



## مروری بر غشا الیاف توخالی و کاربرد آنها در حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی

فاطمه کوهستانی<sup>۱</sup>، مهدی نوری<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران صندوق پستی: ۳۷۵۶

۲- دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۵۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۳/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۵/۴/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۵/۴/۲۹

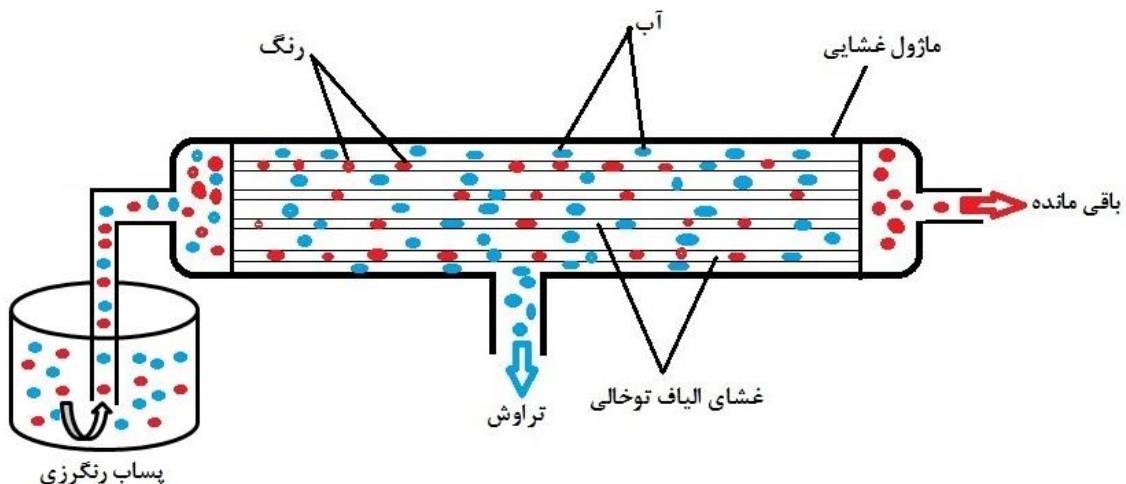
### چکیده

با پیشرفت فناوری های مختلف، پساب حاصل از فرآیندهای صنعتی تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می رود. به دلیل خطرات زیست محیطی پساب مواد رنگزا، بررسی روش های چون جداسازی غشایی اهمیت ویژه ای دارد. امروزه فناوری غشایی به دلیل برخورداری از مزایای بسیاری مورد توجه می باشد. از آنجا که یکی از مهم ترین کاربردهای غشا در زمینه فیلتر کردن است. در نتیجه از غشا می توان در تصفیه پساب های نساجی با استفاده از فرآیندهای فیلتری شدن (میکرو، اولترا و نانوفیلتری شدن) در زمینه حذف مواد رنگزا استفاده کرد. از بین غشاهای تولید شده غشاهای الیاف توخالی به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد در زمینه فیلتری شدن، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. از کاربردهای غشای الیاف توخالی می توان به جداسازی مایعات و گازها، تصفیه پساب های صنعتی و نساجی اشاره کرد. در این مقاله ابتدا به بررسی انواع غشا و روش های تولید آن پرداخته، و سپس کاربرد آنها را در حذف مواد رنگزا از پساب نساجی مورد بررسی قرار می گیرد.

### واژه های کلیدی

جداسازی غشایی، فیلتر کردن، غشا الیاف توخالی، تصفیه پساب مواد رنگزا.

### چکیده تصویری





## A Review of the Hollow Fiber Membranes and Their Applications for the Removal of Dyes from Dyeing Wastewater

F. Koohestani<sup>1</sup>, M. Nouri<sup>\*2</sup>

1- PhD Student, Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Guilan University, Rasht. P. O. Box: 3756.

2- Assistant Professor, Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Guilan University, Rasht. P. O. Box: 3756.

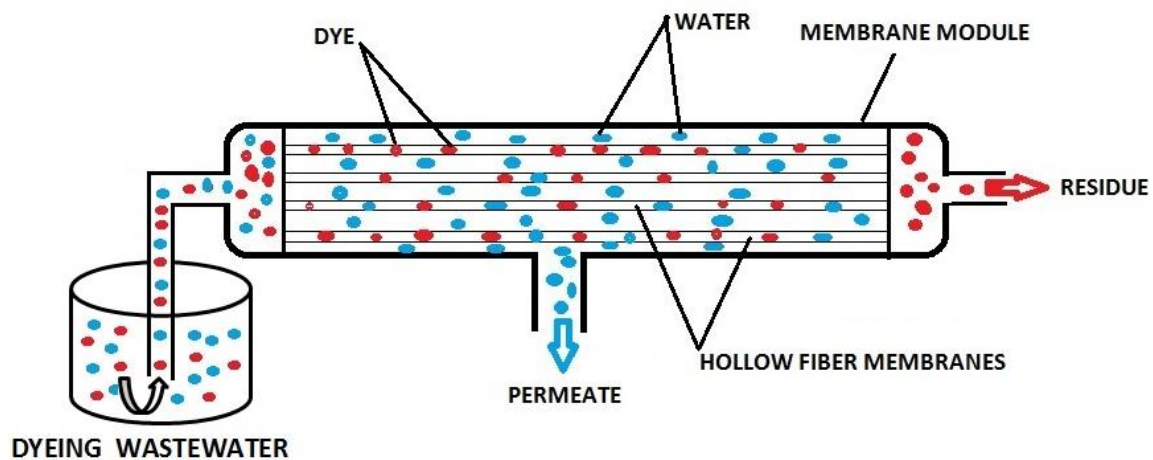
### Abstract

With the development of technology, wastewater from industrial processes is a serious threat to the environment. Due to environmental hazardous of dyeing wastewater, membrane separation method is considered. These days, the membrane technology is highly considered because of its benefits. Since the one of the most important applications in the field of membrane is Filtration. As a result, the membrane can be used in textile wastewater treatment by using of filtration processes (micro, ultra and nanofiltration) which is used in the field of dye removal. Hollow fiber membranes are further considered among their high surface to volume ratio in the field of filtration. These membranes are efficient in fluid separation include gas, wastewater treatment and textile industries. In this article first, types of membrane and its production methods are studied, and then their application in dye removal from textile wastewater is considered.

### Keywords

Membrane separation, Filtration, Hollow fiber membrane, The dye wastewater treatment

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

اصطلاح غشا از کلمه لاتین membrana به معنای لایه و پوسته مشتق شده است [۱]. به طور کلی غشا می‌تواند به عنوان یک مانع یا سد انتخابی بین دو فاز و یا به عنوان فاز سومی که انتقال جرم بین فازها را کنترل می‌کند، تعریف شود [۴-۱]. بنابراین دو وظیفه‌ی مهم قابلیت انتخاب و نفوذپذیری بر عهده غشا می‌باشد [۳]. نفوذپذیری و عامل جداسازی دو عامل مهم در کارایی غشا می‌باشد که تابع ضخامت، اندازه حفرات و تخلخل سطح غشا می‌باشد [۵]. جداسازی غشا در فرآیندهای غشایی نتیجه‌ی تفاوت در سرعت انتقال اجزا شیمیایی از میان غشا می‌باشد که این اختلاف پتانسیل می‌تواند از طریق فشارهیدرواستاتیکی، غلظت، دما و پتانسیل الکتریکی ایجاد شود [۶، ۴]. شکل ۱ طرح شمایی از عملکرد غشا در فرآیند جداسازی را نشان می‌دهد. مطالعات اصولی پدیده‌ی غشایی به قرن هجدهم میلادی برمی‌گردد به عنوان مثال، آبه نولت عبارت "اسمز معکوس" را برای توضیح پدیده تراوش آب از میان دیافراگم در سال ۱۷۴۸ میلادی به کار برد. در سال ۱۹۰۷ بچهولد روشی را مطرح کرد که می‌توانست غشاهایی با اندازه تخلخل درجه‌بندی شده تهیه کند. محققین دیگری این سال‌ها برای بهبود کار بچهولد تلاش کردند که تلاش آنها منجر به تجاری‌شدن غشاهای میکرومتخلخل کلودیون (نیتروسولوز) در اوایل دهه ۱۹۳۰ شد. در اوایل دهه ۱۹۶۰ لوئب و سوریراجان فرآیندی را برای تولید غشاهای اسمز معکوس نامتقارن بدون عیب و با نرخ تراوش بالا کشف نمودند. تحقیقات لوئب و سوریراجان و سرمایه‌گذاری در این زمینه منجر به تجاری‌شدن فرایند اسمز معکوس شد و همین امر عامل اصلی توسعه و پیشرفت اولترافیلتری‌شدن و میکروفیلتری‌شدن شد. در دهه‌ی ۱۹۸۰ میلادی میکروفیلتری‌شدن، اولترافیلتری‌شدن، اسمز معکوس و الکترودیالیز به فرآیندهای رایجی تبدیل شدند که در بسیاری از نقاط دنیا در واحدهای بزرگ تولیدی نصب شده و مورد استفاده قرار می‌گرفتند [۷، ۸].

## ۲- انواع غشا

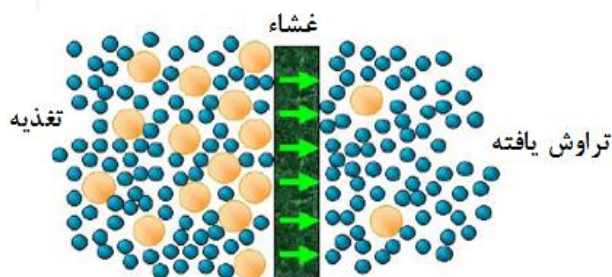
از لحاظ منشاء شکل‌گیری، غشاها به دو گروه عمده غشای زیستی و غشاهای مصنوعی تقسیم می‌شوند. غشاهای مصنوعی که به عنوان غشاهای سنتزی شناخته می‌شود خود به دو زیر گروه غشاهای آلی (پلیمری) و غشاهای غیرآلی (معدنی) مانند غشاهای فلزی، سرامیکی، ژئولیتی و شیشه‌ای طبقه‌بندی می‌شوند. غشاهای پلیمری به دلیل فرآیندپذیری بهتر و امکان بهینه‌سازی خواص غشا بیشترین حجم کاربرد را در غشاها دارند [۹، ۲، ۱]. تقسیم‌بندی دیگر غشاها براساس ساختمان غشاها صورت می‌گیرد. این تقسیم‌بندی از این جهت دارای اهمیت است که ساختمان غشا، سازوکار جداسازی و کاربرد غشا را تعیین می‌کند. بر

این اساس ساختار غشاها به دو گروه متقارن و غشاهای غیرمتقارن تقسیم‌بندی می‌شود [۱].

ضخامت غشاهای متقارن که هم متخلخل و هم غیرمتخلخل هستند در حدود ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومتر می‌باشند. مقاومت انتقال جرمی توسط ضخامت کلی تعیین می‌شود. کاهش ضخامت غشا، باعث افزایش سرعت تراوش می‌شود [۱]. غشاهای متقارن شامل سه نوع غشاهای میکرومتخلخل، چگال (نامتخلخل)، غشاهای دارای بار الکتریکی می‌باشند [۷]. غشاهای میکرومتخلخل دارای ساختار با فضای خالی زیاد و حفرات پیوسته و متصل با توزیع تصادفی و قطری در حدود ۱-۰/۵ میکرومتر دارند. جداسازی اجزای محلول‌ها توسط این نوع غشا تابعی از اندازه ذرات و حفره‌ها می‌باشد [۷، ۶، ۱]. در غشاهای چگال (نامتخلخل) قطر حفرات غشا کمتر از ۰/۰۰۱ میکرومتر می‌باشد [۱]. این نوع غشا شامل لایه چگالی هستند که جریان تراوش یافته توسط سازوکار نفوذ ناشی از گرادیان فشار، غلظت و یا پتانسیل الکتریکی از درون این لایه عبور می‌کند. بنابراین، این نوع غشا قادر به جداسازی مواد مختلف با اندازه مولکولی یکسان می‌باشد [۲، ۶، ۷]. غشاهای دارای بار الکتریکی ممکن است به صورت چگال و یا میکرومتخلخل باشند اما عمدتاً به صورت میکرومتخلخل با حفرات بسیار هستند که دیواره حفرات دارای یون‌های باردار مثبت و یا منفی است. در این غشاها، جداسازی تابعی از بار، غلظت یون‌ها و غلظت محلول می‌باشد [۷، ۶]. شکل ۲ انواع غشای متقارن را نشان می‌دهد.

غشاهای نامتقارن از یک لایه نازک، متراکم و البته انتخاب‌گر به ضخامت ۱-۰/۱ میکرومتر که بر روی یک لایه ضخیم و متخلخل زیرین به ضخامت ۲۰۰-۱۰۰ میکرومتر قرار گرفته، تشکیل شده‌اند [۱]. خصوصیات جداسازی و نرخ تراوش غشا توسط ماهیت مواد غشایی و یا اندازه تخلخل تعیین و میزان انتقال جرم توسط ضخامت لایه سطحی مشخص می‌شود. زیرلایه متخلخل هم، به عنوان یک نگهدارنده مکانیکی عمل می‌کند و اثر کمی بر روی خصوصیات جداسازی دارد. میزان شار در این نوع غشاها بسیار بالا است [۶، ۱]. غشاهای نامتقارن می‌تواند به سه دسته غشاهای نامتقارن انتگرالی با لایه نازک متخلخل، انتگرالی با لایه نازک نامتخلخل و غشای مرکب لایه نازک تقسیم‌بندی شوند [۲]. شکل ۳ انواع غشای نامتقارن را نشان می‌دهد.

غشاهای انتگرالی نامتقارن متخلخل توسط فرآیند فاز معکوس تهیه می‌شود و در فرآیندهای چون دیالیز، اولترافیلتری‌شدن و میکروفیلتری‌شدن کاربرد دارند. در صورتی که غشاهای انتگرالی با لایه چگال در فرآیندهای اسمز معکوس و جداسازی گاز استفاده می‌شوند. اولین غشای نامتقارن یکپارچه (انتگرالی)، استات سلولز برای نمک‌زدایی آب توسط لوئب و سوریراجان در اوایل دهه‌ی ۱۹۶۰ گسترش یافت [۲].



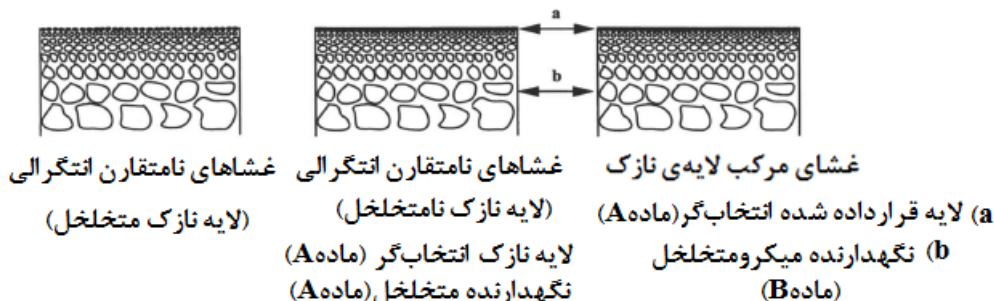
شکل ۱- طرح شمایی از عملکرد غشا در جداسازی [۱].

## غشاهای متقارن



شکل ۲- شمایی از غشاهای متقارن [۷].

## غشاهای نامتقارن



شکل ۳- شمایی از غشاهای نامتقارن [۲].

لایه‌ای که شامل یک پایه متخلخل و یک لایه نازک فوقانی می‌باشد. قسمت ب نیز شامل یک پایه متخلخل و دو لایه با جنس‌های مختلف می‌باشد. قسمت نگهدارنده متخلخل استحکام مکانیکی را فراهم می‌کند در صورتی که جداسازی توسط لایه نازک بالایی انجام می‌شود [۲].

