین‌تر منجر به افزایش محتوای آب تعادلی گردیدند. نتایج مشابهی بر روی غشاهای PSF/NMP/PVP و PSF/DMAc/PVP نیز مشاهده شد (چکرا برتی و همکاران، ۲۰۰۸). در غلظت بالای PES وجود PVP تاثیر اندک اما

دو حلال نشان می‌دهد که DMAC بدون حضور PVP حفرات سطحی کوچکتر اما در حضور آن، افزایش اندازه داشت. نتایج بالا در راستای نتایج SEM در مطالعات پیشین ثابت می‌کند هرچه غلظت افزودنی بیشتر باشد، حفرات بزرگتر و عمیق‌تر می‌گردند (سوسانتو و همکاران، ۲۰۰۹؛ سلجوقی و همکاران، ۲۰۰۹).

شد (آرتاناریزواران و همکاران، ۲۰۰۹).  
اندازه حفرات روی سطح: اندازه حفرات روی سطح غشا به عنوان تابعی از غلظت افزودنی PVP، نوع حلال و غلظت پلیمر اولیه در شکل (۴) مشاهده می‌شود. اندازه این حفرات در غلظت ۱۸٪ دارای کمترین مقدار بوده ( $r_p=5\text{nm}$ ) و با افزودن PVP نیز بهبود نیافته است. مقایسه



شکل ۳- محتوای آب تعادلی



شکل ۴- شعاع حفرات روی سطح

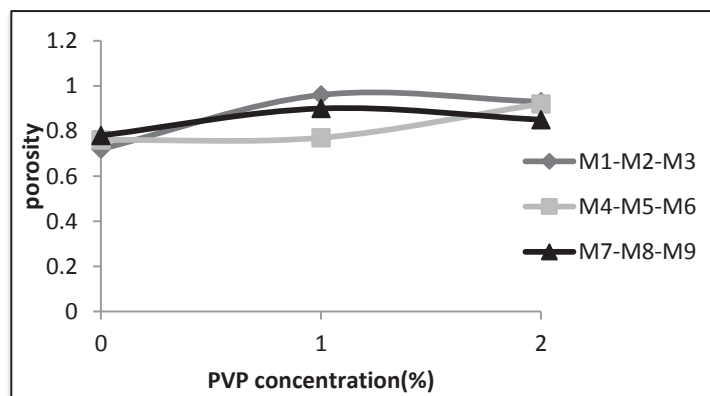
های متفاوت PES مشاهده نگردید اما با وجود ۱٪ PVP، تخلخل به بیشینه مقدار خود رسیده و با افزودن بیشتر PVP میزان تخلخل کاهش اندکی

تخلخل: نتایج آنالیز تخلخل نمونه‌های غشایی در شکل (۵) بررسی شده و حاکی از آن است که بدون حضور افزودنی، تفاوت چندانی در غلظت-

افزایش داده و مسیر عبور آب با موانع کمتری روبرو خواهد گردید (واتشا و همکاران، ۲۰۱۴). هر چند PVP یا هر افزودنی دیگری در غشا بر ساختار غشا موثر است اما غلظت PES به عنوان ماده غالب نمونه نقش پررنگ تری ایفا می‌کند. به همین دلیل، در غلظت بالاتر PES با افزودن PVP، شار رشد کمتری خواهد داشت (واتشا و همکاران، ۲۰۱۴). تأثیر نوع حلال نیز در شار عبوری از غشا بررسی شده و بیانگر آن است که در غلظت ۱۵٪ PES با حلال DMAc، شار کمتری مشاهده گردید. این امر به دلیل شعاع حفرات سطحی کوچکتر آن می‌باشد اما در حضور PVP، هر دو نمونه افزایش نشان دادند که منطبق بر نتایج آزمون‌های سنجش شعاع حفرات روی سطح و میزان تخلخل است، رشد در ۰ تا ۱٪ PVP بیشتر از ۱ تا ۲٪ آن است. همان طور که اشاره شد افزودنی‌ها دارای نقطه بهینه‌ای هستند که شار را بالا می‌برند اما توجه شود که در غلظت بالاتر از آن، شار راکد گردیده یا نزول دارد (رحیم‌پور و همکاران، ۲۰۰۹).

