



## غشاهای سرامیکی و کاربرد آن در تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگزا

فاطمه اوشنی<sup>۱</sup>، علی الهوردی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری، آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

۲- استاد، الف) آزمایشگاه تحقیقاتی صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی (ب) مرکز تحقیقات سیمان، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۴/۱۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۰۷/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۰۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۷/۰۹/۰۷

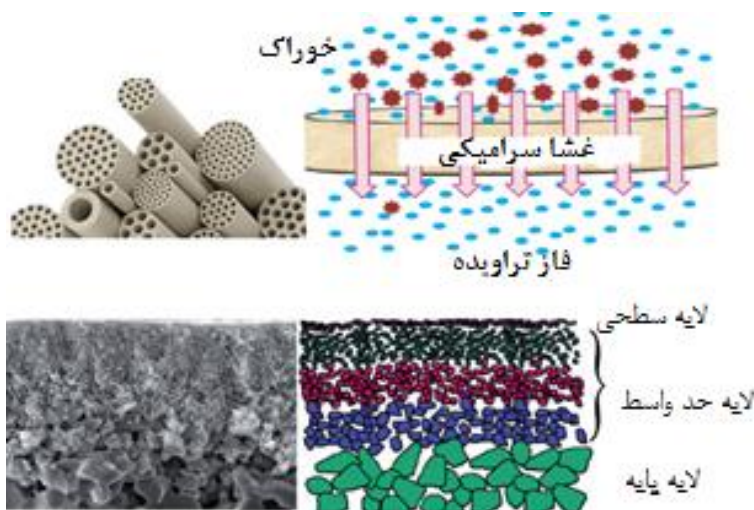
### چکیده

مواد رنگزا در تعدادی صنایع نظیر چاپ، نساجی، کاغذ، چرم و پلاستیک استفاده می‌گردند. مقدار زیادی از مواد رنگزا از صنایع به‌صورت پساب خارج می‌گردد. سمی بودن پساب مواد رنگزا زندگی انسان‌ها و موجودات زنده را تهدید می‌نماید. به‌طور کلی، پساب مواد رنگزا توسط روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی تصفیه می‌گردد. تصفیه فیزیکی به جداسازی غشایی، لخته‌کردن/انعقاد و جذب سطحی تقسیم می‌گردد. در طی فرآیند رنگرزی از مقادیر متناهی آب و مواد شیمیایی نظیر نمک‌های معدنی ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) استفاده می‌شود، که منجر به تولید مقدار زیادی پساب رنگی حاوی مقدار بالایی مواد آلی سمی و ترکیبات معدنی می‌شود. بنابراین، بازیابی مواد رنگزا و نمک از اهمیت زیادی برخوردار است. فرآیندهای غشایی می‌تواند مواد رنگزا و ترکیبات معدنی را با بازده بالا جداسازی نموده و آن‌ها را به فرآیند رنگرزی بازگرداند، در حالی که در روش‌های دیگر، در پساب صنعتی ترکیبات شیمیایی به قدر کفایت مورد بازیابی قرار نمی‌گیرند. اگرچه، هر دو نوع غشا سرامیکی و پلیمری برای این منظور قابل استفاده می‌باشند، اما کاربرد غشاهای سرامیکی به دلایلی همچون مقاومت حرارتی و شیمیایی، استحکام مکانیکی، زمان عمر طولانی از جذابیت‌های بیشتری برخوردار است. برای حذف مواد رنگزا از غشا مرکب نانوفیلتراسیون (NF) که از چندین لایه هم‌جنس و یا غیرهم‌جنس تشکیل شده است، استفاده می‌گردد. غشا سرامیکی معمولاً دارای پایه ماکروحفره، یک یا دو لایه حدواسط مزوحفره و لایه سطحی میکروحفره می‌باشد. پایه غشا با عملیات شکل‌دهی پودر و سپس استحکام‌یابی توسط پخت شکل می‌گیرد. روش‌هایی نظیر اکستروژن، ریخته‌گری نواری، ریخته‌گری دوغایی و پرس برای ساخت پایه غشا سرامیکی وجود دارد. فرآیند سل-ژل روش مناسب برای تهیه لایه سطحی و حدواسط می‌باشد. برای جداسازی نمک از محلول مواد رنگزا به کمک NF نیاز به دفع بالای مواد رنگزا و دفع کم نمک از غشا می‌باشد. هدف از این مقاله، مروری بر روش‌های ساخت غشاهای سرامیکی و کاربرد آن‌ها در تصفیه پساب حاوی مواد رنگزا است.

### واژه‌های کلیدی

مواد رنگزای آلی، پساب، فرآیندهای غشایی، غشا سرامیکی.

### چکیده تصویری





## Ceramic Membranes and Their Application in Treatment of Dye Containing Wastewaters

Fatemeh Oshani<sup>1</sup>, Ali Allahverdi\*<sup>2</sup>

1- Research Laboratory of Inorganic Chemical Process Technologies, School of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, P. O. Box: 16765-163, Tehran, Iran.

2- a) Research Laboratory of Inorganic Chemical Process Technologies, School of Chemical Engineering, b) Cement Research Center, Iran university of Science and Technology, P. O. Box: 16765-163, Tehran, Iran.