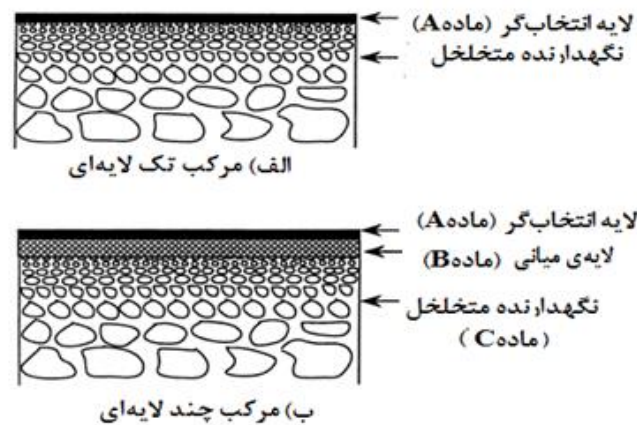
## ۲-۱- روش‌های ساخت غشای های پلیمری

غشاهای نامتقارن به روش‌های مختلفی تهیه می‌شوند که دو دسته مهم از آنها عبارتند از: غشاهای حاصل از روش جدایی فاز، غشاهای مرکب که به سه روش پوشش‌دهی، پلیمری شدن بین‌سطحی و پلیمری شدن پلاسمایی تهیه می‌شوند. یکی از مهم‌ترین روش‌های تهیه غشای

نوع دیگر غشاهای نامتقارن غشاهای مرکب هستند که غشاهای مرکب لایه نازک نیز نامیده می‌شوند [۶]. غشای مرکب لایه نازک از یک فیلم متراکم نازک پلیمری انتخاب‌گر که به یک سطح ضخیم‌تر میکرومتخلخل متصل شده تشکیل شده اند [۲]. غشاهای مرکب دارای حداقل دو جزء در ساختار خود می‌باشند که جنس آنها عموماً متفاوت است [۶]. از این نوع غشاها در ابتدا در فرآیندهای اسمز معکوس استفاده می‌شد اما امروزه غشاهای مرکب لایه نازک در فرآیندهای نانوفیلتری شدن، جداسازی گازها و تراوش تبخیری کاربرد دارد [۲]. غشاهای مرکب هم می‌تواند به صورت دو یا سه لایه طراحی شوند [۶، ۲]. دو نوع غشای مرکب لایه نازک در شکل ۴ نشان داده شده است. قسمت الف یک غشای مرکب دو

از پلیمر (غنی از حلال) که باعث تشکیل منافذ غشا می‌شود که در سراسر غشا به صورت پراکنده در کنار یکدیگر ظاهر خواهند شد. بدیهی است که پس از استخراج فاز غنی از حلال، محل‌های تهی به جا مانده، حفرات نهایی غشا را شکل خواهند داد [۳، ۶، ۱۱]. غشاهای حاصل از فرآیند جدایش فازی را می‌توان به چهار روش تهیه نمود که در جدول ۱ به طور خلاصه بیان شده است [۷]. همچنین غشاهای متقارن می‌توانند با روش‌های مختلفی چون روش کششی، حک اثر، استخراجی، ذوب حرارتی تحت فشار و ریخته‌گری محلول تهیه شوند. روش‌های تهیه غشاهای پلیمری و کاربرد غشاهای تولید شده در شکل ۵ نشان داده شده است [۷، ۲].

متخلخل جدایی فازی است [۱۰]، که به وارونگی فاز معروف است. یک روش بسیار کاربردی در تهیه‌ی انواع غشاهای پلیمری در هر دو نوع غشای متقارن و نامتقارن می‌باشد [۶]. این روش اولین بار توسط لوئب و سوریراجان در سال ۱۹۶۵ ابداع گردید و به همین جهت گاهی از آن با نام "لوئب و سوریراجان" نیز یاد می‌شود [۳]. درگام اول از این روش، یک محلول پلیمری همگن (شامل پلیمر، حلال مناسب آن و احتمالاً سایر افزودنی‌ها) تهیه می‌شود. پس از ایجاد یک فیلم از محلول همگن، سعی می‌شود تا با استفاده از روش‌های مختلف آن را از حالت تک فاز به حالت دو فاز تبدیل کنند [۳]. این دو فاز شامل فاز جامد غنی از پلیمر (فاز ترسیب شده) که شکل قالب غشا را تشکیل می‌دهد و فاز مایع رقیق



شکل ۴ - شمایی از انواع غشاهای مرکب لایه نازک، الف) مرکب تک لایه‌ای، ب) مرکب چند لایه‌ای [۲].

جدول ۱ - روش‌های تهیه غشا با جداسازی فازی [۷].

روش‌ها	فرآیند
رسوب پلیمر توسط آب <sup>۱</sup> (فرآیند لوئب و سوریراجان) <sup>۲</sup>	غوطه‌ور کردن محلول پلیمری در حمام ضدحلال (مثلاً آب). جذب آب و از دست دادن حلال باعث می‌شود فیلم به سرعت از بالای سطح تا انتها رسوب کند.
جذب بخار آب <sup>۳</sup>	محلول پلیمری در محیطی مرطوب قرار داده می‌شود. در نتیجه جذب بخار آب باعث می‌شود فیلم رسوب کند.
ژله‌ای کردن حرارتی <sup>۴</sup>	از محلول پلیمری داغ برای ریخته‌گری فیلم غشا استفاده می‌شود. سرد کردن آن باعث رسوب می‌شود.
تبخیر حلال <sup>۵</sup>	محلول همگن متشکل از پلیمر، حلالی با فراریت زیاد و ضدحلالی با فراریت کم (آب یا الکل) تشکیل می‌شود. بعد از تبخیر حلال، ترکیب محلول تغییر می‌کند و باعث رسوب می‌شود.

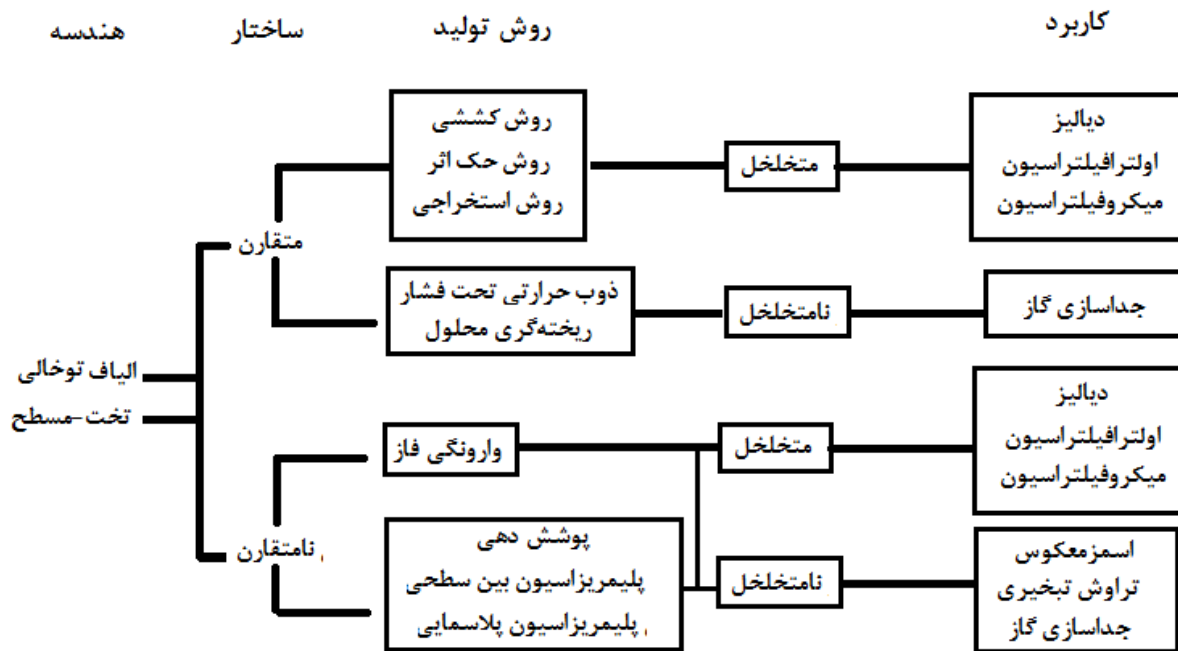
<sup>1</sup> .Polymer Precipitation by Water

<sup>2</sup> . Loeb-Sourirajan

<sup>3</sup> . Water vapor absorption

<sup>4</sup> . Thermal gelation

<sup>5</sup> .Solvent evaporation

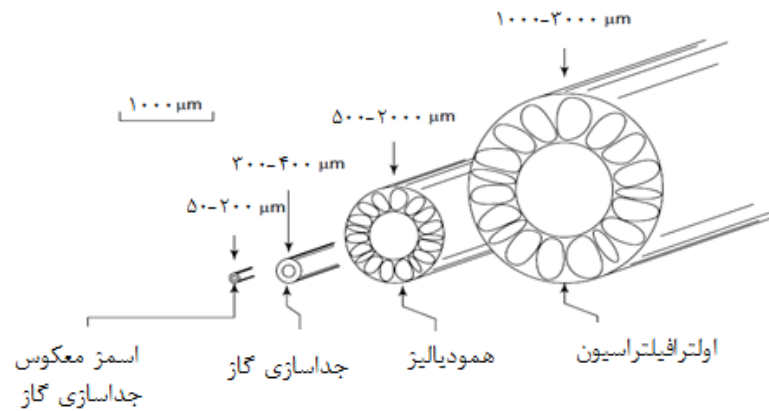


شکل ۵ - طبقه‌بندی غشاها بر اساس روش تولید و کاربرد آنها [۲].

### ۳- غشای الیاف توخالی

در ابتدا غشا به صورت مسطح تهیه می‌شد [۱۲]. در بین غشاهای معرفی شده غشای الیاف توخالی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، عدم نیاز خوراک و تراوش به جداکننده، نیاز کمتر به تعمیر و نگهداری نسبت به غشاهای مسطح بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۱۳]. غشاهای الیاف توخالی در حدود ۳۰ سال قبل اختراع شدند [۱۴]. شرکت دوپونت اولین شرکتی بود که غشای لیف توخالی را برای جداسازی گاز به کار برد. در سال ۱۹۶۶ شرکت شیمیایی داو اولین حق ثبت اختراع برای تولید الیاف توخالی را بدست آورد [۱۵]. کاباسو عوامل ریسندگی را برای تولید الیاف توخالی پلی‌سولفون تغییر داد و اثر خواص مکانیکی و ریخت الیاف توخالی حاصل را مورد مطالعه قرارداد [۱۶, ۱۷]. از غشای الیاف توخالی به طور گسترده برای صنایع جداسازی، از زمانی که غشای اسمز معکوس اولین بار توسط ریسندگی محلول و فاز معکوس محلول پلیمری در دهه ۱۹۶۰ ساخته شد، استفاده شده است [۱۸]. غشای الیاف توخالی یک لوله موئین با قطر داخلی بیشتر از ۲۵ میکرومتر و قطر خارجی کمتر از ۱ میلی‌متر می باشد [۱۴, ۱۹]. غشای الیاف توخالی را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: الیاف توخالی باز که گاز یا مایع از دیواره الیاف تراوش می‌کند در حالی که جریان متوسط گاز یا مایع در داخل کانال محدود نشده است و الیاف توپر که کانال با یک جامد، مایع، گاز بی‌حرکت پر شده است [۱۴]. مهم‌ترین مزیت غشای الیاف توخالی نسبت سطح به

حجم خیلی زیاد می‌باشد که این مزیت کاملاً جریان پایین غشای الیاف توخالی را در مقایسه با غشاهای مسطح با یک ماده مشابه از بین می‌برد [۷, ۲۰]. الیاف توخالی را می‌توان به صورت ساختار متراکم و یکنواخت ساخت اما تولید ساختار میکرو متخلخل با لایه‌ی انتخاب‌گر متراکم در هر دو سطح داخل یا خارج بهتر می‌باشد. لایه‌ی سطحی متراکم یا می‌تواند به صورت یکپارچه با الیاف باشد و یا به صورت یک لایه‌ی جداگانه بر روی الیاف متخلخل پوشش داده شده باشد [۷]. قطر الیاف توخالی در محدوده‌ی وسیعی از ۵۰ تا ۳۰۰۰ میکرومتر متفاوت است. در شکل شمایی از قطر الیاف توخالی و کاربردهای آن‌ها نشان داده شده است. الیاف با قطر ۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر معمولاً الیاف خیلی ظریف توخالی نامیده می‌شوند. چنین الیافی می‌توانند فشار بسیار بالای هیدرواستاتیکی اعمال شده از محیط بیرون را تحمل کنند، بنابراین در کاربردهایی چون اسمز معکوس یا جداسازی گاز با فشار بالا که فشار اعمالی ۱۰۰۰ psig یا بیشتر است، استفاده می‌شود. مایع خوراک به خارج الیاف تغذیه می‌شود و تراوشی از داخل کانال الیاف خارج می‌شود. زمانی که قطر الیاف بیش از ۲۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر باشد، معمولاً محلول خوراک به کانال داخلی الیاف وارد شده و تراوشی از دیواره‌ی الیاف خارج می‌شود. این روش برای جداسازی گاز فشار پایین و برای کاربردهایی همچون همودیالیز یا اولترافیلتری شدن استفاده می‌شود. الیاف با قطر بالاتر از ۵۰۰ میکرومتر الیاف موئینگی نامیده می‌شوند [۷].



شکل ۶- شمایی از قطر الیاف توخالی و کاربردهای آن‌ها [۷].

عبور می‌کند، اما در ریسندگی خشک مایع فیلامنت از میان حمام انعقاد گازی عبور می‌کند (از زمانی که هوا به طور معمول برای فاز گازی استفاده شد، فاصله هوایی گفته می‌شود). در فرآیند تر و خشک فیلامنت مایع از میان فاصله هوایی عبور می‌کند و سپس وارد حمام انعقاد می‌شود. در فرآیندهای فوق محلول یا مذاب از میان یک ناحیه‌ی حلقوی با یک حفره از سیال (گاز یا مایع) خارج می‌شود. عملکرد اولیه‌ی حفره سیال باز نگهداشتن الیاف است. به هر حال حفره‌ی سیال برای القای انتقال فاز و کنترل شکل الیاف در قسمت سطح داخلی در طی فرآیند وارونگی فاز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۳]. ابعاد و ساختار رشته‌ساز، نسبت نرخ جریان حجمی پلیمر به انعقاد داخلی و نسبت سرعت برداشت به تغذیه، عوامل اولیه‌ای هستند که اندازه نهایی الیاف را تعیین می‌کنند. به طور نمونه ضخامت خارجی مورد نظر توسط تنظیم نسب کشش یا برداشت کنترل می‌شود. همچنین نسبت شعاع داخلی و خارجی الیاف توسط نسبت نرخ جریان حجمی پلیمر به انعقاد داخلی تعیین می‌شود. ساختار غشا (به طور مثال اندازه و توزیع تخلخل) توسط بسیاری عوامل مانند دمای رشته‌ساز، طول فاصله هوایی، دمای هوای انعقاد، مواد افزودنی به دوپ، سرعت و نوع حلال تعیین می‌شود. ساختار غشا در فرآیند جداسازی بسیار مهم است و آن هم به این دلیل است که سازوکار جداسازی و انتخاب نهایی غشای مورد استفاده را تعیین می‌کند [۳۵-۳۳، ۵]. همچنین درگسترش غشای الیاف توخالی بیشتر به فاکتورهای وارونگی فاز به طور مثال، تغییر نسبی نرخ بین حلال و عامل رسوب‌دهنده در سطح خارج و داخل الیاف تشکیل شده، ترکیب و دمای حمام خارجی، ترکیب دوپ ریسندگی و نسبت اجزای سازنده‌ی آن، دما و نرخ جریان ضدحلال توجه شده است [۳۶]. الیاف ساخته شده توسط ریسندگی محلول ساختار متقارن غشاهای لوئب و سورپراجان را دارند. این روش عموماً برای ساخت الیاف‌های متخلخل نسبتاً بزرگ برای فرآیند اولترافیلتراسیون و همودیالیز، استفاده می‌شود. در روش ذوب‌ریسی، مذاب پلیمری داغ از یک روزنه‌ی مناسب خارج می‌شود و سپس خنک

استفاده از الیاف توخالی به علت چندین ویژگی مفید، نسبت به غشاهای لوله‌ای یا مسطح، به سرعت و به طور وسیعی گسترش یافته است. از جمله آنها عبارتند از: انرژی نسبتاً کم مورد نیاز جهت تولید، دارای استحکام کافی، سطح بزرگ به ازای واحد حجم، قابلیت بازیابی بهتر در حالت تکی، خواص انتقال جرم عالی، انعطاف‌پذیر، هزینه‌ی بهره‌برداری پایین و بازدهی بالا که از مساحت سطح بزرگ ناشی می‌شود [۲۴-۲۱، ۱۴]. الیاف توخالی نقش مهمی در جداسازی گاز به دلیل سطح جداسازی بالا و انتخاب‌گر از خود نشان می‌دهد. ویژگی انتقال جرمی عالی به دلیل ساختمان الیاف توخالی باعث شده که این نوع الیاف در اصلاح آب (خالص‌سازی و نمک‌زدایی)، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، میکروفیلتراسیون، جداسازی مایع/مایع یا مایع/گاز، جداسازی گاز، همودیالیز، جداسازی هیدروکربن‌ها توسط فرآیند تراوش تبخیری، کاربرد داشته باشند [۲۸-۲۵]. در نتیجه از غشای الیاف توخالی به صورت گسترده در فیلتراسیون، جداسازی گاز [۲۹، ۳۰]، دیالیز و کاربردهای نمک‌زدایی به دلیل ویژگی نیمه‌تراوایی و نسبت سطح به حجم بالا استفاده می‌شود [۱۱]. از کاربردهای دیگر غشای الیاف توخالی می‌توان به مهندسی بافت اشاره کرد [۳۲، ۳۱].