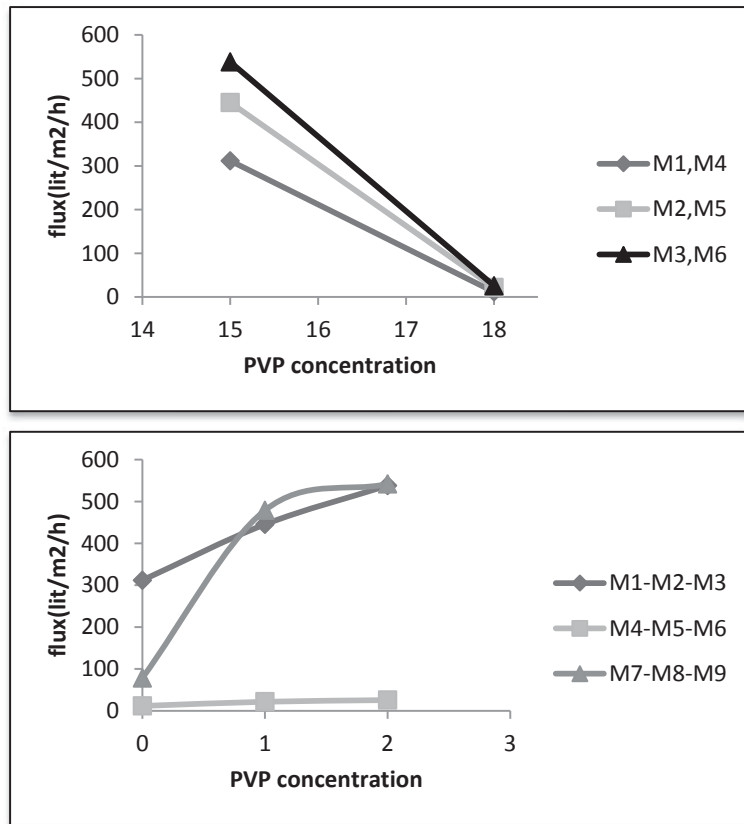
یافت که همچنان از مقدار اولیه غشا بیشتر بوده است. واتشا و همکاران (۲۰۱۴) نیز نتیجه مشابهی را در مورد پارامتر زاویه تماس به دست آوردند. آنها گزارش نمودند که این پدیده با نسبت غلظت PES/PVP ارتباط دارد و به تشکیل لایه متراکم مربوط می‌شود. توجه شود که در غلظت ۱۸٪ PES، حضور ۲٪ PVP اثر چشم‌گیرتری نسبت به غلظت ۱۵٪ PES داشته است.

**شار عبوری از غشاء:** شار آب خالص عبوری از غشا تحت تأثیر اندازه حفرات روی سطح و تخلخل است که اولی نمایشگر مقاومت سطحی و دومی نشان دهنده مقاومت درونی می‌باشد. شار آب خالص به صورت تابعی از غلظت PES، نوع حلال و غلظت افزودنی در شکل (۶) مشاهده می‌شود. افزایش شار در نمونه‌های حاوی ۱۵٪ PES و PVP به دو دلیل است؛ (۱) PES پلیمری آب‌گریز بوده و در نتیجه هرچه غلظت آن در نمونه کمتر باشد، آب راحت‌تر عبور خواهد کرد. (۲) همان‌گونه که در بخش‌های قبل بحث شد، افزودن PVP چگالی حفرات را



شکل ۵- تخلخل





شکل ۶- تغییرات شار آب خالص با تغییر پلیمر اصلی و حلال به صورت تابعی از غلظت افزودنی

جدول ۲- شار عبوری برای خوراک آب خالص و آب / روغن، میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی، درصد پس زنی

R (%)	COD (ppm)	JF (lit/m <sup>2</sup> /h)	PWF(h <sup>1/2</sup> /lit/m)	نمونه
۹۹.۵	۳۲	۵۹.۵۳	۳۱۱.۶۷	M1
۹۹.۷	۲۰	۱۰۲.۶۸	۴۴۵.۱	M2
۹۹.۷	۲۰	۸۳.۸۴	۵۳۷.۹۷	M3
۹۹.۹	۴	۱	۱۱.۷۶	M4
۹۹.۵	۳۲	۱۵.۳۴	۲۱.۷۸	M5
۹۹.۵	۳۲	۱۵.۶۷	۲۵.۷	M6
۹۶.۶	۲۵۵	۱۴.۱۹	۷۸.۳۶	M7
۹۹.۵	۳۲	۷۷.۱۶	۴۷۸.۸۵	M8
۹۹.۵	۳۲	۷۲.۹۶	۵۴۱.۷۸	M9

PWF: pure water flux, JF: permeate flux of feed, COD: chemical oxygen demand, R: rejection percentage.