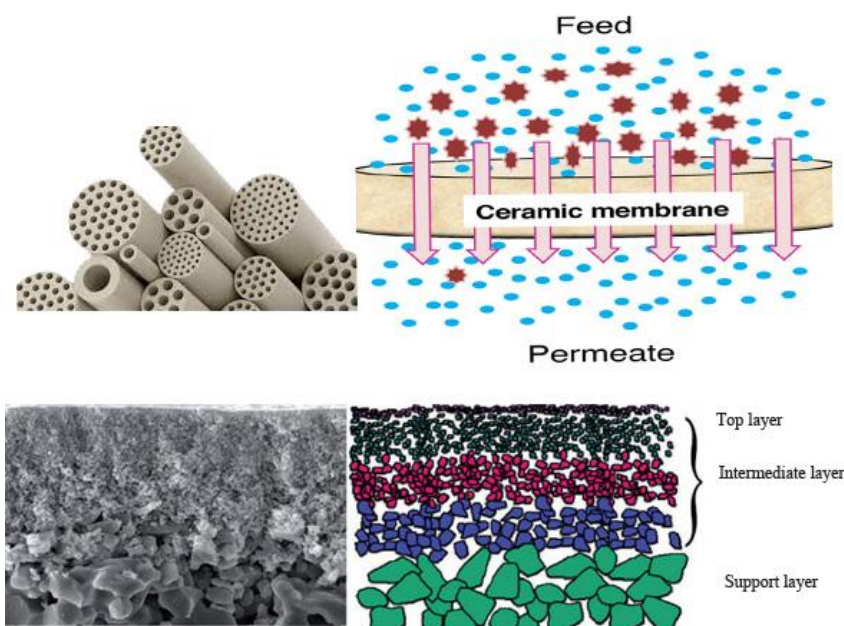
### Abstract

Dyes are used in a number of industries such as printing, textile, paper, leather, and plastic manufacturing. Large amounts of dyes are discharged from industries as wastewater. The toxicity of dye effluents threatens human beings and other living organisms. In general, dye containing wastewaters are treated by a number of different physical, chemical, and biological methods. Physical treatments are classified into membrane separation, conventional coagulation/flocculation and adsorption. In various industries, water and chemicals including inorganic salts ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) are used in dyeing process that generate large volumes of strongly colored wastewaters with high load of toxic organic and inorganic compounds. Therefore, the recovery of dye and salt from industrial wastewater has a great significance. Membrane processes can separate and recycle both dyes and inorganic salts with considerably high efficiencies, while in other techniques; primary resources are not sufficiently recycled from industrial wastewater. Ceramic membranes are comparable to polymer membranes based on their characteristics such as easy control of the pore size, higher durability, thermal and chemical resistance, mechanical strength, extended lifetime. Nanofiltration (NF) is applied to remove dyes that are usually in the form of composites and composed of one or more several layers with different ceramic materials. Ceramic membranes generally have a macroporous support, one or two mesoporous intermediate layers and a microporous top layer. Ceramic supports are formed by shaping a powder and then consolidating by sintering. There exist a number of methods for fabrication of ceramic supports such as extrusion, tape casting, slip casting and press. The sol-gel process is the most appropriate methods for the preparation of intermediate and top layer. The process of separating salt from dye solution by NF needs a high dye rejection and a low salt rejection. The purpose of this paper is to review the fabrication techniques of ceramic membranes and their applications in treatment of dye-containing wastewaters.

### Keywords

Organic dye, Wastewater, Membrane process, Ceramic membrane.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

می‌شود. پساب کارخانجات نساجی به دلیل فرآیندهای پیچیده مختلف شامل مخلوطی از مواد شیمیایی می‌باشند. در جدول ۱ مشخصه پساب بعضی از واحدها در صنایع نساجی را نشان می‌دهد. به طور کلی پساب کارخانجات نساجی دارای تقاضای اکسیژن زیستی<sup>۱۸</sup> (BOD)، تقاضا اکسیژن شیمیایی<sup>۱۹</sup> (COD)، کل جامد حل‌شده<sup>۲۰</sup> (TDS) و غلظت ماده رنگزا زیادی می‌باشد. مواد شیمیایی زیادی نظیر قلیا، اسید، ترکیبات سفیدکننده، آنزیم، نشاسته، ماده رنگزا، رزین‌ها، حلال‌ها و واکس‌ها در مراحل مختلف فرآیند نساجی استفاده می‌شود و مقداری از آن به صورت پساب خارج می‌گردد [۵].

## ۲- روش‌های حذف مواد رنگزا

روش‌های مختلف جداسازی برای حذف مواد رنگزا از محلول استفاده می‌شود، که می‌تواند به طبقه‌های کلی فیزیکی، شیمیایی، زیستی و هیبریدی تقسیم شوند. روش‌های حذف فیزیکی نظیر جذب سطحی<sup>۲۱</sup> [۷، ۸]، صاف کردن<sup>۲۲</sup> [۹]، انعقاد<sup>۲۳</sup> و لخته‌سازی<sup>۲۴</sup> [۱۰] و شیمیایی نظیر شامل اکسایش [۴]، اکسایش پیشرفته (فوتوکاتالستی، فنتون و غیره) [۱۱] می‌باشد. باروش‌های تصفیه فیزیکی همانند انعقاد و یا جذب سطحی، امکان به تخریب مواد رنگزای آلی وجود نداشته و فقط می‌توان این ترکیبات را از یک فاز به فاز دیگر منتقل نمود [۱۲]. جدول ۲، خلاصه‌ای از انواع روش‌های حذف مواد رنگزا، مزایا و معایب هر روش نشان می‌دهد. صاف کردن غشایی برای جداسازی ذرات مستقل یونی از محلول و برای حذف مواد رنگزا در تصفیه پساب استفاده می‌شود. بطور کلی یک غشا مانعی است که دو فاز را جدا نموده و انتقال انواع اجزا شیمیایی را به نحوه خاصی کنترل می‌کند. به عبارت دیگر غشا نسبت به یکی از اعضای انتخاب‌گر و گزینش‌پذیر است. در این صورت انتقال آن جز از یک فاز به فاز دیگر توسط غشا انجام خواهد شد. به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن جز و دیگری تهی از آن جز می‌گردد [۹]. در صنایع مختلف نظیر نساجی از نمک‌های معدنی نظیر کلرید سدیم (NaCl) و سولفات سدیم (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و مواد فعال سطحی کاتیونی و آنیونی به همراه مواد رنگزا استفاده می‌گردد.