### ۳-۱- روش‌های تهیه‌ی الیاف توخالی

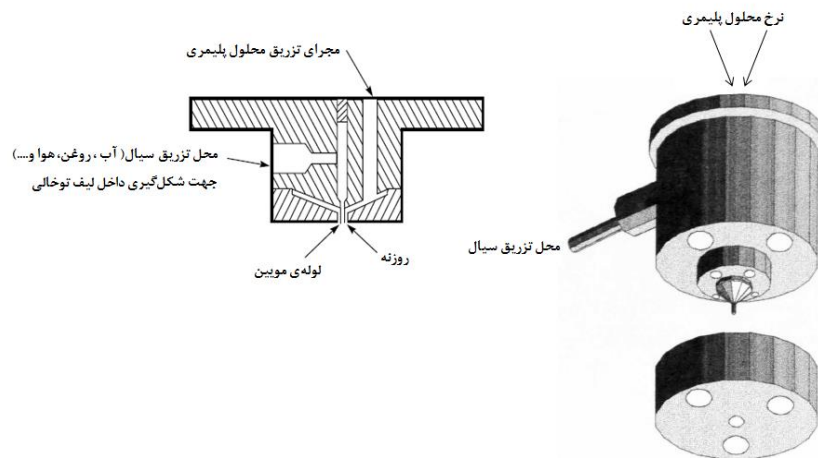
الیاف‌های مصنوعی به روش‌های مختلف ریسندگی تهیه می‌شوند. فرآیند ریسندگی الیاف توخالی می‌تواند بر حسب اکسترودر (ریسندنده) و نوع انعقاد تقسیم‌بندی شود [۳۳]. دو روش برای تهیه الیاف توخالی استفاده می‌شود: ریسندگی محلول و ذوب‌ریسی [۷]. اگر ماده اکسترودر حاوی پلیمر خالص بدون حلال باشد، فرآیند ذوب‌ریسی می‌باشد. در صورتی که محلول پلیمری با یک یا چند حلال باشد، فرآیند ریسندگی محلول نامیده می‌شود. در ریسندگی محلول تر و خشک تفاوت در ریسندگی در عبور ماده اکسترودر از میان حمام انعقاد مایع می‌باشد. در تر ریسی فیلامنت مایع بعد از خروج از رشته‌ساز از یک یا چند حمام انعقاد مایع

طریق یک لوله‌ی موئین داخلی وارد می‌شود. نرخ جریان مرکزی که به الیاف تزریق می‌شود متناسب با جریان محلول پلیمری که بر ضخامت دیواره‌ی نهایی لیف تاثیر گذاراست. شکل ۷ سطح مقطع از این نوع رشته‌ساز که به طور گسترده برای تولید الیاف با قطر زیاد برای استفاده در فرآیند اولترافیلتری شدن را نشان می‌دهد [۷].

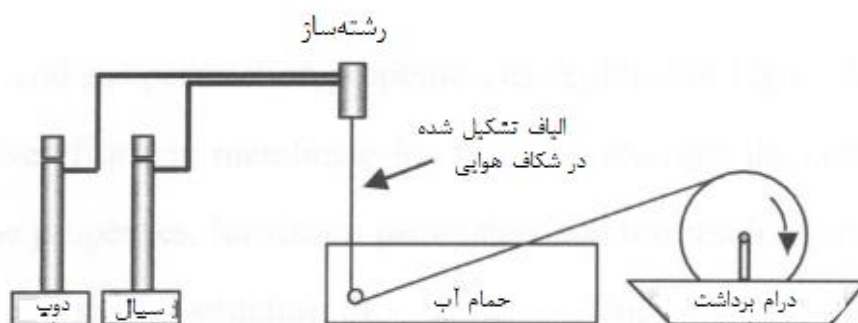
در ریسندگی تر و خشک الیاف توخالی دوپ ریسندگی شامل پلیمر و حلال می‌باشد. یک ضدحلال یا سیال (مثلا آب) از میان رشته‌ساز نیز عبور می‌کند. بعد از خروج از رشته‌ساز، دوپ قبل از وارد شدن به حمام انعقاد آب از شکاف هوایی عبور می‌کند. سپس الیاف توسط یک درام چرخان جمع آوری می‌شوند. این وارد شدن به حمام انعقاد تا خارج شدن الیاف کمتر از یک ثانیه طول می‌کشد. طرح شمایی از فرآیند ریسندگی در شکل ۸ نشان داده شده است [۴۰-۳۸].

می‌شود و در هوا تا قبل از ورود به محفظه‌ی کوپینچ جامد می‌شوند. الیاف ذوب‌ریسی معمولاً چگال‌تر و تراوشات کمتری از الیاف محلول‌ریسی دارند، اما این الیاف می‌توانند بعد از خارج شدن از روزنه کشش داده شوند، در نتیجه می‌توان الیاف خیلی ظریف تهیه کرد. [۷]. اولین سیستم رشته‌ساز الیاف توخالی توسط ماهون ۱ در داو ۲ کشف شد. رشته‌ساز ماهون شامل دو لوله‌ی موئین هم‌مرکز می‌باشد، لوله‌ی موئین خارجی قطری تقریباً ۴۰۰ میکرومتر و لوله‌ی موئین داخلی دارای قطر خارجی تقریباً ۲۰۰ میکرومتر و قطر داخلی ۱۰۰ میکرومتر می‌باشد. محلول پلیمر از طریق لوله‌ی موئین بیرونی خارج می‌شود در حالی که هوا یا مایع از

1. Mahon
2. Dow



شکل ۷- طرح رشته‌ساز دو روزنه‌ای مورد استفاده در محلول رسی غشاهای لیف توخالی [۷، ۳۷].



شکل ۸ - شمایی از ریسندگی تر و خشک [۳۸].



کاربردهای جداسازی گاز تهیه کردند. سیستم پیشنهادی توسط ایر پروداکس در شکل ۹ نشان داده شده است [۷].

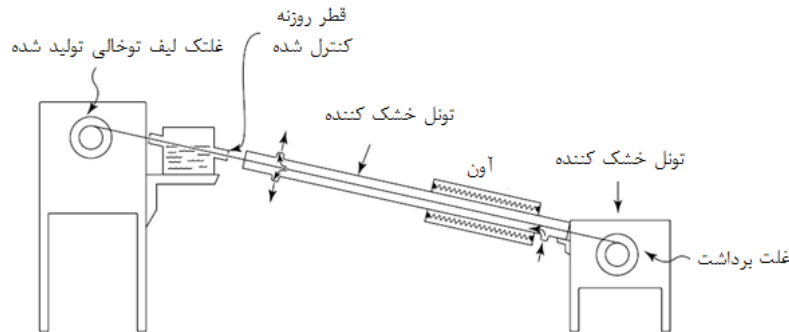
غشای محافظ لیف توخالی از قبل تهیه شده از میان یک محلول فرار پلیمر پوشش دهنده کشیده می‌شود. ضخامت فیلم تهیه شده روی سطح خارجی الیاف توسط غلظت پلیمر در محلول پوشش‌دهنده و قطر روزنه‌ی پوشش‌دهنده کنترل می‌شود. سپس حلال تبخیر و الیاف جمع‌آوری می‌شوند [۷، ۴۱].

روش دیگر برای تولید الیاف توخالی کامپوزیتی، توسط کوسوکی و کوب، اوبه ممتک و همکارانشان بررسی و شرح داده شد. این سیستم این امکان را ایجاد می‌کند که محلول‌های ریسندگی متفاوت برای سطح داخلی و خارجی الیاف مورد استفاده قرارگیرد. اغلب دو پلیمر متفاوت در یک لیف یکسان با یکدیگر آمیخته می‌شوند. غشای لیف توخالی کامپوزیتی حاصل همانند غشای مسطح شکل ۱۰ می‌باشد. دلیل محبوبیت غشای لیف توخالی کامپوزیتی این است که از پلیمرهای متفاوت می‌توان در قسمت‌های نگه‌دارنده محکم و لایه‌ی انتخاب‌گر، استفاده کرد در نتیجه این مقدار پلیمر مورد نیاز در لایه-انتخاب‌گر را کاهش می‌دهد [۷].

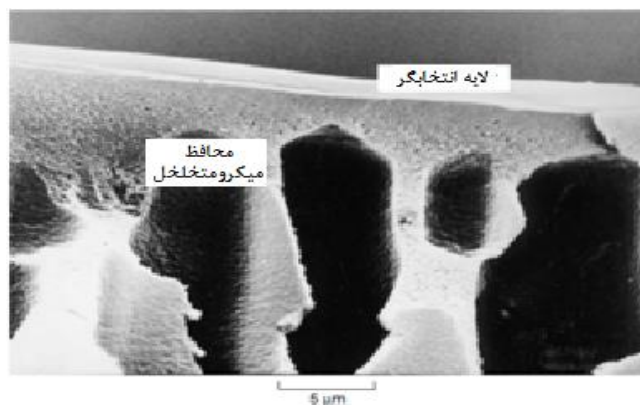
به طور کلی دوپ ریسندگی در محلول ریزی دارای غلظت بالاتر پلیمری و گرانی‌تر نسبت به محلول‌هایی که برای غشاهای مسطح استفاده می‌شوند، هستند. این به این خاطر است که غشاهای الیاف توخالی علاوه بر عملکرد جداسازی باید مقاوم در برابر اعمال فشار در فرآیندها بدون متلاشی شدن باشند. خواص مکانیکی مورد نیاز قرار گرفته در ساختار میکرومتخلخل غشاهای الیاف توخالی بسیار بیشتر از فرم صفحه‌ای مسطح آن است، در نتیجه ساختار محافظ میکرومتخلخل با چگالی بالاتر، محکم‌تر و بهتر مورد نیاز است. به دلیل غلظت بالای محلول استفاده شده، ضخامت لایه‌ی پوسته غشاهای لیف توخالی بیشتر از فرم مسطح است. معمولاً جریان غشا حاصل کمتر است اما هزینه‌ی کم تولید غشای الیاف توخالی این عملکرد را جبران کرده است [۷]. اخیراً تلاش‌هایی برای تولید الیاف توخالی پیچیده‌تر به وجود آمده است. برای مثال الیاف توخالی کامپوزیتی که پوسته‌ی میکرومتخلخل الیاف استحکام مکانیکی را فراهم می‌کند، اما لایه‌ی انتخاب‌گر پوششی از مواد مختلف است. اوبه<sup>۱</sup>، پراکسییر<sup>۲</sup>، ایر پروداکس<sup>۳</sup> و مدال<sup>۴</sup> همگی این نوع الیاف را برای

- <sup>1</sup> Ube  
<sup>2</sup> Praxair  
<sup>3</sup> Air products

<sup>4</sup> Medal



شکل ۹- دستگاه ساخت کامپوزیت غشای الیاف توخالی توسط پوشش‌دهی غشای محافظ الیاف توخالی با یک لایه نازک انتخاب‌گر پوشش‌دهنده [۷].



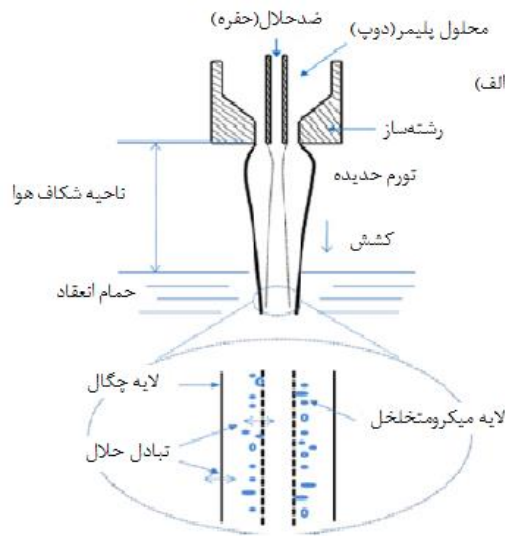
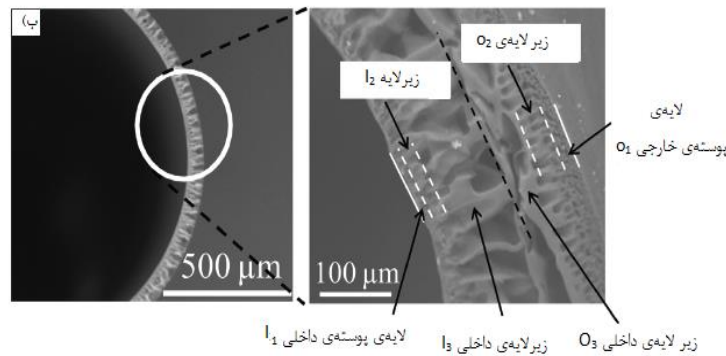
شکل ۱۰ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی SEM غشای لیف توخالی کامپوزیتی چند لایه [۷]

۲-۳- تئوری ساخت غشای لیاف توخالی

جدایش فازی ناشی از رسوب غوطه وری برای تشکیل غشا از مهم‌ترین روش‌هاست. مطالعات زیادی در شکل‌گیری غشا به وسیله رسوب دادن غوطه‌وری در سیستم‌های سه‌تایی (پلیمر، حلال و ضدحلال) به وسیله کوهن<sup>۱</sup>، ریوورس<sup>۲</sup>، تی سی<sup>۳</sup> و رادووانوویک<sup>۴</sup> و همکارانش انجام شده است. آنها مدل‌های انتقالی جرم را برای توصیف فرآیندهای نفوذ به ویژه در لحظات نخستین غوطه‌وری توسعه داده‌اند. مدل‌های انتقال جرم فقط برای محلول‌های پلیمری همگن معتبر است. به محض اینکه در محلول پلیمری در حمام غوطه‌وری تبادل جرم صورت می‌گیرد، به دو فاز تغییر می‌کند [۴۲]. در این روش محلول پلیمری در صورت فیلم نازک بر روی یک محافظ ریخته و یا به وسیله یک روزنه‌ی اکستروژ (در تهیه‌ی لیاف توخالی) می‌شود. و بعد از آن در یک حمام شامل ضدحلال غوطه‌ور

می‌شود. چون حلال به خوبی در محلول پلیمری با ضدحلال مبادله می‌شود، رسوب اتفاق می‌افتد [۴۳]. بعد از آن در یک حمام شامل ضدحلال غوطه‌ور می‌شود. چون حلال به خوبی در محلول پلیمر با ضد حلال یک جدایی فاز مایع-مایع برای محلول پلیمری فراهم می‌کند، که منجر به تشکیل فازهای غنی از پلیمر و غنی از حلال در محلول می‌شود سپس فاز غنی از پلیمر به بستر متراکم پلیمر توسعه می‌یابد، در حالیکه فاز غنی از حلال حفره‌هایی بزرگ را ایجاد می‌کند. غشای لیاف توخالی عموماً با استفاده از فرآیندهای ریسندگی بر اساس رسوب غوطه‌وری ساخته می‌شود. در طی فرآیندهای ساخت لیاف همانطور که در شکل ۱۱-الف نشان داده شده است از دو سمت رسوب اتفاق می‌افتد، که به طور کلی منجر به تشکیل لایه‌های متراکم داخلی و خارجی و لایه‌های میانی متخلخل می‌شود، ساختار غشای لیاف توخالی می‌تواند به سه لایه و به طور ویژه شش لایه و زیر لایه تقسیم‌بندی شود، همانطور که در شکل ۱۱-ب برای غشای لیاف توخالی پلی‌اکریلونیتریل نشان می‌دهد [۱۱].