(۱۵-۱۸٪) و نوع حلال (DMAC-DMF) بر روی مورفولوژی، ساختار و عملکرد غشاها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در چهار دسته طبقه بندی گردید: (۱) غلظت PVP: افزایش غلظت PVP در محلول اولیه منجر به افزایش شار آب خالص شد که این امر به دلیل افزایش محتوای آب تعادلی، شعاع حفرات روی سطح و میزان تخلخل بوده است. (۲) با افزایش غلظت پلیمر اصلی (PES)، شعاع حفرات روی سطح، میزان تخلخل و شار آب خالص شدیداً کاهش یافت. (۳) هنگامی که از حلال DMF بدون حضور PVP استفاده گردید، میزان شار عبوری بیشتر از رفت اما حلال DMAC در حضور PVP عملکرد بهتری نشان داده است. (۴) تقریباً در تمام نمونه ها درصد پس زنی بالای ۹۹.۵٪ مشاهده گردید. این نتایج با توجه به سایر آزمایشات گویای آن است که کاهش غلظت PES به همراه افزایش غلظت PVP و استفاده از حلال DMAC منجر به تشکیل لایه بالایی متخلخل تر، شار بیشتر و حتی آلاینده کمی کمتر در درصد پس زنی می شود.

**عملکرد غشا در جداسازی امولسیون آب و روغن:** جداسازی برای امولسیون آب و روغن با غلظت ۵۰۰۰ ppm انجام شد و خصوصیات خروجی توسط اندازه گیری مقادیر COD بررسی گردید. در تمام موارد غشاهای حاوی غلظت ۱٪ PVP بالاترین شار را داشتند که نشان دهنده غلظت بهینه برای این افزودنی در این نمونه ها بوده است. از مقایسه کل نمونه ها می توان دریافت شار عبوری در حلال DMF بیشتر از حلال DMAC بوده که این امر ناشی از پدیده گرفتگی در غشا می باشد. با توجه به اینکه حلال DMAC منجر به تولید حفرات سطحی کوچکتری گردید، از این رو عبور مولکول های آب دشوارتر شده و نهایتاً میزان شار کاهش یافته است (فولادی و همکاران، ۲۰۱۴).

### نتیجه گیری

در این تحقیق، غشای پلی اتر سولفون (PES) با افزودنی پلیمری ساخته و برای جداسازی خوراک امولسیونی آب و روغن استفاده شد. تأثیر غلظت های مختلف افزودنی (۰-۲٪)، پلیمر اصلی

### منابع

1. Abdel-Karim, A., Leaper, S., Alberto, M., Vijayaraghavan, A., Fan, X., Holmes, S.M. and et al. 2017. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. *Chemical Engineering*, 334: 789-799.
2. Al Malek, S.A., Seman, M.A., Johnson, D. and Hilal, N. 2012. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone. *Desalination*, 288: 31-39.
3. Arthanareeswaran, G., Mohan, D. and Raajenthiren, M. 2010. Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive. *Membrane Science*, 350(1): 130-138.

4. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K. and Purkait, M.K. 2008. Preparation, characterization and performance studies of polysulfone membranes using PVP as an additive. *Membrane Science*, 315(1): 36-47.
5. Chakrabarty, B., Ghoshal, A.K. and Purkait, M.K. 2008. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Membrane Science*, 309(1): 209-221.
6. Espinozagomez, H. and Lin, S.W. 2004. Oily water separation, using a hydrophilic polysulfonepolyvinylpyrrolidone ultrafiltration membrane. *RevistaInternacional de contaminaciónambiental*, 20(2): 77-82.
7. Fouladitajar, A., Ashtiani, F.Z., Dabir, B., Rezaei, H. and Valizadeh, B. 2015. Response surface methodology for the modeling and optimization of oil-in-water emulsion separation using gas sparging assisted microfiltration. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3): 2311-2327.
8. Fouladitajar, A., Ashtiani, F.Z., Rezaei, H., Haghmoradi, A. and Kargari, A. 2014. Gas sparging to enhance permeate flux and reduce fouling resistances in cross flow microfiltration. *Industrial and Engineering Chemistry*, 20(2): 624-632.
9. Han, M.J. and Nam, S.T. 2002. Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane. *Membrane Science*, 202(1): 55-61.
10. Idris, A., Ahmed, I. and Limin, M.A. 2010. Influence of lithium chloride, lithium bromide and lithium fluoride additives on performance of polyethersulfone membranes and its application in the treatment of palm oil mill effluent. *Desalination*, 250(2): 805-809.
11. Ismail, A.F. and Hassan, A.R. 2007. Effect of additive contents on the performances and structural properties of asymmetric polyethersulfone (PES) nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 55(1): 98-109.
12. Kim, I.C. and Lee, K.H. 2004. Effect of poly (ethylene glycol) 200 on the formation of a polyetherimide asymmetric membrane and its performance in aqueous solvent mixture permeation. *Membrane Science*, 230(1): 183-188.
13. Kourde-Hanafı, Y., Loulergue, P., Szymczyk, A., Van der Bruggen, B., Nachtnebel, M., Rabiller-Baudry, M., Audic, J.L., Pölt, P. and Baddari, K. 2017. Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. *Membrane Science*, 533: 261-269.
14. Lotfıyan, H., Ashtiani, F.Z., Fouladitajar, A. and Armand, S.B. 2014. Computational fluid dynamics modeling and experimental studies of oil-in-water emulsion microfiltration in a flat sheet membrane using Eulerian approach. *Membrane Science*, 472: 1-9.
15. Lu, D., Liu, Q., Zhao, Y., Liu, H. and Ma, J. 2018. Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis–membrane distillation (UF-FO-MD) system. *Membrane Science*, 548: 275-287.
16. Mahlangu, O.T., Nackaerts, R., Thwala, J.M., Mamba, B.B. and Verliefdede, A.R.D. 2017. Hydrophilic fouling-resistant GO-ZnO/PES membranes for wastewater reclamation. *Membrane Science*, 524: 43-55.
17. Nasrollahi, N., Vatanpour, V., Aber, S. and Mahmoodi, N.M. 2017. Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties. *Separation and Purification Technology*, 192: 369-382.
18. Nor, N.M. 2010. Permeability and selectivity study of polyethersulfone membrane for gas separation. *Ph.D dissertation*, Universiti Malaysia Pahang, Gambang.