پساب حاوی مواد رنگزا یکی از مهم‌ترین منابع آلاینده آب است. مواد رنگزا در صنایع نساجی، کاغذ، چاپ، فرش، پلاستیک، غذا و مواد آرایشی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در طی فرآیند رنگرزی ۲۸۰۰۰۰ تن در سال مواد رنگزا به صورت آلاینده وارد محیط‌زیست می‌شود [۱]. مولکول‌های مواد رنگزا شامل ترکیبات کروموفور<sup>۱</sup> و آکسوکروم<sup>۲</sup> است که کروموفورها مسئول تولید رنگ بوده و آکسوکروم تمایل مواد رنگزا به سمت الیاف را افزایش می‌دهد. مواد رنگزا از نظر ساختار شیمیایی (بر اساس گروه کروموفور) به آزو، آنتراکینون، ایندیگو، تایازین و غیره، همچنین بر اساس کاربرد و نوع الیاف مورد استفاده به اسیدی<sup>۳</sup>، مستقیم<sup>۴</sup>، بازی<sup>۵</sup>، پراکنده<sup>۶</sup>، گوگردی<sup>۷</sup>، خمی<sup>۸</sup>، کرومی (دندانهای<sup>۹</sup>)، واکنشی<sup>۱۰</sup> طبقه‌بندی می‌شوند [۲]. مواد رنگزا سمی هستند و سبب آلرژی‌های پوستی، تحریک و سوزش پوستی و حتی سرطان می‌شوند. این مواد همچنین سبب افزایش ضربان قلب، شوک، استفراغ و یرقان می‌شوند. مواد رنگزای آنیونی قابل حل در آب بوده و شامل مواد رنگزای اسیدی، آزو، مستقیم و واکنشی می‌شوند. حذف مواد رنگزای آنیونی یک چالش بزرگ است که رنگ‌های روشن و خواص اسیدی در آب ایجاد می‌نماید. مواد رنگزای آزو بزرگ‌ترین نوع مواد رنگزای راکتیو در صنایع نساجی بوده و بعد از آن آنتراکینون و فتالوسیانین در این جایگاه قرار می‌گیرند. در مواد رنگزای آزو با تخریب پیوند دوگانه نیتروژن، آمین‌های آروماتیک بی‌رنگ تشکیل می‌گردند که می‌توانند سمی و سرطان‌زا باشند [۳، ۴].

پساب خروجی صنایع نساجی به دو دسته تر و خشک تقسیم می‌شود. پساب خشک، پساب جامد است که به دلیل پس‌زنی الیاف تولید می‌شود و پساب تر از واحدهای مختلف نظیر تغییر ابعاد<sup>۱۱</sup>، تثبیت ابعاد<sup>۱۲</sup>، سفیدگری<sup>۱۳</sup>، رنگرزی<sup>۱۴</sup>، مرسریزاسیون<sup>۱۵</sup>، چاپ<sup>۱۶</sup> و تکمیلی<sup>۱۷</sup> حاصل

1 Chromophores

2 Auxochromes

3 Acid dyes

4 Direct dyes

5 Basic dyes

6 Disperse dyes

7 Sulphur dyes

8 Vat dyes

9 Mordant dyes

10 Reactive dyes

11 Desizing

12 Sizing

13 Bleaching

14 Dyeing

15 Mercerisation

جدول ۱- ارزیابی پساب هر واحد در صنایع نساجی [۶].

ارزیابی پساب هر واحد	مواد مورد استفاده در هر واحد	برخی از مراحل موجود در صنایع نساجی
pH و TDS بالا	NaOCl, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> و مواد آلی	سفیدگری
pH بالا، COD کم، مقدار جامد حل‌شده بالا	NaOH	مرسریزاسیون
سمیت بالا، BOD بالا، pH بالا	ماده رنگزا، فلزات، سولفید، نمک و فرمالدهید	رنگرزی و چاپ
قلیابیت کم، BOD کم، سمیت کم	رزین‌ها، نرم‌کننده‌ها، واکس‌ها و حلال‌ها	تکمیلی

16 Printing

17 Finishing

18 Bio oxygen demand

19 Chemical oxygen demand

20 Total dissolved solid

21 Adsorption

22 Filtration

23 Coagulation

24 Flocculation

جدول ۲- انواع روش‌های حذف مواد رنگزا.

روش جداسازی	مزایا	معایب
<b>فیزیکوشیمیایی</b>		
جذب سطحی فیلتراسیون غشایی انعقاد	جذب سطحی بالا برای همه مواد رنگزا قابلیت جداسازی مواد از هم و برگرداندن برای استفاده مجدد ساده و ارزان قیمت بودن	هزینه بالا جاذب‌ها، نیاز به دفع مواد جذب شده روی جاذب و مساحت سطح کم برای تعدادی جاذب گرفتگی غشا تولید لجن
<b>شیمیایی</b>		
عوامل فنتون اوزوناسیون کاتالیزور نوری	فرآیند مؤثر و ارزان بدون تولید لجن تخریب در درجه حرارت و فشار ملایم	تولید لجن و مشکلات دفع لجن نیمه عمر کوتاه (حدود ۲۰ min) و هزینه عملیاتی بالا تخریب ناکامل ماده رنگزا و رسیدن به محصولات جانبی سمی
<b>بیولوژیکی</b>		
تخریب هوازی	مناسب در حذف مواد رنگزا آزو و هزینه عملیاتی پایین	فرآیند بسیار آهسته در ایجاد محیط مناسب برای رشد میکروارگانیسم

در مقایسه با پلیمرها و غشاهای آلی، نوع سرامیکی دارای مزایایی بوده که عبارتند از:

۱- آن‌ها دارای پایداری فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و شیمیایی بالایی هستند و می‌توانند دماهای بالا، pH بین ۰-۱۴ و فشار عملیاتی بالا تا ۱۰ bar را تحمل کنند. این سبب می‌شود که غشاهای سرامیکی برای کاربردهای بسیاری مناسب باشند که غشاهای پلیمری استفاده نمی‌شوند.