1. Cohen
2. Reuvers
3. Tsay
4. Radovanovic

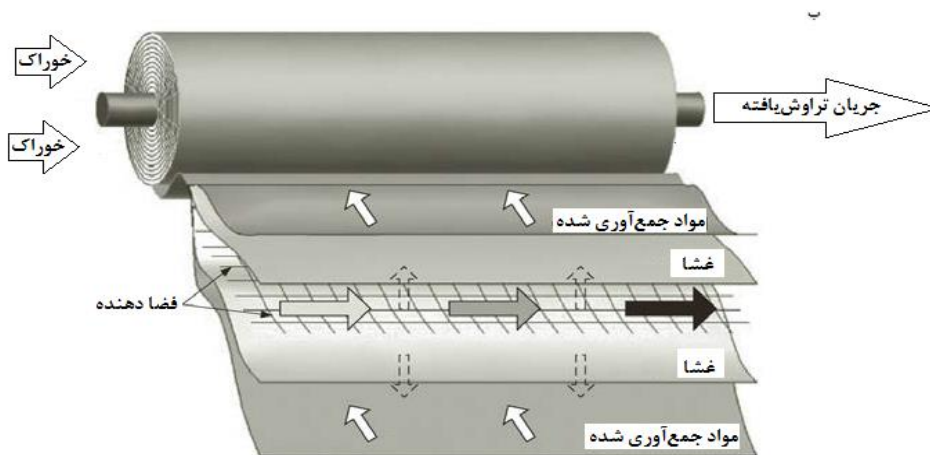
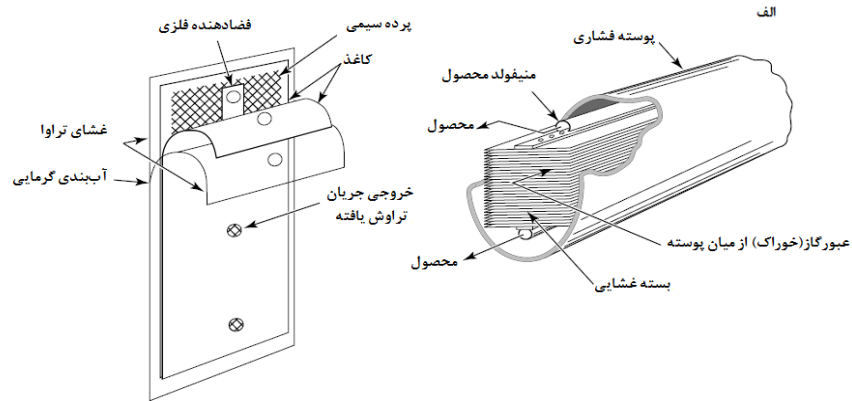


شکل (۱۱-الف) رشته‌ساز و فرآیند ریسندگی لیاف توخالی [۲۲، ب] نشان دهنده ساختار غشای لیاف توخالی شش لایه‌ای [۱۱].

#### ۴- ماژول‌های غشایی

در صنعت برای بهره‌وری اقتصادی به تعداد زیادی غشا (سطح غشایی) نیاز دارد. به همین دلیل غشاها را مترکم و آنها را به شکل واحد غشایی در می‌آورند [۶]. ماژول به عنوان کوچک‌ترین واحدی که با سطح غشایی پر شده، تعریف شده است [۱، ۴۴]. در ماژول، جریان خوراک با غلظت و دبی مشخص وارد شده با عبور از آن به دو جریان تراوش یافته (بخشی از خوراک که از میان غشا عبور کرده) و جریان دفع شده (بخشی از خوراک که از غشا عبور نکرده) تقسیم و خارج می‌شود [۶]. عمده ماژول‌های معمول مورد استفاده در فرآیندهای جداسازی غشایی عبارتند از (مولدر ۱۹۶۶) [۱]: قاب و صفحه‌ای، مارپیچی، الیاف توخالی، لوله‌ای در ماژول قاب و صفحه‌ای، صفحه‌های غشایی به صورت صفحه‌های دایره‌ای می‌باشند و در وسط آنها یک سوراخ دایره‌ای وجود دارد. بین هر دو صفحه‌ای دایره‌ای از جنس غشا یک فضا دهنده قرار دارد و به صورت متناوب انباشته شده‌اند [۱]. این صفحات غشایی به شکل یک ساندویچ

کنار هم قرار گرفته‌اند که از وسط آنها یک لوله متخلخل عبور می‌کند [۱]. ماژول‌های مارپیچی در ابتدا برای کلیه‌ی مصنوعی طراحی شد اما به طور گسترده در صنایع برای فرآیندهای جداسازی غشایی استفاده شد [۷]. ماژول‌های مارپیچی از غشای صفحه تخت تشکیل شده‌اند [۱، ۴۵]. برای ساخت این ماژول بین دو غشای تخت، صفحه‌ای به نام فضا دهنده قرار می‌دهند که این صفحه حاوی کانال‌هایی است که وظیفه این کانال‌ها هدایت جریان تراوش یافته به سمت لوله مرکزی می‌باشد. خوراک از یک طرف وارد ماژول شده و ماده تراوش یافته از میان کانال‌هایی جریانی که در فضا دهنده تعبیه شده است، جمع آوری و از طریق لوله سوراخ‌دار از ماژول خارج می‌شود. همچنین موادی که از غشا عبور نکرده است، از طرف دیگر ماژول خارج می‌شود. به طور کلی امروزه این ماژول برای کاربردهای اسمز معکوس بهترین گزینه می‌باشد. این ماژول در اولترافیلتری شدن، نانوفیلتری شدن و جداسازی گازها نیز کاربردهای زیادی دارد [۶]. شکل ۱۲- ب ماژول مارپیچی را نشان می‌دهد.

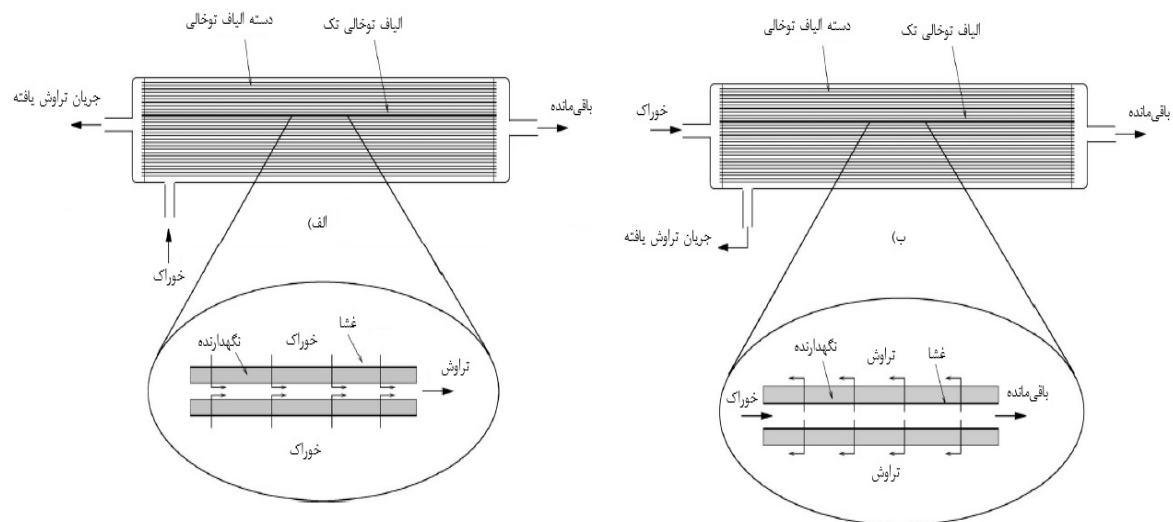


شکل ۱۲- الف-اولین طراحی ماژول قاب و صفحه ای توسط استرن و همکارانش [۷] ب- ماژول مارپیچی و نحوه جریان در آن [۴۶].

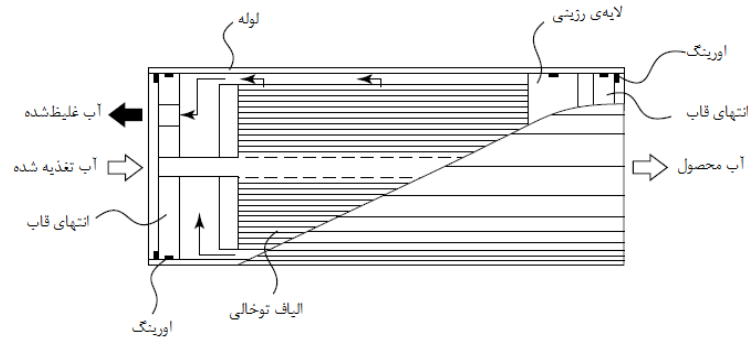
در ماژول‌های غشای الیاف توخالی دو نوع پیکربندی وجود دارد: نوع اول خوراک از سمت پوسته لوله وارد شده و ماده تراوش یافته از مرکز لوله عبور می‌کند (شکل ۱۳-الف). این نوع از ماژول توسط مونساتو<sup>۱</sup> در سیستم‌های جداسازی هیدروژن و توسط دوپونت در سیستم‌های اسمز معکوس استفاده شد. در این ماژول یک حلقه یا دسته‌ای از الیاف در یک لوله‌ی تحت فشار قرار دارند. این سیستم از سمت پوسته تحت فشار است و جریان از طریق دیواره الیاف نفوذ و تراوش از انتهای باز الیاف خارج می‌شود. این سیستم صرفه‌ی اقتصادی دارد زیرا دیواره الیاف که قطر کمی دارند به طور مثال قطر داخلی ۱۰۰ و قطر خارجی ۲۰۰ میکرومتر، فشار هیدرواستاتیکی قابل توجهی را تحمل می‌کنند. در نوع دوم از ماژول الیاف توخالی محلول خوراک از مرکز لوله عبور و ماده تراوش یافته در پوسته جمع‌آوری می‌شود (شکل ۱۳-ب). الیاف در این نوع ماژول از هر دو طرف باز هستند و جریان خوراک از طریق کانال الیاف به جریان در می‌آید. برای کاهش افت فشار در داخل الیاف معمولاً قطر الیاف مورد استفاده بیشتر از الیاف در سیستم اول است که معمولاً توسط محلول‌ریسی تهیه می‌شوند. این الیاف، الیاف کاپیلاری هم نامیده می‌شوند که در اولترافیلتری شدن، تراوش تبخیری و در بعضی کاربردهای گازی فشار پایین تا متوسط استفاده می‌شود. فشار خوراک معمولاً کمتر از ۱۵۰ psig در این نوع ماژول می‌باشد [۷].

در ماژول خوراک سمت لوله، اینکه همه‌ی الیاف قطر و تراوشات یکسانی داشته باشند، مهم است. حتی تغییرات الیاف به مقدار  $\pm 10\%$  از میانگین الیاف می‌تواند تغییرات زیادی در عملکرد ماژول ایجاد کند [۴۷، ۴۸]. جریان سیال از مرکز الیاف با توان چهارم قطر الیاف متناسب است در صورتی که مساحت غشا با توان دوم آن تغییر می‌کند. اگر الیاف دارای قطرهای متفاوت بیش از حد بزرگ یا بیش از حد کوچک باشند، می‌توانند تاثیر قابل توجهی بر روی مواد حذف شده به وسیله‌ی ماژول داشته باشند [۷]. پلاریزاسیون غلظتی به خوبی در ماژول‌هایی که خوراک از مرکز الیاف وارد می‌شود کنترل می‌شود. محلول خوراک مستقیماً از سطح فعال غشا عبور می‌کند و بدون فضای راکد تولید می‌شود. که این شکل در ماژول‌های نوع اول وجود دارد که دارای فضای راکد بین الیاف نیست که باعث به وجود آمدن پلاریزاسیون غلظتی می‌شود که اجتناب‌ناپذیر است [۴۹]. هرگونه ذرات معلق در محلول خوراک به راحتی در این مناطق راکد به دام می‌افتد و منجر به رسوب‌گذاری غیرقابل برگشت از غشا می‌شود. روشی معمولی که جهت کاهش پلیمریزاسیون غلظتی استفاده می‌شود، مستقیم کردن جریان خوراک معمول در جهت الیاف توخالی همان طور که در شکل ۱۴ نشان داده شده است. در نتیجه ماژول جریان متقاطع با توزیع جریان نسبتاً خوب در سراسر سطح لیف تولید می‌کند. چندین ماژول غشا ممکن است به این مجموعه متصل شوند، بنابراین می‌توان از سرعت‌های بالای محلول خوراک استفاده کرد. تعدادی از این طراحی‌های پایه و اولیه ثبت شده است و توسط کوروس و فلیمینگ بررسی شده است [۷].

1. Monsanto

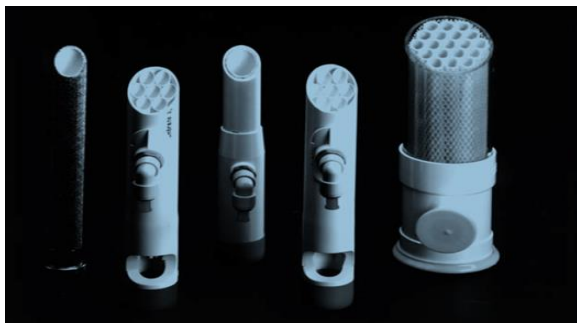


شکل ۱۳- دو نوع از ماژول‌های الیاف توخالی مورد استفاده در فرآیندهای جداسازی گاز، اسمز معکوس و اولترافیلتری شدن [۴۵].



شکل ۱۴- مازول جریان متقاطع الیاف توخالی استفاده شده برای دستیابی توزیع جریان بهتر و کاهش پلیمریزاسیون غلظتی [۷].

لوله‌ای به صورت گسترده‌ای در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. علت استفاده از این مازول در قابلیت آن در کنترل مواد با گرانروی بالا و یا سیالاتی که دارای مواد جامد معلق می‌باشند که حذف این مواد جامد مطلوب نیست، یا باعث مشکلاتی مانند گرفتگی می‌شوند، می‌باشد [۶]. به طور معمول لوله‌ها شامل یک صفحه متخلخل یا الیاف شیشه‌ای محافظ با غشا که داخل لوله تشکیل شده است که در شکل ۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۱۵- انواع مازول لوله‌ای مورد استفاده در اولترافیلتری شدن [۷].

اولین قطر غشای لوله‌ای بین ۲ و ۳ سانتی‌متر بوده است، اما اخیراً لوله‌ها ۵ تا ۷ برابر کوچک‌تر شده اند و قطری در حدود ۱-۰/۵ سانتی‌متر دارند که داخل یک لوله‌ی بزرگ‌تر قرار دارند. در سیستم غشایی لوله‌ای تعداد زیادی لوله در یک مجموعه جمع شده اند. جریان نفوذی از هر لوله حذف شده و به لوله‌ی اصلی جمع‌کننده‌ی نفوذی فرستاده می‌شود. شکل ۱۶ سیستم ۳۰ لوله‌ای را نشان می‌دهد. خوراک از طریق این ۳۰ لوله که با هم مرتبط هستند، پمپ می‌شود [۷].