19. Ochoa, N.A., Pradanos, P., Palacio, L., Pagliero, C., Marchese, J. and Hernandez, A. 2001. Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes: characterisation of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP. *Membrane Science*, 187(1): 227-237.
20. Pellegrin, B., Mezzari, F., Hanafi, Y., Szymczyk, A., Remigy, J. C. and Causserand, C. 2015. Filtration performance and pore size distribution of hypochlorite aged PES/PVP ultrafiltration membranes. *Membrane Science*, 474: 175-186.
21. Qin, J.J., Oo, M.H., Cao, Y.M. and Lee, L.S. 2005. Development of a LCST membrane forming system for cellulose acetate ultrafiltration hollow fiber. *Separation and Purification Technology*, 42(3): 291-295.
22. Rahimpour, A., Madaeni, S.S., Amirinejad, M., Mansourpanah, Y. and Zereshki, S. 2009. The effect of heat treatment of PES and PVDF ultrafiltration membranes on morphology and performance for milk filtration. *Membrane Science*, 330(1): 189-204.
23. Rahimpour, A., Madaeni, S.S. and Mehdipour-Ataei, S. 2008. Synthesis of a novel poly (amide-imide)(PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes. *Membrane Science*, 311(1): 349-359.
24. Saljoughi, E. and Mohammadi, T. 2009. Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance. *Desalination*, 249(2): 850-854.
25. Shockravi, A., Vatanpour, V., Najjar, Z., Bahadori, S. and Javadi, A. 2017. A new high performance polyamide as an effective additive for modification of antifouling properties and morphology of asymmetric PES blend ultrafiltration membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 246: 24-36.
26. Sivakumar, M., Mohan, D.R. and Rangarajan, R. 2006. Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes: II. Effect of additive concentration. *Membrane Science*, 268(2): 208-219.
27. Stefan, B., Marius, B. and Lidia, B. 2011. Influence of polymer concentration on the permeation properties of nanofiltration membranes. *Tehnomus-New Technologies and Products in Machine Manufacturing*, 18: 227-232.
28. Susanto, H. and Ulbricht, M. 2009. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. *Membrane Science*, 327(1): 125-135.
29. Zare, M., Ashtiani, F.Z. and Fouladitajar, A. 2013. CFD modeling and simulation of concentration polarization in microfiltration of oil-water emulsions; Application of an Eulerian multiphase model. *Desalination*, 324: 37-47.

---

## Preparation of polyethersulfone (PES) membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions

\*M. Asgharian<sup>1</sup>, F. Zokaee Ashtiani<sup>2</sup>, A. Fouladi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> PhD Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran, <sup>2</sup> Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran, <sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: 8-8-2017; Accepted: 17-9-2017

---

### Abstract

Polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes prepared via phase inversion technique for separation of oil-in-water emulsions. The aim of the present study was to investigate the effects of different PES concentrations, solvents (DMF and DMAc), additive (PVP) as well as additive concentrations on the morphology, permeability and performance of the prepared membranes in separation of oil-in-water emulsions. In order to better understand the unknown relations of the investigated variables to the PES membrane morphologies and performances, some measurements including SEM, water contact angle, water content, mean surface pore size and pure water flux were carried out. The membrane performance was measured by measuring the flow of flux for pure water, as well as water and oil feed, and the product was analyzed by measuring the COD and the percentage of backing. According to the results, with the increase in the concentration of the main polymer (PES), the water-absorbing properties such as the cavity radius on the surface, porosity and pure water flux decreased, while the addition of PVP had a photo effect. Also, flux enhancement with DMAc solvent in the presence of PVP was more impressive than DMF, but without the addition of PVP, DMF exhibited a better performance.

**Keywords:** Oil-water separation, Ultrafiltration, Polyethersulfone membrane, Additive, Phase inversion