۲- غشاهای سرامیکی برای مواد شیمیایی نظیر سود، کلر، هیدروژن پراکسید، ازن و اسیدهای معدنی قوی در دمای بالا مناسب است.

۳- دارای مشخصه جداسازی خوبی هستند و عمر طولانی دارند.

۴- می‌توان از آن‌ها برای شارژاوا<sup>۱</sup> بالا استفاده نمود [۱۶، ۱۵].

فناوری جداسازی غشایی حوزه‌ای است که شامل تعدادی فرآیند است. این فرآیندها بر طبق نیروی به‌کاررفته، فاز خوراک، فاز تراوش و اندازه حفره تقسیم‌بندی می‌شوند. شکل ۱ مهم‌ترین فرآیند جداسازی غشایی که نیروی محرکه آن فشار است را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱ هر کدام از این فرآیندها مناسب برای حذف ماده حل‌شونده بر اساس اندازه جز می‌باشند. فرآیند میکروفیلتراسیون<sup>۲</sup> توانایی حذف ذراتی در مقیاس میکرومتر نظیر باکتری، کلوئیدها و ذرات معلق دارد. سیال با آلاینده‌ها از میان غشا با اندازه حفرات  $10-0.5 \mu m$  عبور می‌کند. نیروی محرکه این فرآیند اختلاف فشار بین دو طرف غشا است که بین ۲۰۰-۵۰ kPa تغییر می‌کند. فرآیند اولترافیلتراسیون<sup>۳</sup> یک فرآیند جداسازی بر پایه اصول دفع اندازه<sup>۴</sup> و اندازه حفره UF در حدود ۱-۵۰۰ nm است. توانایی دفع ماده حل‌شدنی با وزن مولکولی از ۱۰۰۰۰۰-۲۰۰۰۰ Da دارد. فشار عملیاتی در حدود ۷۰۰-۱۰۰ kPa است.

جذب سطحی مواد رنگزای آلی روی سطح الیاف بستگی به طبیعت مولکول‌های مواد رنگزا (برای مواد رنگزای راکتیو ۹۰-۵۰٪، مواد رنگزای مستقیم ۹۵-۷۰٪ و مواد رنگزای دیسپرس ۱۰۰-۹۰٪)، طبیعت الیاف و متغیرهای عملیاتی دارد. نمک‌های معدنی با ترکیبات آلی واکنش داده و منجر به تشکیل ذرات کلوئیدی و جامدات معلق می‌گردد. یکی از معایب روش‌های معمول حذف مواد رنگزا این است که منبع اولیه در پساب حاوی مواد رنگزا به صورت کامل به فرآیند رنگزایی بر نمی‌گردد. اما در روش‌های غشایی نمک‌های معدنی و مواد شیمیایی از مواد رنگزا جداسازی شده و دوباره به فرآیند رنگزایی بر می‌گردد [۱۳]. جدول ۳ مقادیرهای استاندارد، برای استفاده مجدد از آب در صنایع نساجی را نشان می‌دهد [۱۴].

### ۳- فرآیندهای غشایی

غشاهای پلیمری کاربردهای متعددی در صنعت دارند، اما غشاهای سرامیکی پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالایی در مقایسه با غشاهای پلیمری دارند. از آنجایی که پساب‌های حاوی مواد رنگزا در محیط اسیدی یا بازی قرار دارند، غشاهای سرامیکی می‌تواند گزینه مناسبی برای حذف آن‌ها باشد.

جدول ۳- مقادیرهای استاندارد برای استفاده مجدد آب در صنایع نساجی [۱۴].

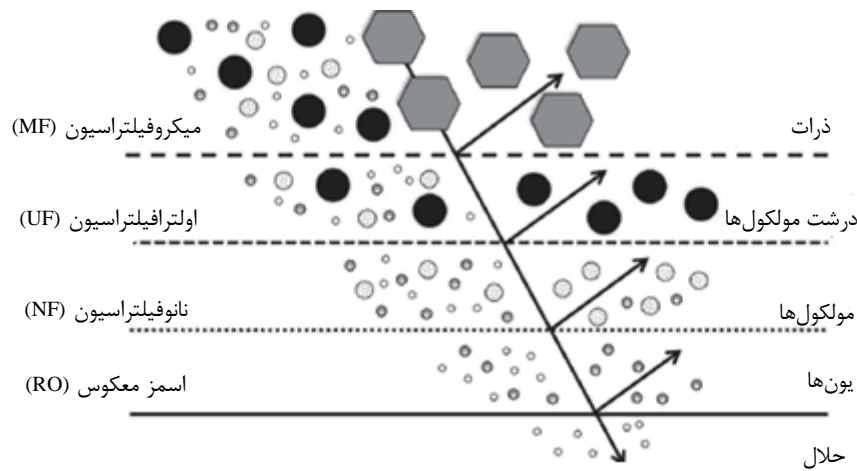
مقدار	موارد مورد ارزیابی
۶۰-۸۰	COD (mg/l)
۱۰۰۰	هدایت ( $\mu s/cm$ )
۶-۸	pH
۱	کدورت (NTU)
بدون رنگ	رنگ (Pt-Co)
۵	جامدات معلق (mg/l)
۲۵-۵۰	سختی کل (mg/l)

<sup>1</sup> Permeate flux

<sup>2</sup> Microfiltration (MF)

<sup>3</sup> Ultrafiltration (UF)

<sup>4</sup> Size exclusion



شکل ۱- شمایی از جداسازی غشایی با نیرو محرکه فشاری [۱۸].