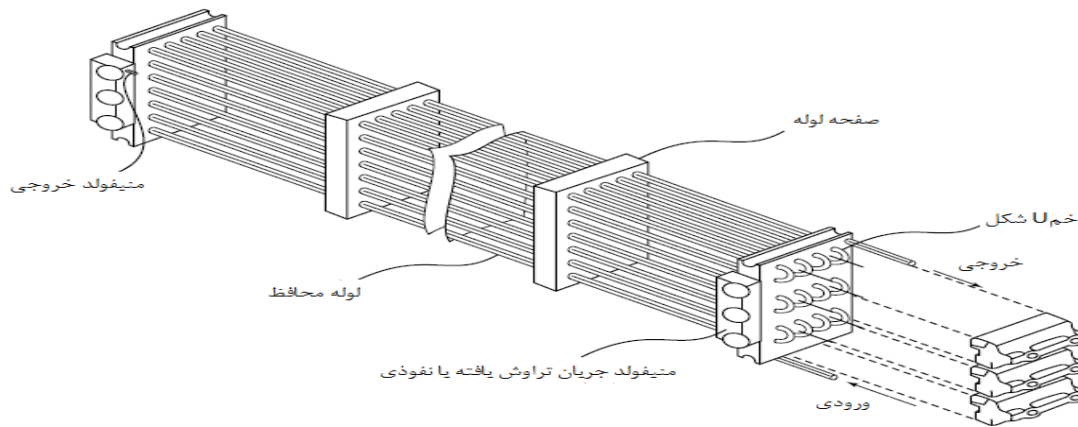
#### ۵- فرآیندهای غشایی

فرآیندهای جداسازی غشایی که به صورت تجاری توسعه یافته‌اند عبارتند از: میکروفیلتری شدن، اولترافیلتری شدن، نانوفیلتری شدن و

مشکل دوم در مازول نوع اول الیاف ظریف تراوش نامنظم به علت افت فشار می‌باشد. کانال نفوذی در این الیاف بسیار باریک است و در برابر عبور مایعات مقاومت ایجاد می‌کند که یک افت فشار قابل توجهی در طول کانال نفوذی به وجود می‌آید، کاهش اختلاف فشار در عرض غشا که نیروی محرکه برای نفوذ را فراهم می‌کند. در کاربردهایی شامل جداسازی مخلوط از اجزای نسبتاً نفوذناپذیر مانند: اکسیژن و نیتروژن در هوا، کاهش فشاری که ایجاد می‌شود کوچک و کم اهمیت است. اما در جداسازی‌های مخلوط گاز نفوذپذیرتر مانند نیتروژن و دی‌اکسید کربن از متان، افت فشار می‌تواند یک بخش قابل توجهی از کل فشار اعمال شده باشد [۵۰]. اساس طراحی این مازول شباهت زیادی به یک مبدل حرارتی پوسته و لوله دارد. در این مازول نیز یک دسته الیاف وجود دارد که انتهای آن توسط یک چسب پلیمری توانمند آب‌بندی شده است. تمام قطعات در یک پوشش استوانه‌ای از جنس پلی‌وینیل‌کلراید، اکریلیک یا پلاستیک تقویت شده قرار دارد [۶]. در مازول‌های الیاف توخالی دسته الیاف‌ها از یک یا دو طرف آب‌بندی شده‌اند. فرآیند آب‌بندی الیاف‌ها بدین صورت است که انتهای دسته الیاف غشایی در یک پلیمر درحال واکنش درحالی که هنوز مایع است قرار می‌گیرد. این پلیمر که معمولاً رزین اپوکسی یا پلی‌یورتان می‌باشد، پس از انجام واکنش، جامد شده و انتهای الیاف‌ها درون آن محکم می‌شود. سپس انتهای الیاف‌ها در راستای عمود بر محور، برش داده می‌شود [۶]. طراحی مازول الیاف توخالی به گونه‌ای است که سطح بسیار زیادی را در حجم کم جای می‌دهد و در آن هیچ نوع شبکه، فضا دهنده و تقویت‌کننده مکانیکی استفاده نمی‌شود و بزرگ‌ترین مزیت آن به شمار می‌آید [۶، ۷]. غشاهای الیاف توخالی به جهت داشتن سطح غشایی زیاد در واحد حجم دارای کاربردهای زیادی می‌باشند. مقدار عبوردهی این نوع غشا به اندازه‌ی الیاف‌ها، ضخامت دیواره، طراحی مازول و شرایط عملکردی بستگی دارد [۶]. این مازول در کاربردهای اسمز معکوس، جداسازی گازها، اولترافیلتری شدن، میکروفیلتری شدن و همودیالیز استفاده می‌شود [۳]. مازول‌های لوله‌ای از لحاظ اندازه از انواع دیگر مازول‌ها بزرگ‌تر می‌باشد و تا حدی می‌توان گفت نوع بزرگ مازول الیاف توخالی است. مازول‌های

برای انتقال مواد از میان غشاها به نیروی محرکه نیاز است. این نیروی محرکه در فرآیندهای غشایی متفاوت است. نیروی محرکه در فرآیندهای اسمز معکوس، (نانو، میکرو، اولترا) فیلتری شدن اختلاف فشار است. اختلاف فشار مورد نیاز در هر فرآیند در جدول ۲ آورده شده است. همچنین فرآیندهای غشایی می‌توانند بر اساس اندازه حفره، نوع محلول عبوری و دفع شده از غشا تقسیم شوند [۵۴].

اسمز معکوس، الکترودیالیز، تراوش تبخیری و جداسازی گازها [۵۱، ۵۲]. کاربرد غشاها در فرآیندهای غشایی به نوع اندازه‌ی حفرات و یا تمایل شیمیایی یا الکترواستاتیکی غشاها مرتبط است [۱]. فرآیندهای غشایی اغلب براساس اندازه مواد محلول که توانایی جداسازی آنها را دارند، تعریف می‌شوند [۵۳]. براین اساس محدوده‌ی کاربرد فرآیندهای غشایی که بر اساس گرادیان فشار عمل می‌کنند (اسمز معکوس، اولترافیلتری شدن، نانوفیلتری شدن و میکروفیلتری شدن) در شکل ۱۷ نشان داده شده است [۸].



شکل ۱۶- سیستم اولترافیلتری شدن لوله‌ای شامل ۳۰ لوله که در یک مجموعه به هم مرتبط هستند [۱۷].



شکل ۱۷- محدوده کاربرد فرآیندهای اسمز معکوس، اولترافیلتری شدن، نانوفیلتری شدن و میکروفیلتری شدن برحسب اندازه حفره غشایی [۸].

جدول ۲- جزئیات فرایندهای غشایی مواد، ضخامت نوع محلول عبوری و دفع شده از غشا چند فرآیند جداسازی [۴، ۸، ۵۴-۵۸].

فرایند غشایی	میکروفیلتری شدن	نانوفیلتری شدن	اولترافیلتری شدن	اسمز معکوس
نوع غشا	متخلخل متقارن یا نامتقارن	کامپوزیت	متخلخل نامتقارن	نامتقارن یا کامپوزیتی
ضخامت	۱۰-۱۵۰ ~ میکرومتر	لایه زیر ~ ۱۵۰ میکرومتر لایه بالایی کمتر از ۱ میکرومتر	~ ۱۵۰ میکرومتر	لایه زیر ~ ۱۵۰ میکرومتر لایه بالایی کمتر ۱ میکرومتر
اندازه حفره	~ ۰/۰۵ تا ۱۰ میکرومتر	~ ۲ نانومتر	۱ تا ۱۰۰ نانومتر	کمتر از ۱ نانومتر
مواد مورد استفاده	پلیمری، سرامیکی	اغلب پلی آمید	پلیمر (پلی سولفون، استات سلولز، پلی آمیدها، سرامیکی)	سولوز تری استات، پلی آمیدهای آروماتیکی، پلی آمید و پلی (اتر اوره)
اختلاف فشار	bar ۲-۰/۱ psi ۱۰-۳۰	bar ۵-۱۵ psi ۲۲۵-۵	bar ۲-۵ psi ۱۵-۱۵۰	bar ۱۵-۱۰۰ psi ۱۲۰۰-۷۵
اساس جداسازی	سازوکار غربال کردن	غربال کردن و دفع الکترواستاتیکی	سازوکار غربال کردن	غربال کردن و دفع الکترواستاتیکی
توانایی جداسازی	سوسپانسیون‌ها، امولسیون‌ها	تمامی موارد در اولترافیلتری شدن و اسمز معکوس	مواد کلونیدی و سوسپانسیونی	مواد محلول در آبی با جرم مولکولی کم
ترکیبات دفع شده	مواد سوسپانسیونی شامل جامدات معلق کوچک، کلوییدی، باکتری‌ها	(یون‌های دو ظرفیتی، ترکیبات آلی کوچک)	مواد بیولوژیکی (آمینواسید، آنزیم، ویتامین)، رنگدانه، کلونیدی و ماکرومولکول‌ها (پروتئین)	مواد حل شده و سوسپانسیونی مواد معدنی مانند نمک، وپروس‌ها یونهای تک و چند ظرفیتی، ترکیبات آلی کوچک
ترکیبات عبوری از غشا (تراوش یافته)	آب و اجزای حل شده (مثلا نمک، کلونیدها)	آب و نمک‌ها	آب	آب

الیاف توخالی پلی پروپیلن با مساحت غشایی ۱۷۴ متر مربع را نشان می‌دهد.



شکل ۱۸- سیستم میکروفیلتری شدن غشای الیاف توخالی پلی پروپیلن [۶۰].

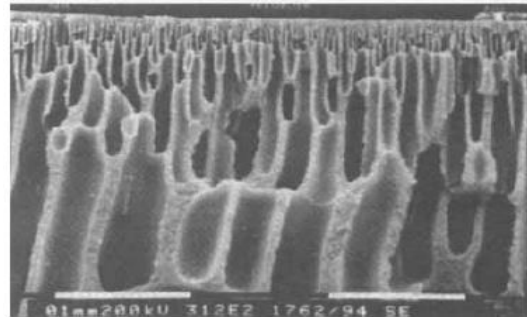
غشاهای اولترافیلتری شدن معمولاً دارای حفراتی در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشند [۸] غشای اولترافیلتری شدن اغلب توسط روش وارونگی فاز تهیه می‌شود. بیشتر غشاهای اولترافیلتری شدن از پلی سولفون، پلی اتروسولفون، پلی اکریلونیتریل، استات سلولز، پلی آمیدها، پلی وینیلیدن

میکروفیلتری شدن فرآیندی فیزیکی جهت حذف مواد معلق جامد در مایع، جداسازی و تغلیظ ذرات در ابعاد میکرون می‌باشد [۵۵]. اندازه حفرات غشا در غشاهای میکروفیلتری شدن بزرگ‌تر از اولترافیلتری شدن و اسمز معکوس است [۷]. همچنین شار جریان عبوری از غشاهای میکروفیلتری شدن نیز بیشتر می‌باشد و شار آب در فشار پایین بدست می‌آید [۵۴]. میزان عبور مواد از غشا در غشای میکروفیلتری شدن بسیار بیشتر از غشای اولترافیلتری شدن و اسمز معکوس می‌باشد [۶]. اغلب مواد استفاده شده در غشای میکروفیلتری شدن پلیمرهای آگریزی مانند پلی اتیلین، پلی پروپیلن، پلی وینیلیدن فلوراید و پلیمرهای آبدوستی چون استرسولوز، پلی سولفون، پلی ایمید می‌باشند. غشاهای میکروفیلتری شدن اغلب با روش‌های حک اثر، کششی یا وارونگی فاز تهیه می‌شوند [۵۴]. فرآیند میکروفیلتری شدن در تصفیه‌ی آب آشامیدنی، در صنایع دارویی، در صنایع الکترونیکی و غیره کاربرد دارد [۷]. این نوع غشا بیشتر به صورت لوله‌ای و الیاف توخالی استفاده می‌شوند [۵۶]. اولترافیلتری شدن به عنوان فرآیندی ما بین میکروفیلتری شدن و نانوفیلتری شدن شناخته می‌شود [۸]. اولترافیلتری شدن به دلیل عملکرد آسان، کارایی زیاد و مصرف کم انرژی علاقه زیادی را در جداسازی مواد شیمیایی به خود جلب کرده است [۵۹]. شکل ۱۸ یک سیستم میکروفیلتری شدن غشای

لایه نازک می‌باشد، که شامل یک لایه محافظ متخلخل، ضخیم که توسط یک لایه سد خیلی نازک پوشیده شده است و توسط روش‌هایی چون پلیمریزاسیون داخلی، پوشش‌دهی یا اصلاح شیمیایی و غیره تهیه می‌شوند [۷۶]. بیشتر غشاهای نانوفیلتری شدن از استات سلولز، سلولز تری استات، پلی‌آمیدها، پلی‌سولفون سولفون‌شده، پلی‌اتر سولفون سولفون‌شده، پلی‌وینیل الکل تهیه می‌شوند [۶۱]. خصوصیات جداسازی در نانوفیلتری شدن براساس غربال‌گری، اثر دوانان و اثر الکترواستاتیکی می‌باشد. انتقال در غشای نانوفیلتری شدن ناشی از نفوذ، انتقال و مهاجرت الکترون می‌باشد. غشاهای پلیمری نانوفیلتری شدن شامل گروه‌های یون‌شدنی، سولفونیک یا کربوکسیلیک اسید هستند که منجر به سطح باردار در حضور محلول خوراک می‌شوند. تعادل بین غشا باردار و محلول توسط پتانسیل الکتریکی دوانان توصیف می‌شود. این سازوکار دفع دوانان اجازه می‌دهد یون‌ها با اندازه کوچک‌تر از حفرات غشا دفع شوند. دفع الکترواستاتیکی به دلیل تفاوت در ثابت دی‌الکتریک در حفره نانوفیلتری شدن، مواد غشایی و حلال می‌باشد که یون‌ها از سیستم دفع می‌شوند [۵۴، ۷۸]. سازوکار جداسازی اغلب اوقات هم اندازه ذرات مواد و هم ویژگی دفع دوانان را درگیر می‌کند [۷۵]. از کاربردهای فرآیند نانوفیلتری شدن می‌توان به تصفیه آب (نرم‌کردن و خالص‌سازی آب آشامیدنی، نم‌زدایی و حذف مواد آلی از آب‌های سطحی)، به عنوان افت‌کش برای تصفیه آب‌های سطحی [۷۹]، صنایع غذایی، صنایع دارویی و زیست‌پزشکی، صنایع شیمیایی، صنایع پتروشیمی، صنایع کاغذسازی، صنایع نساجی (برداشت رنگ)، بازیافت اسید و فلزات سنگین، کاهش COD آب اشاره کرد [۶، ۱۳، ۵۶، ۶۳، ۷۲، ۷۶، ۷۸، ۸۰]. جدول ۳ کاربردهای نانوفیلتری شدن را به صورت خلاصه نشان می‌دهد [۵۷].

غشای نانوفیلتری شدن با درصد جداسازی بالاتر یون‌های فلزی دوظرفیتی و تراوش بیشتر نسبت به غشای اسمز معکوس برای کاربرد نرم‌کردن آب بیشتر مورد پسند می‌باشد [۸۱]. غشای نانوفیلتری شدن معمولاً به صورت لوله‌ای، الیاف توخالی، مارپیچی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵۶]. اسمز معکوس عموماً به فرآیندی اطلاق می‌شود که نمک از آب توسط غشاهایی که نسبت به آب نفوذپذیر و نسبت به نمک نفوذناپذیر است، جدا می‌شود [۶]. نمک‌زدایی آب دریا یکی از بیشترین کاربردهای فرآیند اسمز معکوس می‌باشد که در دو دهه گذشته و به صورت گسترده در دنیا استفاده شده است [۴، ۸۲]. کاربردهای دیگر اسمز معکوس تصفیه پساب-های سمی و صنعتی، تصفیه آب آشامیدنی خانگی، فرآیندهای جداسازی در صنایع غذایی، زیست‌پزشکی، نساجی (بازیابی مواد شیمیایی تکمیل و رنگرزی) صنایع چوب و کاغذ و بازیابی مواد آلی و غیرآلی در فرآیندهای شیمیایی می‌باشد [۸، ۵۶]. غشاهای اسمز معکوس اغلب پلیمری می‌باشند و به صورت قاب و صفحه‌ای، الیاف توخالی و مارپیچی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵۶]. غشای اسمز معکوس می‌تواند از استات سلولز، پلی‌آمید آروماتیکی تهیه شود [۵۴]. شکل ۲۱ عملکرد انواع فرآیندهای غشایی در نوع محلول عبوری و دفع‌شده از غشا را نشان می‌دهد.

فلوراید، پلی‌وینیل کلراید ساخته می‌شوند [۵۴، ۵۹، ۶۱]. سازوکار جداسازی فرآیند اولترافیلتری شدن بر روی اندازه ذرات دفع شده و یا درگیری آنها بنا شده است که می‌تواند برای برداشت رنگ و نرم‌کردن آب کاربرد داشته باشد [۶۲]. غشای اولترافیلتری شدن ماکرومولکول‌ها، کلئیدها، ویروس، باکتری را دفع و یون‌های حل‌شده مثل نمک‌ها و مولکول‌های کوچک را عبور می‌دهد در صورتی که اسمز معکوس علاوه بر ماکرومولکول‌ها، همه‌ی انواع یون‌ها را دفع می‌کند [۶۳]. بنابراین غشای اولترافیلتری شدن در فرآیندهای زیستی و تصفیه پساب شهری کاربرد دارد. این فرآیند اغلب به صورت پیوسته با اسمز معکوس به عنوان پیش تصفیه استفاده می‌شود [۵۶]. از کاربردهای اولترافیلتری شدن می‌توان به تصفیه پساب نفتی [۶۴]، خالص‌سازی پلیمرهای زیستی [۶۵]، صنایع غذایی [۶۶] نظیر تولید پنیر [۶۷]، تصفیه آب [۶۸] و میوه‌ها [۶۹، ۷۰] و پساب روغنی [۷۱] اشاره کرد. همچنین برای جداسازی مواد با وزن مولکولی ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ دالتون (رنگدانه، آمینواسید، آنزیم، ویتامین، پروتئین، آنتی‌بیوتیک) نیز استفاده می‌شود [۵۵]. غشا در اولترافیلتری شدن می‌تواند به صورت لوله ای و الیاف توخالی استفاده شود [۵۶].



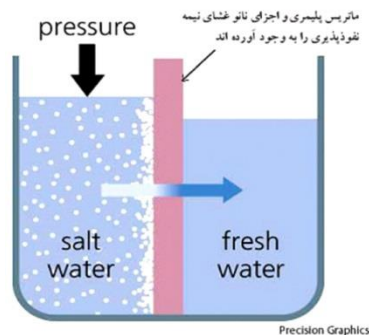
شکل ۱۹- تصویر FE-SEM از نوعی از غشای اولترافیلتری شدن پلی‌سولفون [۵۴].

نیروی محرکه برای فرآیند نانوفیلتری شدن نیز فشار است و به عنوان فرآیندی مابین اولترافیلتری شدن و اسمز معکوس شناخته می‌شود [۱۳، ۶۳، ۷۲-۷۵]. زیرا اندازه حفرات این غشاهای اولترافیلتری شدن کوچکتر و از غشاهای اسمز معکوس بزرگتر است [۵۴]. غشاهای مورد استفاده در نانوفیلتری شدن دارای حفراتی نزدیک و یا کمتر از نانومتر هستند که معمولاً این مقدار در حدود ۰/۵-۲ نانومتر می‌باشد [۷۶]. فرآیند نانوفیلتری شدن نیاز به فشار عملیاتی کمتری نسبت به فرآیند اسمز معکوس دارد اما دفع بهتری نسبت به فرآیند اولترافیلتری شدن از خود نشان می‌دهد [۷۲]. همچنین عملکرد آسان و هزینه تعمیر و نگهداری پایینی دارد [۷۷]. غشاهای نانوفیلتری شدن هم به صورت متقارن و هم به صورت نامتقارن هستند [۶]. در حال حاضر بیشترین نوع غشای نانوفیلتری شدن که ساخته می‌شوند، دو نوع هستند. یک نوع غشا نامتقارن انتگرالی که به طور کلی توسط وارونگی فاز از استات سلولز یا دیگر پلیمرهای معمول تهیه می‌شود. نوع دیگر غشای کامپوزیت

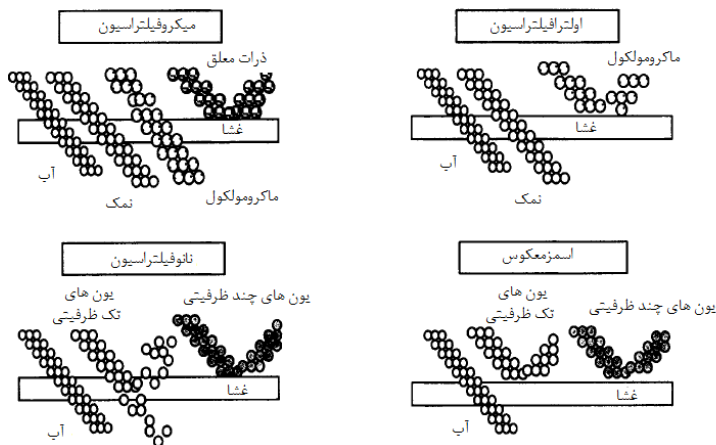


جدول ۳- کاربردهای نانوفیلترنی شدن به طور خلاصه [۵۷].

کاربرد	صنایع
مواد معدنی زدایی از آب پنیتر مواد معدنی زدایی از محلول های قند بازیابی مواد مغذی در فرآیندهای تخمیر	غذایی
خالص سازی اسیدهای آلی جداسازی آمینواسیدها حذف رنگزا از پساب	نساجی
بازیابی آب و نمک از پساب	پارچه و چرم
بازیابی و استفاده مجدد از کرم دو و سه ظرفیتی حذف عوامل چربی از آب، حذف سختی، حذف مواد آلی طبیعی (مثلا رنگ)، حذف سموم دفع آفات، حذف فلرات سنگین مانند آهن، مس، روی و سیلیکا	کاغذ و گرافیک تولید آب
بازیابی محلول سفیدگری، حذف سولفات قبل از کلردار کردن و تولید سدیم هیدروکسید، حذف کربن دی اکسید از گازهای فرآیند، تهیه برمید، بازیابی محلول کاستیک از سلولز و تولید ویسکوز	شیمیایی



شکل ۲۰- فرآیند اسمز معکوس [۶].



شکل ۲۱- عملکرد انواع فرآیندهای غشایی در نوع محلول عبوری و دفع شده از غشا [۵۴].

## ۶- روش‌های حذف مواد رنگزا

آب یکی از مهم‌ترین منابع بر روی زمین می‌باشد که در کشاورزی و بیشتر صنایع استفاده می‌شود. در صنعت نساجی فرآیندهای مختلفی وجود دارد که پساب با مواد مختلفی ایجاد می‌کند. آب استفاده شده برای فرآیند آهارگیری، شستشو، مرسیزه کردن، سفیدگری، رنگریزی، چاپ و تکمیل آلودگی زیادی (مواد رنگزها، دترجنت، جامدات سوسپانسیونی، روغن، نمک‌های غیرآلی، حلالها، فلزات سنگین، ترکیبات سولفید) را به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌کند. در میان صنایع شیمیایی، صنعت رنگ و مواد وابسته مورد استفاده در صنایع نساجی از اهمیت خاصی برخوردار است. امروزه مواد رنگزای مصنوعی به دلیل صرفه اقتصادی و متنوع بودن جایگزین مواد رنگزای طبیعی شده‌اند. مواد رنگزای مصنوعی ساختار مولکولی آروماتیک چند جزئی دارند و به همین دلیل در برابر بسیاری عملیات شیمیایی مقاوم هستند. بنابراین تهدید جدی برای محیط‌زیست به شمار می‌روند. بنابراین فرآیندهای عملیاتی جهت حذف مواد رنگزا باید توانایی کاهش با بیش از ۹۰ درصد را داشته باشند. به طور مثال مواد رنگزای آرومی بسیار پایدار بوده و تنها در دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شوند. روش‌های مختلفی برای جداسازی و از بین بردن مواد مختلف در فاضلاب صنعتی و شهری وجود دارد که می‌توان آنها را به دو گروه عمده تقسیم کرد: فرآیندهای زیستی و فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی. از روش‌های زیستی برای حذف COD آب استفاده می‌شود اما این روش توانایی کامل در حذف ماده رنگزا از فاضلاب را ندارد. از فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی می‌توان مثل به جذب (بنتونیت‌های مختلف، انواع مختلف کربن فعال، سطح فعال اشباع شده مونت موریلونیت و فرآیندهای اکسایشی (شیمیایی، نوری، صوتی و الکترو-اکسایشی)، تعویض یون، لخته کردن-انعقاد، فرآیندهای اکسایشی پیشرفته، الکتروشیمیایی، جداسازی غشایی جهت حذف مواد رنگزا اشاره کرد. هر روش معایب و مزایایی دارد. در جدول ۴ مزایا و معایب برخی از

انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی نشان داده شده است [۹۰-۸۳، ۷۲، ۶۲].

مواد رنگزای مورد استفاده در صنعت نساجی بر اساس حلالیت و بار به سه گروه زیر تقسیم می‌شوند:

گروه N: مواد رنگزای خنثی مثل دیسپرس، خمی و گوگردی که نامحلول در آب هستند.

گروه C: مواد رنگزای کاتیونی مثل رنگ‌های بازیگ

گروه A: مواد رنگزای آنیونی مثل رنگ‌های اسیدی، مستقیم و راکتیو که محلول در آب هستند [۸۵].

در بین مواد رنگزای مورد استفاده در نساجی مواد رنگزا راکتیو در مقایسه با دیگر مواد رنگزا درجه ثابت شدن پایینی دارد و حدود ۵۰-۵ درصد از مواد رنگزا در پساب باقی می‌ماند و آن هم می‌تواند به دلیل آب‌کافت مواد رنگزا در حمام رنگ قلیایی به دلیل فرآیند رنگریزی و یا ناشی از واکنش رنگ راکتیو با آب به جای واکنش با گروه‌های عاملی در پارچه باشد. در نتیجه پساب رنگی بیشتر وارد محیط می‌کند [۷۷]. جدول ۵ روش کاربرد مواد رنگزا و درجه تخمین زده شده ثابت شدن برای ترکیب مواد رنگزا و الیاف مختلف را نشان می‌دهد [۷۷].

از طرف دیگر در فرآیند رنگریزی نمک غیرآلی برای افزایش برداشت مواد رنگزا توسط پارچه استفاده می‌شود. نمک تک‌ظرفیتی سدیم کلرید یکی از بیشترین نمک‌های مورد استفاده در فرآیند رنگریزی می‌باشد. علاوه بر سدیم کلرید نمک‌های چند ظرفیتی مثل سدیم سولفات از نمک‌هایی هست که به طور مستمر استفاده می‌شود. غلظت بالاتر نمک در پساب هم می‌تواند باعث مشکلات زیست محیطی شود [۷۷]. در بین روش‌های سنتی (اکسایش، انعقاد، جذب و غیره)، جذب یکی از بیشترین روش‌های معمول برای حذف مواد رنگزا از پساب می‌باشد اما به دلیل این که روش جذب اصولاً فرآیند آهسته‌ای و کارایی محدودی دارد، مورد پسند نمی‌باشد [۹۱].

جدول ۴- مزایا و معایب برخی از انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی [۸۶، ۸۸].

روش فیزیکی / شیمیایی	مزایا	معایب
فیلتری شدن غشایی	دفع انواع مواد رنگزا	ایجاد رسوب
تخریب الکتروشیمیایی	ترکیبات تفکیک شده خطرناک نیستند	قیمت بالا برق
تعویض یون	بازیابی: بر اثر جذب سطحی از بین نمی‌رود	برای تمام مواد رنگزا موثر نیست
پرتودهی	اکسایش موثر در ابعاد آزمایشگاهی	نیاز زیاد به مقادیر اکسیژن حل شده
جذب (کربن فعال)	دفع گسترده وسیعی از مواد رنگزا	خیلی گران
فتوشیمیایی	عدم ایجاد رسوب	تشکیل دیگر محصولات
لخته کردن-انعقاد	از لحاظ اقتصادی میسر است	تولید رسوب بالا، دفع کم مواد رنگزای آب‌گریز

جدول ۵ - روش کاربرد مواد رنگزا و درجه تخمین زده شده فیکس شدن برای ترکیب مواد رنگزا و الیاف مختلف [۷۷].

دسته	نوع الیاف	اندازه فیکس شدن (میزان هدر رفت در پساب) بر حسب درصد
اسیدی	پلی آمید	۸۹-۹۵ (۵-۲۰)
بازیک	اکریلیک	۹۵-۱۰۰ (۰-۵)
مستقیم	سلولزی	۷۰-۹۵ (۵-۳۰)
دیسپرس	پلی استری	۹۰-۱۰۰ (۰-۱۰)
راکتیو	سلولزی	۵۰-۹۰ (۱۰-۵۰)
گوگردی	سلولزی	۶۰-۹۰ (۱۰-۴۰)
خمی	سلولزی	۸۰-۹۵ (۵-۲۰)

### ۶-۱- کاربرد غشا در حذف مواد رنگزا

در این بین، جداسازی غشایی یا فیلتری شدن غشایی به عنوان یکی از موثرترین فناوری‌ها برای حذف آلودگی‌ها از آب به دلیل بازده بالا، عدم نیاز به مواد شیمیایی، برداشت یا حذف انتخابی، عملکرد آسان، قیمت پایین، مصرف انرژی کم و سازگاری با محیط می‌باشد [۹۳، ۹۲، ۸۳]. بیشترین اهمیت، فیلتری شدن غشایی توانایی جداسازی با انرژی کم و پیوسته بودن فرآیند نسبت به سایر روش‌های جداسازی است [۹۴]. فیلتری شدن غشایی پتانسیل حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی نساجی را دارد و امکان بازیابی مواد شیمیایی کمکی استفاده شده برای رنگرزی را فراهم می‌کند در نتیجه آب تصفیه شده تولید می‌شود [۹۵]. مطالعات اولیه برای تصفیه فاضلاب حاوی ماده رنگزا با فناوری غشایی در دهه‌ی ۱۹۷۰ با غشاهای میکرو، اولترا و اسمز معکوس آغاز شد. همچنین آزمایشات نانوفیلتری شدن روی تصفیه پساب رنگی از سال ۱۹۹۰ میلادی آغاز شد [۹۶]. تمام روش‌ها برای همه دسته‌های رنگی مناسب نیست. در بین فرآیندهای غشایی نانوفیلتری شدن به خاطر سازوکار جداسازی، توانایی تغلیظ و دفع مواد رنگزای یونی مثل اسیدی، بازی، مستقیم و راکتیو دارند در صورتی که فرآیندهای میکرو و اولترافیلتری شدن برای حذف مواد رنگزای کلوییدی مثل دیسپرس و خمی مناسب می‌باشند [۸۵].

غشا میکروفیلتر برای حذف مواد رنگزای کلوییدی حاصل از حمام‌های ماده رنگزا و آبکشی‌های پس از آن بسیار مناسب است، ولی ترکیبات شیمیایی در پساب خروجی از میکروفیلتر باقی می‌ماند. غشا اولترافیلتری شدن در حذف ذرات و ملکول‌های درشت (ماکرومولکول‌ها) موثر است و پساب حاصل را می‌توان در مراحل بعدی مانند آبکشی و شستشو مورد استفاده قرار داد. غشا نانوفیلتری شدن جداسازی ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین و نمک‌های دوظرفیتی را ممکن می‌سازد و تاثیر قابل توجهی در نرم‌سازی آب دارد. از غشا نانوفیلتری شدن می‌توان به عنوان تصفیه ثانویه پساب پس از غشا اولترافیلتری شدن استفاده کرد. از غشا اسمز معکوس جهت حذف یون‌ها و ذرات درشت تر از یون از

پساب حمام‌های ماده رنگزا استفاده می‌شود. پساب خارج شده از غشا کاملاً بدون ماده رنگزا بوده و غلظت نمک‌های محلول در آن بسیار پایین است. معمولاً از غشای اولترا به عنوان پیش تصفیه برای غشای اسمز معکوس و نانوفیلتری شدن استفاده می‌شود [۹۸-۹۵، ۹۱].

عوامل بسیاری چون ویژگی‌های غشا (تخلخل، بار سطح، آب‌دوستی)، خصوصیت ماده حل‌شونده (اندازه مولکول، بار، وزن مولکولی)، شرایط محلول مثل pH، سختی و شرایط عملیاتی سیستم مثل فشار عملیاتی، دما و غیره روی کارایی جداسازی غشایی اثر می‌گذارد. گانگ جیم اینگ لی و همکارانش اثر شرایط عملیاتی چون pH و دما در تغلیظ و خالص‌سازی رنگزا در تولید ماده رنگزای راکتیو بررسی کردند. آنها نشان دادند با افزایش دما جداسازی ماده رنگزا کاهش می‌یابد. این عامل می‌تواند توسط اثر دما روی جذب سطحی ماده رنگزا روی غشا توضیح داده شود. در دماهای بالاتر، مواد رنگزای تخریب شده بیشتر تمایل دارند بین محلول و غشا قرار بگیرند، در نتیجه جداکردن انتخابی کمتر شده و باعث کاهش جداسازی می‌شود. همچنین کارایی جداسازی غشایی می‌تواند توسط pH محلول تحت تاثیر قرار بگیرد. pH می‌تواند روی ماده حل‌شونده (ماده رنگزا) و بار سطح غشا به دلیل داشتن گروه‌های عاملی اثرگذار باشد. او همکارانش اثر pH بر کارایی غشا را بررسی کردند و نشان دادند که pH اثر ناچیزی بر روی جداسازی این ماده رنگزا دارد، و آن به دلیل وجود گروه‌های سولفونیک اسید در مواد رنگزای راکتیو و بار موجود بر سطح غشای مورد استفاده می‌باشد که در محیط اسیدی کاملاً پایدار است [۹۹]. ماهیت مواد غشایی، نوع و غلظت مواد حل‌شونده و pH عواملی هستند که افزایش جذب ماده رنگزا بر سطح غشا را مشخص می‌کنند. کویونچو و همکارانش شرایط عملیاتی بهینه در گرفتگی غشا و جداسازی نمک از ماده رنگزا راکتیو برای نوعی غشای نانوفیلتری شدن را مطالعه کردند. آنها فهمیدند کمترین شار در pH بالا بدست می‌آید که به اثرات تجمع ماده رنگزا نسبت داده شده است. این به دلیل تشکیل کمپلکس ماده رنگزا-نمک و جذب آن بر روی سطح غشا می‌باشد. آن‌ها دریافتند شار در محیط اسیدی و شرایط خنثی تغییری نمی‌کند. همچنین بیشترین جداسازی نمک در pH خنثی می‌باشد [۱۰۰].