مکانیکی کافی، غشاهای متقارن مجرد معمولاً ضخامت قابل ملاحظه‌ای دارند. از عیب‌های این غشاهای ضخیم، نیاز به فلاکس بالا است که بایستی برای فلاکس بالا لایه جداسازی نازک باشد. این مشکل با ساختار غیرمتقارن مرکب<sup>۴</sup> حل می‌شود. معمولاً در این غشاهای نازک با حفرات بزرگ (مقاومت جریان کم) و همچنین مقاومت مکانیکی کافی و لایه نازک سطحی برای جداسازی با اندازه حفرات کوچک‌تر استفاده می‌شود. نمایی از غشاهای سرامیکی غیرمتقارن چندلایه در شکل ۲ نشان داده شده است. علت اصلی ساخت غشاهای سرامیکی به صورت نامتقارن مرکب حداقل نمودن مقاومت هیدرولیکی کلی جریان تراوشی از میان ساختار غشا است. برای این منظور لایه جداسازی بدون نقص با حفرات کوچک به صورت لایه نازکی روی پایه قرار می‌گیرد. در بیشتر فرآیندهای سنتز این ممکن نیست تا لایه جداسازی نازک به طور مستقیم روی پایه با حفره‌های بزرگ قرار گیرد، زیرا مواد از لایه جداسازی به حفرات پایه نفوذ می‌کند و حفرات پهن پوشش داده، که سبب افزایش مقاومت جریان می‌شود. راه حل کاربردی برای این مشکل، اضافه کردن یک یا چند لایه واسطه با کاهش تدریجی ضخامت لایه و اندازه حفره بین پایه و لایه سطحی است. تفاوت بیشتر بین اندازه حفره پایه و لایه سطحی تعداد بیشتر لایه‌های حدواسط را نیاز دارد. گاهی اوقات لایه سطحی و یا لایه پایه در یک مرحله تولید نمی‌شود و نیاز به دو یا چند مرحله دارد که به آن سیستم دو لایه یا چند لایه گویند [۱۹]. تخلخل ترکیبات غشا از ۲۰-۶۰٪ گزارش شده است و معمولاً، مقدار ۳۰-۴۰٪ استفاده می‌گردد [۱۸].

#### ۵- ماژول‌های متداول غشای سرامیکی

غشاهای سرامیکی در مقیاس آزمایشگاهی به صورت صفحه کوچک مناسب برای عملیات صاف کردن می‌باشند.

یکی از مشخصه‌های غشای UF، برش مولکولی<sup>۱</sup> (MWCO) است که توانایی غشا در دفع را نشان می‌دهد که مساوی یا بزرگ‌تر از ۹۰٪ است [۱۷].

تعدادی از ویژگی‌های نانوفیلتراسیون<sup>۲</sup> شامل موارد زیر می‌باشد:

قطر حفره کمتر از ۲nm

عبور ۵۰٪ یون‌های یک‌ظرفیتی

دفع ۹۵-۹۰٪ یون دوظرفیتی بیشتر از یک‌ظرفیتی

MWCO برای گونه خنثی در محدوده ۱۰۰۰-۲۰۰ Da

در NF مانند دیگر فرآیندهای غشایی مواد بر روی سطح غشا یا داخل ساختار متخلخل جذب و تجمع می‌یابند که سبب کاهش جریان تراوایی می‌شود. برای افزایش جریان تراوایی نیاز به افزایش فشار عبوری دارد تا جریان مطلوب را حفظ نماید، که منجر به افزایش مصرف انرژی، هزینه‌های عملیاتی و تعداد بیشتر مراحل تمیز کردن می‌شود. غشاهای NF معمولاً دارای بار مثبت یا منفی هستند. در بیشتر موارد، غشاهای NF در شرایط قلبایی یا خنثی بارشان منفی و در شرایط اسیدی بارشان مثبت می‌باشد [۱۷، ۱۸].

#### ۴- ساختار غشا سرامیکی

غشا می‌تواند به عنوان یک مانع نیمه‌تراوا بین دو فاز قرار گیرد که از تماس جلوگیری نماید. دو نوع کلی، غشاهای متخلخل و متراکم می‌باشند. غشاهای متراکم از لایه جامد فلز یا اکسیدهای هادی و غیره ساخته می‌شوند. غشاهای متخلخل شامل یک دیواره متخلخل با لایه‌های بالایی متخلخل (اکسید فلزی) می‌باشند. ساده‌ترین شکل به صورت یک غشا منفرد است که دیواره ساختار یکنواخت دارد و غشاء مستقل<sup>۳</sup> نامیده می‌شود. غشاهای متراکم فلزی یا لوله‌های اکسیدی و الیاف توخالی متخلخل مثال‌هایی از این دسته غشاهای هستند. برای به دست آوردن قدرت

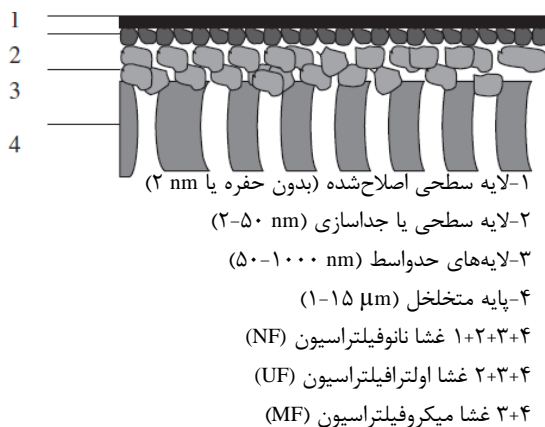
<sup>4</sup> Composite

<sup>1</sup> Molecular weight cutoff

<sup>2</sup> Nanofiltration (NF)

<sup>3</sup> Stand-alone

مقاله



شکل ۲- شمایی از ساختار غشای سرامیکی غیرمتقارن [۱۹].