ماده رنگزا در تولید رنگ انجام شده است. نتیجه کاربرد این فناوری، تولید محصولی با کیفیت بالا و پایدار بوده است [۹۷]. کوپونچو و همکارانش کارایی غشای نانوفیلتری شدن ( پلی سولفون- پلی آمید) برای حذف ماده رنگزا از حمام رنگی حاوی مخلوط نمک و مواد رنگزای راکتیوی (نارنجی ۱۶، آبی ۱۹، سیاه ۵) را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که غلظت خوراک نقش مهمی را در فرآیند جداسازی غشای نانوفیلتری شدن بازی می‌کند. به صورتی که در غلظت‌های کم سدیم کلرید حذف ماده رنگزا افزایش و در غلظت‌های زیاد کلرید سدیم حذف ماده رنگزا کم می‌شود. برهم‌کنش الکترواستاتیکی (اثر دونان) بین غشا و ماده رنگزا، با بار منفی غشا، دفع و جداسازی ماده رنگزا را افزایش می‌دهد. زمانی که غلظت نمک افزایش می‌یابد اثر دونان کم می‌شود. در نتیجه با افزایش غلظت نمک دفع و جداسازی ماده رنگزا کاهش می‌یابد. همچنین آنها به درصد جداسازی بالاتر از ۹۹ درصد رسیدند که تراوش در اغلب موارد بی‌رنگ بوده است [۹۶].

به دلیل مزایای غشای الیاف توخالی نسبت به غشاهای مسطح مثل (عدم نیاز به فضا دهنده، مساحت سطح در واحد حجم بالاتر، تراوش بیشتر) بیشتر مورد توجه می‌باشد [۷۲]. اونگ و همکارانش کارایی غشاهای الیاف توخالی نانوفیلتری شدن پلی‌آمید- پلی‌امید را تحت شرایط عملکردی مختلف بررسی کردند و کارایی خیلی بالای غشا را با درصد جداسازی بیش از ۹۰ درصد با مواد رنگزای راکتیو (آبی ۱۹، سیاه ۵، زرد ۸۱) گزارش دادند [۷۲]. ردی و همکارانش غشای کامپوزیتی لایه نازک نانوفیلتری شدن الیاف توخالی از پلی‌سولفون- پلی‌آمید تهیه کردند و برای ماده رنگزا راکتیو سیاه ۵ و رودآمین-بی درصد جداسازی ۶۰ تا ۹۷ درصد با غلظت خوراک ۲۰۰۰-۴۰۰ ppm رنگ را مشاهده کردند [۹۳]. به دلیل بیشتر مطالعات بر روی مواد رنگزای راکتیو به خاطر این است که این ماده رنگزا نرخ پایینی در تثبیت دارد در نتیجه فاضلاب آن می‌تواند نسبت به انواع دیگر مواد رنگزا بیشتر باشد [۹۶]. زنگ و تیم کامپوزیت لایه نازک بردارنده مثبت غشای نانوفیلتری شدن الیاف توخالی تهیه کردند و درصد جداسازی برای (سبز برلیینت، آبی-بی و ویکتوریا، بنفش بلوری) به ترتیب (۹۹/۸، ۹۹/۸، ۹۹/۲) درصد را با استفاده از روش فیلتری شدن غوطه‌وری مشاهده کردند [۱۰۶].

از انواع دیگر غشاها که در زمینه حذف مواد رنگزا استفاده می‌شود غشای کامپوزیتی لایه نازک می‌باشد. اکبری و همکارانش کارایی غشای کامپوزیت لایه نازک نانوفیلتری شدن پلی‌آمید را برای جداسازی مواد رنگزای آنیونیکی چون (قرمز مستقیم ۸۰، زرد مستقیم ۸) بررسی کردند و به بیشترین مقدار جداسازی ۱۰۰ درصد دست یافتند که آب تراوش تولید شده مناسب برای استفاده مجدد می‌باشد [۱۰۲]. یو و همکارانش و همچنین وی و همکارانش از کامپوزیت لایه نازک نانوفیلتری شدن الیاف توخالی برای حذف مواد رنگزا (متیلن آبی و قرمز کونگو) از محلول‌های آبی با بالاترین جداسازی بیشتر از ۹۹ درصد استفاده کردند [۱۳، ۱۰۴]. ابهوی و همکارانش کارایی غشای کامپوزیت لایه نازک پلی آمیدی در فرآیندهای نانوفیلتری شدن و اسمز معکوس برای حذف ماده رنگزا از مخلوط محلول که شامل مواد رنگزا و نمک

محدوده‌ی وزن مولکولی مواد رنگزای محلول (راکتیو، اسیدی، مستقیم) از چند صد تا چند هزار دالتون می‌رسد. اگر وزن مولکولی ماده رنگزا بین ۱۰۰۰-۲۰۰۰ دالتون باشد می‌توان از غشا نانوفیلتری شدن جهت حذف ماده رنگزا استفاده کرد که تراوش آب تقریباً بی‌رنگ می‌باشد. اما به دلیل فشار عملیاتی نسبتاً بالا و مصرف انرژی بیشتر در فرآیند نانوفیلتری شدن و همچنین رسوب در غشا نانوفیلتری شدن، فرآیند اولترافیلتری شدن بیشتر در حذف ماده رنگزا به کار گرفته می‌شود. ولی فرآیند اولترافیلتری شدن نیز به دلیل داشتن حفرات بزرگ در ساختار غشا قادر به حذف ماده رنگزای کوچک مولکول نیست. به همین دلیل مطالعاتی در زمینه‌ی غشاهای بردار اولترافیلتری شدن انجام شده است که قادر به حبس مولکول‌هایی هستند که کوچک‌تر از اندازه حفرات غشا می‌باشند. این دفع به صورت برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین حفره‌های غشای بردار شده و ماده رنگزای موجود در محلول انجام می‌شود. این برهم‌کنش رسوب مولکول‌های ماده رنگزا را به حداقل رسانده و نرخ رسوب در غشا را کاهش و باعث جداسازی می‌شود. برای این اساس چن و همکارانش بازیابی چند ماده رنگزای راکتیو را با استفاده از غشا اولترافیلتری شدن بردار شده را بررسی کردند [۸۳]. موری و همکارانش با موفقیت غشای الیاف توخالی اولترافیلتری شدن پلی‌سولفون- پلی‌وینیل پیرولیدین را برای محلول‌های آبی رنگی مثل رودآمین-بی و راکتیو سیاه ۵ استفاده کردند و درصد جداسازی ماده رنگزا بیش از ۹۷ درصد را مشاهده کردند [۹۳]. همچنین عاقبتی و همکارانش، اثر غلظت گلیسرین به عنوان حمام انعقاد داخلی و حمام انعقاد خارجی بر عملکرد تراوایی و جداسازی الیاف توخالی پلی‌اکریلو نیتریل در جداسازی ماده رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بررسی کردند. آنها نشان دادند که الیاف توخالی تهیه شده در مقدار کم گلیسرین، بازده جداسازی بیشتری را نشان می‌دهد. به طوری که قابلیت جداسازی این ماده رنگزا تا ۹۰ درصد را دارد [۱۰۱].

اولترافیلتری شدن برای بازیابی ماده رنگزا نامحلول مثل دیسپرس و مواد شیمیایی کمی با موفقیت به کار گرفته شده است، اما مواد با وزن مولکولی کم و مواد رنگزای محلول مثل اسیدی، مستقیم، راکتیو و بازی را از غشا عبور می‌دهد. اما کارایی حذف ماده رنگزا توسط فرآیند نانوفیلتری شدن و اسمز معکوس انجام شده است [۱۰۲].

در این بین نانوفیلتری شدن به دلیل داشتن ویژگی‌های جداسازی برای تصفیه پساب بیشتر مورد توجه می‌باشد [۸۷]. به طور مثال جین و همکارانش توانایی نانوفیلتری شدن برای بازیابی پساب از مواد رنگزای را بررسی کردند. آنها دریافتند که غشای نانوفیلتری شدن کارایی موثری در دفع مواد رنگزا با کارایی بیش از ۹۹ درصد را دارد [۱۰۳]. به دلیل اینکه سازوکار جداسازی در فرآیند نانوفیلتری شدن که شامل اندازه دفع یا سازوکار غربال کردن و دفع دونان یا بار غشا (اثر دونان) می‌باشد، و تراوایی بالا برای یون‌های تک‌ظرفیتی و تراوایی پایین برای یون‌های دو یا چند ظرفیتی، بنابراین، این فرآیند می‌تواند برای حذف ماده رنگزا و نرم کردن آب، نمک‌زدایی و تغلیظ ماده رنگزا در تولید ماده رنگزا، جداسازی و تغلیظ در صنایع شیمیایی و دارویی استفاده شود [۱۰۵، ۱۰۴، ۷۴، ۷۲]. مطالعات زیادی در زمینه‌ی کاربرد این فرآیند برای نمک‌زدایی و تغلیظ

که در رابطه ۲  $A_p$  مقدار جذب رنگزا در محلول تراوش یافته و  $A_h$  مقدار جذب رنگزا در هاپر است [۶۲، ۹۳، ۱۰۲]

#### ۷- نتیجه گیری

غشا به عنوان یک مانع یا سد انتخابی بین دوفاز است که دارای ویژگی انتخاب و نفوذپذیری می‌باشد. فرآیند جداسازی غشایی یکی از موثرترین روش‌های در حذف آلودگی‌ها از آب می‌باشد. در بین غشاهای تولید شده غشای لیاف توخالی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا در زمینه فیلتری شدن بیشتر مورد توجه می‌باشد. فیلتری شدن غشایی پتاسیل حذف مواد رنگزا از پساب‌های رنگی نساجی را دارد و امکان بازیابی مواد شیمیایی کمکی استفاده شده برای رنگرزی را فراهم می‌کند. تمام روش‌های فیلتری شدن برای همه دسته‌های رنگی مناسب نیست. در بین فرآیندهای غشایی نانوفیلتری شدن به خاطر سازوکار جداسازی، توانایی تغلیظ و دفع مواد رنگزای یونی مثل اسیدی، بازی، مستقیم و راکتیو دارند، در صورتی که فرآیندهای میکرو و اولترافیلتری شدن برای حذف مواد رنگزای کلوییدی مثل دیسپرس و خمی مناسب می‌باشند. از این رو به صورت گسترده از غشای نانوفیلتری شدن جهت حذف مواد رنگزای یونی استفاده می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد تحقیقات بیشتر در زمینه دانش بکارگیری غشای نانوفیلتری شدن به صورت لیاف توخالی به دلیل بازده بالاتر می‌تواند به حذف مواد رنگزای مختلف از پساب کارخانجات کمک بیشتری نماید.

می‌باشد را بررسی کردند و دریافتند که غشای نانوفیلتری شدن در حذف ماده رنگزا متیل نارنجی ۳۲۷ با بالاترین درصد جداسازی ۹۹/۸ درصد و غشای اسمز معکوس در حذف جامدات حل شده (نمک) جداسازی ۹/۹۹ درصد موثر است [۸۴].

جهت اندازه‌گیری درصد جداسازی ماده رنگزا از طیف‌سنجی فرابنفش استفاده می‌شود. بررسی غلظت ماده رنگزا و درصد ماده رنگزای جدا شده (%R) از طریق رابطه ۱ زیر محاسبه می‌شود.

$$R\% = 1 - \frac{C_p}{C_h} \quad (1)$$

که در رابطه ۱  $C_p$  غلظت ماده رنگزا در محلول نفوذی و  $C_h$  غلظت ماده رنگزا در هاپر است [۸۶-۸۸، ۹۸، ۱۰۳]. از آنجایی که غلظت (C) با جذب (A) رابطه‌ی مستقیم دارد، می‌توان درصد جداسازی را از رابطه ۲ نیز محاسبه کرد.

$$R\% = (1 - \frac{A_p}{A_h}) \times 100 \quad (2)$$

#### ۸- مراجع

1. M. Maarof, "A removal of impurities using hybrid membrane from POME (palm oil mill effluent)", PhD Diss, Universiti Malaysia Pahang, **2010**.
2. I. Pinnau, B. D. Freeman, "Membrane Formation and Modification", Am.chem.soc. 744, 1-22, **2000**.
۳. ا. سلجوقی، "فناوری ساخت، اصلاح و ارزیابی غشاهای پلیمری"، انتشارات جهاد دانشگاهی، **۱۳۹۲**.
4. M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari., "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", Desalination. 235(1), 19-244-9, **2009**.
5. M. Suffian, S. Rosalam, I. Mohd Azlan, B. L. Chua, S. P. HY, "Flow instability of dope solution in hollow fiber spinning process for different flow channel length", Borneo sci. 32, **2013**.
6. M. Sadeghi, A. Vafaei manesh, "An introduction to membranes & membrane processes", **1388**.
7. R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2th ed, California, John Wiley & Sons, 1-14, **2004**.
8. R. Singh, "Hybrid Membrane Systems for Water Purification: Technology, Systems Design and Operations", Elsevier, 1-56, **2006**.
9. V. Hadadi asl, "Engineering Principles of Polymerization (I)", (polymer technology), 2th ed, **1387**.
10. H. Matsuyama, M. Teramoto, R. Nakatani, T. Maki, "Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. II. Membrane morphology", J. Appl. Polym. Sci, 74(1), 171-178, **1999**.
11. J. Yin, N. Coutris, Y. Huang, "Investigation of inner surface groove formation under radially inward pressure during immersion precipitation-based hollow fiber membrane fabrication", J. Eng. Ind. 133(3), 031003, **2011**.
12. D. G. Yu, W. L. Chou, M. C. Yang, "Effect of draw ratio and coagulant composition on polyacrylonitrile hollow fiber membranes", Sep. Purif. Technol. 52(2), 380-387, **2006**.
13. Y. Sanchuan, Ch. Zhiwen, Ch. Qibo, L. Zhenhua, L. Meihong, G. Congjie, "Application of thin-film composite hollow fiber membrane to submerged nanofiltration of anionic dye aqueous solutions", Sep. Purif. Technol. 88, 121-129, **2012**.
14. I. Moch, "Hollow-Fiber Membranes", Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol, **1995**.
15. H. I. Mahon, "Permeability separatory apparatus, permeability separatory membrane element, method of making the same and process utilizing the same", US Patent NO 3, 228,876A, **1966**.
16. I. Cabasso, E. Klein, J. K. Smith, "Polysulfone hollow fibers. I. Spinning and properties", Appl. Polym. Sci. 20(9), 2377-2394, **1976**.
17. I. Cabasso, E. Klein, J. K. Smith, "Polysulfone hollow fibers. II. Morphology", Appl. Polym. Sci. 21(1), 165-180, **1977**.
18. J. Yao, K. Wang, M. Ren, J. Z. Liu, H. Wang, "Phase inversion spinning of ultrafine hollow fiber