خوراک در همه حجم خالی پر می‌شود و از میان مسیر تراویده مرکزی به‌عنوان فاز تراویده<sup>۹</sup> یا دفع‌شده<sup>۱۰</sup> خارج می‌شود. دو مزیت مهم ماژول صفحه و قاب آسان بودن تمیز کردن و جایگزینی غشاهای عیب‌دار و به‌کاربردن خوراک‌های گرانرو می‌باشد. سطح ویژه پایین از مهم‌ترین معایب مدول صفحه و قاب است. سطح ویژه ماژول صفحه و قاب می‌تواند با اجزا مونولیتی چند لایه آلومینا یا با دسته‌کردن صفحات غشا با هم افزایش یابد. یک روش دیگر برای افزایش چگالی فشرده‌شدن سنتر الیاف توخالی باریک است، که در حدود چند میلی‌متر قطر دارند. اگرچه قطر هر الیاف توخالی کم است، اما دسته‌ای از این الیاف در ظرفی تحت فشار چندین متر مربع مساحت کل غشا را ایجاد می‌نماید (شکل ۵). معمولاً ماژول‌های لوله‌ای شامل چندین لوله مجزا با قطر داخلی بین ۰/۳-۲/۵ cm و ضخامت دیواره جز در حدود ۲ mm است. لوله‌ها مانند ماژول الیاف توخالی در داخل یک ظرف پلاستیکی یا استیلی جمع‌شده تا کارت ریج شکل گیرد (شکل ۶). استحکام مکانیکی بالا و آسانی تمیز کردن و جایگزینی لوله‌های مجزا از فواید مدول لوله‌ای و کاهش سطح ویژه، افزایش قیمت کل نهایی از معایب آن می‌باشد.

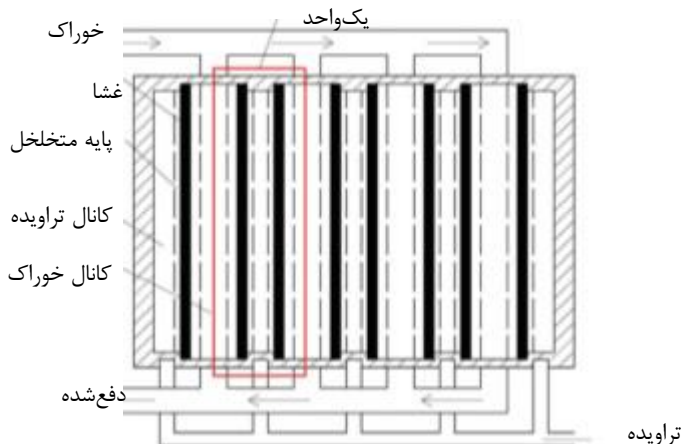
در غشاهای صنعتی نیاز به ۱۰۰ تا چند هزار متر مربع از سطح غشا می‌باشد. سطح ویژه غشا<sup>۱</sup> به صورت سطح غشا در دسترس به ازای واحد حجم ماژول تعریف می‌گردد، که برای کاربردهای عملی و صنعتی بایستی در نظر گرفته شود. غشاهای تجاری به‌شکل صفحه‌ای یا لوله‌ای می‌شوند. غشاهای صفحه‌ای به‌شکل صفحه و قاب<sup>۲</sup> و پیچشی<sup>۳</sup> و غشاهای لوله‌ای به‌صورت لوله‌ای و الیاف توخالی<sup>۴</sup> مونتاژ می‌گردند. غشا صفحه و قاب و پیچشی در حالت جریان متقابل<sup>۵</sup> و لوله‌ای و الیاف توخالی در حالت جریان ته‌بسته<sup>۶</sup> یا نیمه‌بسته<sup>۷</sup> استفاده می‌شوند. غشاهای سرامیکی نمی‌توانند خم شوند، پس بیشتر به شکل صفحه و قاب، لوله‌ای (لانه‌زنبوری<sup>۸</sup> هم نامیده می‌شود) و الیاف توخالی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ماژول صفحه و قاب شامل چندین واحد از صفحه تخت که به صورت ساندویچ چند لایه فشرده می‌شود. هر واحد شامل یک صفحه پایه، یک صفحه غشا مسطح و فاصله‌انداز سمت تراوه می‌گردد (شکل ۳). شکل ۴ یک غشا لوله‌ای صنعتی ساخته‌شده از آلومینا را نشان می‌دهد.

- 1 Membrane packing density
- 2 Plate and frame
- 3 Spiral Wound
- 4 Hollow fiber
- 5 Cross flow
- 6 Dead-end
- 7 Semi dead
- 8 Honey comb

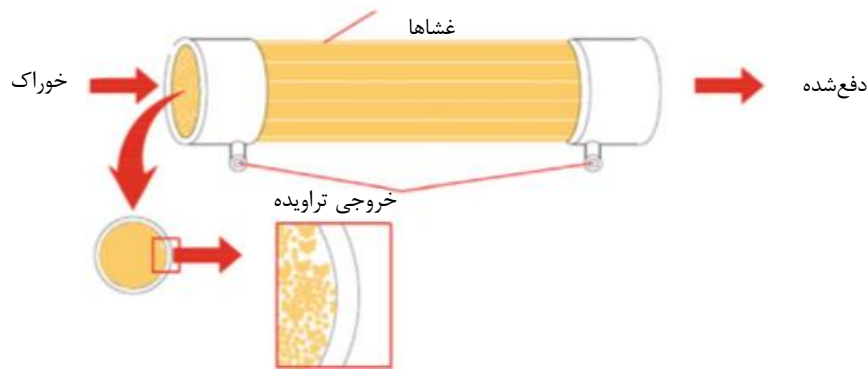
<sup>9</sup> Permeate  
<sup>10</sup> Retentate (Rejected)



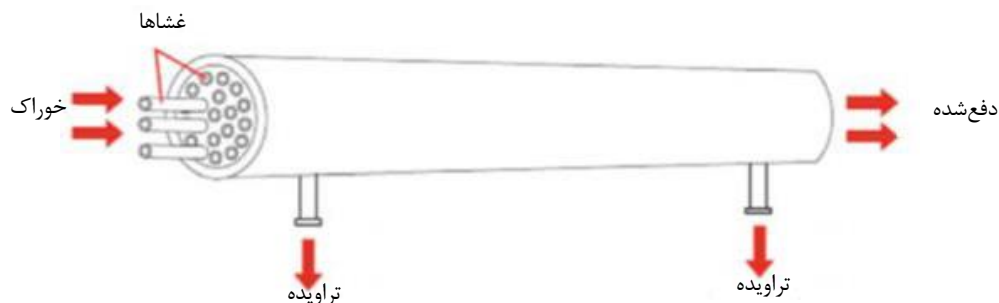
شکل ۴- یک دسته غشا آلومینا لوله‌ای بعد از مرحله پخت [۲۰].



شکل ۳- ماژول صفحه و قاب [۱۷].



شکل ۵- ماژول الیاف توخالی [۱۷].



شکل ۶- ماژول لوله‌ای چند کاناله [۱۷].

بالایی UF یا NF با استفاده از فرآیندهای شکل می‌گیرد [۱۹].

#### ۶-۱- روش‌های شکل‌دهی پایه

پایه سرامیک توسط شکل‌دهی پودر و سپس استحکام‌یابی<sup>۳</sup> بدنه توسط تفجوشی<sup>۴</sup> انجام می‌شود. فرآیند ساخت شامل ۴ مرحله، انتخاب ماده معدنی، آماده‌سازی خمیر، شکل‌دهی و تفجوشی می‌باشد. انتخاب فرآیند شکل‌دهی بر طبق هندسه موردنیاز برای محصول پایانی است. مثلاً اکستروژن برای تهیه بدنه با شکل‌های لوله‌ای و ریخته‌گری نواری برای پایه‌های مسطح استفاده می‌شود. مواد افزودنی موقت، معمولاً چسب<sup>۵</sup> آلی نیاز است که در طی عملیات حرارت‌دهی حذف می‌گردد. انتخاب نسبت مقدار آلی به مقدار معدنی یک عامل مهمی است که میزان آن با روش شکل‌دهی تغییر می‌یابد. در عمل، فرمول‌بندی یک ماده بسته به روش شکل‌دهی است و می‌تواند بعد از چندین آزمایش تعیین گردد. در ادامه به اختصار چند نوع روش برای شکل‌دهی پایه معرفی می‌شود [۱۷].

#### ۶-۱-۱- روش ریخته‌گری دوغابی<sup>۶</sup>

ساده‌ترین روش برای تهیه غشا است. این روش نیاز به زمان طولانی دارد. کنترل ضخامت دیواره در طی ریخته‌گری مشکل می‌باشد و دیواره‌های تولیدشده معمولاً ضخیم هستند.

حجم ماندگی<sup>۱</sup> به صورت حجم سیال نگه‌داشته‌شده داخل صافی در طی فرآیند صاف کردن تعریف می‌شود. حجم ماندگی بالا داخلی در هر لوله با پمپ‌نمودن شدید سیال منجر به ایجاد جریان مغشوش می‌شود که در خوراک‌هایی با محتوای جامد زیاد استفاده می‌گردد. تعدادی از شرکت‌ها غشاهای سرامیکی را به صورت چند کاناله<sup>۲</sup> یا لانه زنبوری می‌سازند [۲۰]. در جدول ۴ مزایا و معایب ماژول‌های لوله‌ای و صفحه و قاب به طور خلاصه آورده شده است

#### ۶- روش‌های تهیه غشا سرامیکی

کیفیت پایه در قسمت پایینی لایه جداسازی برای غشا به تنهایی بسیار مهم و اصلی است. عیب‌ها و بی‌نظمی‌ها در پایه سبب ایجاد نقص‌هایی در لایه به‌کاررفته روی آن می‌شود. غشای معدنی به صورت یک غشا غیرمتقارن است که از پایه ماکروحفره‌ای تشکیل شده که روی آن لایه‌هایی قرار می‌گیرد. پایه مقاومت مکانیکی را فراهم می‌کند. لایه‌های روی پایه میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون (UF) یا نانوفیلتراسیون (NF) بسته به قطر حفرات هستند. معمولاً ضخامت پایه در حدود ۱-۲ mm، ضخامت لایه MF در حدود ۳۰-۱۰۰ μm، غشا UF در حدود چند میکرون ضخامت و غشا NF کمتر از ۱ μm ضخامت دارد. در شکل ۷ مراحل آماده‌سازی غشاء سرامیکی آورده شده است. پایه و لایه MF توسط روش‌های آماده‌سازی معمول (ریخته‌گری دوغابی و غیره) تهیه، اما لایه