- membranes through a single orifice spinneret", *J. Membr. Sci.* 421, 8-14, **2012**.
۱۹. ع. موسوی، م. پور افشاری چنار، م. صادقی، ع. احمدیان، "ساخت غشای الیاف توخالی پلی سولفون و اثر حلال و فاصله هوایی بر شکل شناسی آن"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، ۱۹ (۶)، ۴۵۹-۴۶۵، **۱۳۸۵**.
20. R. W. Baker, "Membrane technology", 1th ed. Vol. 3, Wiley Online Library, **2000**.
  21. J. Yin, N. Coutris, Y. Huang, "Experimental investigation of aligned groove formation on the inner surface of polyacrylonitrile hollow fiber membrane" *J. Membr. Sci.* 394, 57-68, **2012**.
  22. N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneent, M. M. Teoh, G. G. Lipscomb, T. SH. Chung, J. Y. Lai, "Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future", *Prog. Polym. Sci.* 37(10), 1401-1424, **2012**.
  23. C. C. Lin, M. C. Yang, "Urea permeation and hydrolysis through hollow fiber dialyzer immobilized with urease: storage and operation properties", *Biomaterials.* 24(11), 1989-1994, **2003**.
  24. W. L. Chou, M. C. Yang, "Effect of take-up speed on physical properties and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers", *J. Membr. Sci.* 250(1), 259-267, **2005**.
  25. C. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, A. F. Ismail, "Recent progresses in polymeric hollow fiber membrane preparation, characterization and applications", *Sep. Purif. Technol.* 111, 43-71, **2013**.
  26. S. Chou, L. Shi, R. Wang, G. Y. Tang, Ch. Qiu, A. G. Fane, "Characteristics and potential applications of a novel forward osmosis hollow fiber membrane", *Desalination.* 261(3), 365-372, **2010**.
  27. S. H. Ye, J. Watanabe, Y. Iwasaki, K. Ishihara, "In situ modification on cellulose acetate hollow fiber membrane modified with phospholipid polymer for biomedical application", *J. Membr. Sci.* 249(1), 133-141, **2005**.
  28. H.-A. Tsai, W.-H. Chen, Ch.-Y. Kuo, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, "Study on the pervaporation performance and long-term stability of aqueous iso-propanol solution through chitosan/polyacrylonitrile hollow fiber membrane", *J. Membr. Sci.* 309(1), 146-155, **2008**.
  29. G. Illing, K. Hellgardt, R. J. Wakeman, A. Jungbauer, "Preparation and characterisation of polyaniline based membranes for gas separation", *J. Membr. Sci.* 184(1), 69-78, **2001**.
  30. H. Hasbullah, S. Kumbharkar, A. F. Ismail, K. Li, "Preparation of polyaniline asymmetric hollow fiber membranes and investigation towards gas separation performance", *J. Membr. Sci.* 366(1), 116-124, **2011**.
  31. N. Diban, S. Haimi, L. Bolhuis-Versteeg, S. Teixeira, S. Miettinen, A. Poot, D. Grijpma, D. Stamatiadis, "Development and characterization of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) hollow fiber membranes for vascular tissue engineering", *J. Membr. Sci.* 438, 29-37, **2013**.
  32. G. Meneghell., D. J. Parker, B. J. Ainsworth, S. P. Perera, J. B. Chaudhuri, M. J. Ellis, A. Paul, "Fabrication and characterization of poly (lactic-co-glycolic acid)/polyvinyl alcohol blended hollow fiber membranes for tissue engineering applications", *J. Membr. Sci.* 344(1), 55-61, **2009**.
  33. Y. Su, "Theoretical studies of hollow fiber spinning", PhD Diss, university of Toledo, **2007**.
  34. J. J. Qin, J. Gu, T. S. Chung, "Effect of wet and dry-jet wet spinning on the shear-induced orientation during the formation of ultrafiltration hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.* 182(1), 57-75, **2001**.
  35. W. L. Chou, D. G. Yu, M. C. Yang, C. H. Jou, "Effect of molecular weight and concentration of PEG additives on morphology and permeation performance of cellulose acetate hollow fibers", *Sep. purif. technol.* 57(2), 209-219, **2007**.
  36. A. F. Ismail, M. I. Mustaffar, R. M. Illias, M. S. Abdullah, "Effect of dope extrusion rate on morphology and performance of hollow fibers membrane for ultrafiltration", *Sep. purif. technol.* 49(1), 10-19, **2006**.
  37. J. Zhou, "Polyacrylonitrile hollow fibre membranes for gas separation", PhD Diss, the University of Leeds, **1996**.
  38. W. C. Madden, "The performance of hollow fiber gas separation membranes in the presence of an aggressive feed stream", PhD Diss, Georgia Institute of Technology, **2005**.
  39. C. C. Chen, W. Qiu, S. J. Miller, W. J. Koros, "Plasticization-resistant hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation based on a thermally crosslinkable polyimide", *J. Membr. Sci.* 382(1), 212-221, **2011**.
  40. M. C. Yang, M. T. Chou, "Effect of post-drawing on the mechanical and mass transfer properties of polyacrylonitrile hollow fiber membranes", *J. Membr. Sci.* 116(2), 279-291, **1996**.
  41. P. S. Puri, "Continuous process for making coated composite hollow fiber membranes", EP Patents NO 0,330,076 B1, **1989**.
  42. I. M. Wienk, F. O. Scholtenhuis, T. H. Van den Boomgaard, C. A. Smolders, "Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from a polymer blend", *J. Membr. Sci.* 106(3), 233-243, **1995**.
  43. P. Van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. Van den Berg, J. Feijen, "Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation", *J. Membr. Sci.* 117(1), 1-31, **1996**.
  44. G. Amoabediny, H. Tabesh, M. Madani, M. Hossein Gholami, A. Kashefi, Kh. Mottaghy, "Applications of Hollow Fiber Membrane Contactors in Advanced Medical Sciences and Pharmaceutics", *Mazand Univ Med Sci.* 22(95), 119-133, **2012**.
  45. J. Marriott, E. Sorensen, "A general approach to modelling membrane modules", *Chem. Eng. Sci.* 58(22), 4975-4990, **2003**.
  46. G. Fimbres-Weihs, D. Wiley, "Review of 3D CFD modeling of flow and mass transfer in narrow spacer-filled channels in membrane modules", *Chem. Eng. Process: Process Intensification*, 49(7), 759-781, **2010**.
  47. R. Crowder, E. Cussler, "Mass transfer in hollow-fiber modules with non-uniform hollow fibers", *J. Membr. Sci.* 134(2), 235-244, **1997**.
  48. J. Lemanski, G. Lipscomb, "Effect of fiber variation on the performance of countercurrent hollow fiber gas separation modules", *J. Membr. Sci.* 167(2), 241-252, **2000**.
  49. J. Lemanski, G. Lipscomb, "Effect of shell-side flows on the performance of hollow-fiber gas separation modules", *J. Membr. Sci.* 195(2), 215-228, **2002**.
  50. P. R. McGinnis, G. J. O'Brien, "Permeation separation element", US Patent NO 3,690,465A, **1972**.
  51. R. Abedini, A. Nezhadmoghadam, "Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms", *Petroleum & Coal*, 52(2), 69-80, **2010**.
  52. H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, "Introduction to membrane science and technology", weinheim: wiley-VCH, 544, **2011**.
  53. B. Girard, L. Fukumoto, S. Sefa Koseoglu,

- "Membrane processing of fruit juices and beverages: a review", *Crit. Rev. Biotechnol.* 20(2), 109-175, **2000**.
54. B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, R. Leysen, "A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production", *Environ. Prog.* 22(1), 46-56, **2003**.
  55. N. Rossignol, L. Vandanjon, P. Jaouen, F. Quemeneur, "Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium: compared performances of cross-flow microfiltration and ultrafiltration", *Aquacultural. Eng.* 20(3), 191-208, **1999**.
  56. L. M. Hailemariam, A. Johnson, A. Roy, K. Olanrewaju, K. Reyntjens, "Membranes for Produced Water Treatment", *En cycl. Membr. Sci. Technol.*, **2013**.
  57. J. M. K. Timmer, "Properties of nanofiltration membranes: model development and industrial application", *Technische Universiteit Eindhoven*, **2001**.
  58. T. Matsuura, "Synthetic membranes and membrane separation processes", *CRC press*, **1993**.
  59. W. Z. Lang, J. P. Shen, Y. T. Wei, Q. Y. Wu, J. Wang, Y. J. Guo, "Precipitation kinetics, morphologies, and properties of poly (vinyl butyral) hollow fiber ultrafiltration membranes with respect to poly vinyl pyrrolidone molecular weight", *Chem. Eng. J.* 225, 25-33, **2013**.
  60. R. van Reis, A. Zydney, "Bioprocess membrane technology", *J. Membr. Sci.* 297 (1), 16-50, **2007**.
  61. E. Drioli, E. F. Macedonio, "Report on Membrane Research, Membrane Production and Membrane Application in China", *Institute on membrane technology, ITM-CNR-Italy*, **2010**.
  62. A. J. Kajekar, B. M. Dodamani, A. M. Isloor, Z. A. Karim, N. B. Cheer, A. F. Ismail, S. J. Shilton, "Preparation and characterization of novel PSf/PVP/PANI-nanofiber nanocomposite hollow fiber ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous dye rejection", *Desalination.* 365, 117-125, **2015**.
  63. M. Frank, G. Bargeman, A. Zwijnenburg, M. Wessling, "Capillary hollow fiber nanofiltration membranes", *Sep. purif. technol.* 22, 499-506, **2001**.
۶۴. ف. رکابدار، "کاربرد فرایند فیلتراسیون غشایی در تصفیه پساب نفتی واحد پالایش نفت"، پژوهش نفت. (۶۳)، ۷۱-۵۷، **۱۳۸۹**.
65. J. Jorda, P. Marechal, L. Rigal, P. Y. Pontalier, "Biopolymer purification by ultrafiltration". *Desalination*, 148(1), 187-191, **2002**.
  66. A. W. Mohammad, C. Y. Ng, Y. P. Lim, G. H. Ng, "Ultrafiltration in food processing industry: review on application, membrane fouling, and fouling control", *Food bioprocess technol.* 5(4), 1143-1156, **2012**.
  67. J. Maubois, G. Mocquot, "Application of membrane ultrafiltration to preparation of various types of cheese", *J. Dairy Sci.* 58(7), 1001-1007, **1975**.
  68. M. Clever, F. Jordt, R. Knauf, N. Rübiger, M. Rübiger, R. Hilker-Scheibel, "Process water production from river water by ultrafiltration and reverse osmosis", *Desalination.* 131(1), 325-336, **2000**.
  69. A. Cassano, L. Donato, E. Drioli, "Ultrafiltration of kiwifruit juice: operating parameters, juice quality and membrane fouling", *J. Food Eng.* 79(2), 613-621, **2007**.
  70. L. M. J. De Carvalho, I. M. De Castro, C. A. B. Da Silva, "A study of retention of sugars in the process of clarification of pineapple juice (*Ananas comosus*, L. Merrill) by micro- and ultra-filtration", *J. Food Eng.* 87(4), 447-454, **2008**.
  71. K. Karakulski, A. Kozłowski, A. Morawski, "Purification of oily wastewater by ultrafiltration", *Sep. Technol.* (4)5, 197-205, **1995**.
  72. Y. K. Ong, F. Y. Li, S. P. Sun, B. W. Zhao, C. Z. Liang, T. S. Chung, "Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies", *Chem. Eng. Sci.* 114, 51-57, **2014**.
  73. J. Han, D. Yang, S. Zhang, L. Wang, X. Jian, "Preparation and performance of SPPEs/PPES hollow fiber composite nanofiltration membrane with high temperature resistance", *Desalination.* 350, 95-101, **2014**.
  74. S. Yu, C. Gao, H. Su, M. Liu, "Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production", *Desalination.* 140(1), 100-97, **2001**.
  75. J. Wang, Z. Yue, J. S. Ince, J. Economy, "Preparation of nanofiltration membranes from polyacrylonitrile ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.* 286(1), 333-341, **2006**.
  76. S. Sun, K. Y. Wang, N. Peng, T. A. Hatton, T. Sh. Chung, "Novel polyamide-imide/cellulose acetate dual-layer hollow fiber membranes for nanofiltration", *J. Membr. Sci.* 363(1), 232-242, **2010**.
  77. W. J. Lau, A. F. Ismail, "Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control-a review", *Desalination.* 245(1), 321-348, **2009**.
  78. A. A. Hussain, A. E. Al-Rawajfeh, "Recent patents of nanofiltration applications in oil processing, desalination, wastewater and food industries", *Recent Pat. Chem. Eng.* 2(1), 51-66, **2009**.
  79. B. Van der Bruggen, J. Schaep, W. Maes, D. Wilms, C. Vandecasteele, "Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters", *Desalination.* 117(1), 139-147, **1998**.
  80. S. Verissimo, K. V. Peinemann, J. Bordado, "New composite hollow fiber membrane for nanofiltration", *Desalination.* 184(1), 1-11, **2005**.
  81. W. Fang, L. Shi, R. Wang, "Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening", *J. Membr. Sci.* 430, 129-139, **2013**.
  82. K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia, "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential", *J. Membr. Sci.* 370(1), 1-22, **2011**.
  83. X. Chen, Y. Zhao, J. Moutinho, J. Shao, A. L. Zydney, Y. He, "Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes", *J. Hazard. Mater.* 284, 58-64, **2015**.
  84. S. Nataraj, K. Hosamani, T. Aminabhavi, "Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures", *Desalination.* 249(1), 12-17, **2009**.
  85. A. Akbari, S. Desclaux, J. C. Rouch, J. C. Remigy, "Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions", *J. Membr. Sci.* 297(1), 243-252, **2007**.
  86. A. L. Ahmad, W. A. Harris, B. S. Ooi, "Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology", *J. Teknol.* 36(1), 31-44, **2012**.
  87. Y. Zheng, S. Yu, S. Shuai, Q. Zhou, Q. Cheng, M. Liu, C. Gao, "Color removal and COD reduction of

- biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane", *Desalination*. 314, 89-95, **2013**.
88. J. H. Huang, Ch. F. Zhou, G. M. Zeng, X. Li, J. Niu, H. J. Huang, L. J. Shi, S. B. He, "Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane", *J. Membr. Sci.* 365(1), 138-144, **2010**.
89. M. Purkait, S. DasGupta, S. De, "Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant", *Sep.Purif.Technol.* 37(1), 81-92, **2004**.
90. S. Mondal, "Methods of dye removal from dye house effluent-an overview", *Environ. Eng. Sci.* 25(3), 383-396, **2008**.
91. S. Chakraborty, M. K. Purkait, S. DasGupta, S. De, J. K. Basu, "Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD", *Sep.purif.Technol.* 31(2), 141-151, **2003**.
92. S. Madaeni, N. Ghaemi, and H. Rajabi, "Advances in polymeric membranes for water treatment", *Mater. Processes Appl.* 1, **2015**.
93. S. K. Maurya, K. Parashuram, P. S. Singh, P. Ray, A. V. R. Reddy, "Preparation of polysulfone-polyamide thin film composite hollow fiber nanofiltration membranes and their performance in the treatment of aqueous dye solutions", *Desalination*. 304, 11-19, **2012**.
۹۴. ع. موسوی، م. پور افشاری چنار، م. صادقی، ک. و خشوردی، "ساخت و بررسی مورفولوژیکی غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون"، دهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۵۵-۵۷، **۱۳۸۴**.
95. M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, "Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies", *Desalination*. 138(1), 75-82, **2001**.
96. I. Koyuncu, "Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity", *Desalination*. 143(3), 243-253, **2002**.
۹۷. م. غلامی، س. ناصری، ر. میرزایی، ق. شمس خرم آبادی، "توسعه فناوری غشاهای صاف سازی جهت حذف رنگزای راکتیو از فاضلاب صنایع نساجی"، فصلنامه علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی لرستان، (۲) ۱۱، **۱۳۸۸**.
98. C. Fersi, M. Dhabbi, "Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse", *Desalination*, (1)222, 263-271, **2008**.
99. Y. He, G. Li, H. Wanga, J. Zhao, H. Su, Q. Huang, "Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process", *J. Membr. Sci.* 321(2), 183-189, **2008**.
100. I. Koyuncu, D. Topacik, "Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures", *Sep.Purif. Technol.* 33(3), 283-294, **2003**.
۱۰۱. ت. عاقبتی، م. نوری، م. عباسی، "حذف رنگزا از پساب صنایع نساجی با استفاده از غشای الیاف توخالی پلی آکریلونیتریل"، نشریه علوم و فناوری رنگ، ۱۵۵۰-۱۱-۲۰۱۴-۱۱-۱۱-۱۳۹۴. JCST-
102. A. Akbari, J. Remigy, P. Aptel, "Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane. *Chem. Eng. Process: Process Intensification*, 41(7), 601-609, **2002**.
103. J. J. Qin, M. H. Oo, K. A. Kekre, "Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility", *Sep.Purif. Technol.* 56(2), 199-203, **2007**.
104. X. Wei, X. Kong, Ch. Sun, J. Chen, "Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration". *Chem. Eng. J.* 223, 172-182, **2013**.
105. A. Akbari, J. C. Remigy, P. Aptel, "Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane", *Desalination*. 149(1), 107-101, **2002**.
106. Y. Zheng, G. Yao, Q. Cheng, S. Yu, M. Liu, C. Gao, "Positively charged thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of cationic dyes through submerged filtration", *Desalination*. 328, 42-50, **2013**.