<sup>3</sup> Consolidation

<sup>4</sup> Sintering

<sup>5</sup> Binder

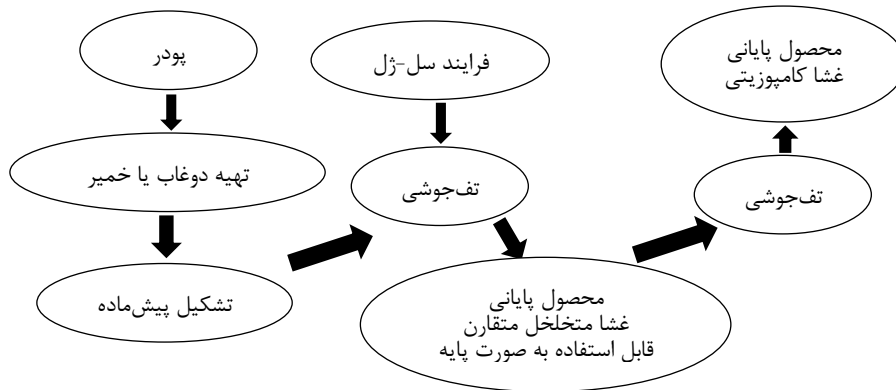
<sup>6</sup> Slip casting

<sup>1</sup> Hold-up volume

<sup>2</sup> Multi Channel

جدول ۴- مزایا و معایب مازول‌های صفحه‌وقاب و لوله‌ای [۲۰].

لوله‌ای	صفحه و قاب	الیاف توخالی	موارد مورد بررسی
کم	زیاد	کم	قیمت/مساحت
متوسط	کم	متوسط	هزینه جایگزینی غشا
کم	کم	خوب	شار تراوه
خوب	خوب	عالی	مساحت سطح ویژه غشا
متوسط	متوسط	کم	حجم ماندگی
خوب	ضعیف	خوب	تمیزکردن محل



شکل ۷- نمای از تهیه غشا سرامیکی [۱۹].

خشک کردن باید تمامی سیال خارج گردد، قبل از این که مواد برای متراکم شدن به دمای بالا انتقال یابند.

خروج سیال بستگی به عوامل زیر دارد:

- تخلخل
- اندازه کانال‌های بهم‌متصل
- فشار بخار سیال
- ضخامت ژل شکل یافته [۱۷]

فلامکی و همکارانش [۲۱] از روش ریخته‌گری دوغابی برای ساخت غشا آلومینا لوله‌ای MF استفاده نمودند. در این مقاله نشان داده شده است که سدیم کربوکسی متیل سلولز<sup>۹</sup> Na-CMC به‌عنوان پراکنده‌کننده، مناسب برای پایداری دوغاب نیست و از یک پراکنده‌کننده دیگر نظیر نمک آلی چند ظرفیتی<sup>۱۱</sup> (ترایتون<sup>۱۱</sup>،  $C_6H_4O_8S_2Na_2 \cdot H_2O$ ) به‌منظور پایداری دوغاب استفاده شد. در ارزیابی غشا نهایی، غلظت مناسب دوغاب در ۴۰٪ آلومینا بود. مقدارهای بیشتر سبب تراوایی کم‌تر و اندازه حفره کوچک‌تر شد. دمای تفجوشی بهینه °C ۱۴۰۰-۱۳۷۵ بود. دمای بیشتر سبب کاهش تخلخل سطح لایه خارجی و ایجاد ترک‌های ماکروبی، مخصوصاً برای غلظت‌های بالا از دوغاب شد. برش عرضی غشا (شکل ۹) لوله‌ای شامل دو ناحیه است: یک بخش ضخیم داخلی شامل حفرات بزرگ و تخلخل بالا و نیز در قسمت خارجی شامل حفرات کوچک‌تر و تخلخل کم‌تر است. این پدیده به مهاجرت چسب آلی در طی خشک کردن قبل از تفجوشی نسبت داده می‌شود.

شکل ۸ مراحل این روش قدیمی را نشان می‌دهد [۱۷]. یک سوسپانسیون شامل پودر به قالب گچی متخلخل<sup>۱</sup> ریخته و حلال آن از میان حفرات قالب با نیروی موینگی<sup>۲</sup> خارج می‌شود. ذرات دوغاب بر روی سطح قالب متخلخل متراکم شده و لایه ژل شکل می‌گیرد. بسیار مهم است که متراکم شدن لایه به سرعت انجام گیرد تا از نفوذ ذرات به حفره قالب جلوگیری گردد.

ریخته‌گری دوغابی شامل مراحل زیر می‌باشد:

- ۱- تهیه دوغاب
- ۲- تهیه قالب
- ۳- قالب‌گیری (ریخته‌گری)<sup>۳</sup>
- ۴- کنترل فرآیند ریخته‌گری
- ۵- خشک کردن

انتخاب پودر اولیه بستگی به نوع کاربرد دارد. در بیشتر کاربردها نیاز است که پودر در اندازه حدود ۳۲۵ مش (۴۴ μm) باشد. دوغاب می‌تواند در روش‌های مختلف تهیه شود. معمول‌ترین روش آسیاب گلوله‌ای تر<sup>۴</sup> است. مواد تشکیل‌دهنده شامل پودر سرامیکی، چسب آلی، مرطوب‌کننده<sup>۵</sup>، عامل پراکنده‌ساز<sup>۶</sup> است. قالب بایستی تخلخل کنترل شده داشته و قیمت آن کم باشد. در طی فرآیند قالب‌گیری چندین عامل نظیر گرانشی، انقباض یافتن<sup>۷</sup>، خواص آب‌زنی<sup>۸</sup> و حضور حباب هوا مورد توجه قرار می‌گیرد. در فرآیند

<sup>1</sup> Porous plaster molds

<sup>2</sup> Capillary suction

<sup>3</sup> Molding (casting)

<sup>4</sup> Wet ball milling

<sup>5</sup> Humidifiers

<sup>6</sup> Dispersing agent

<sup>7</sup> Shrinkage

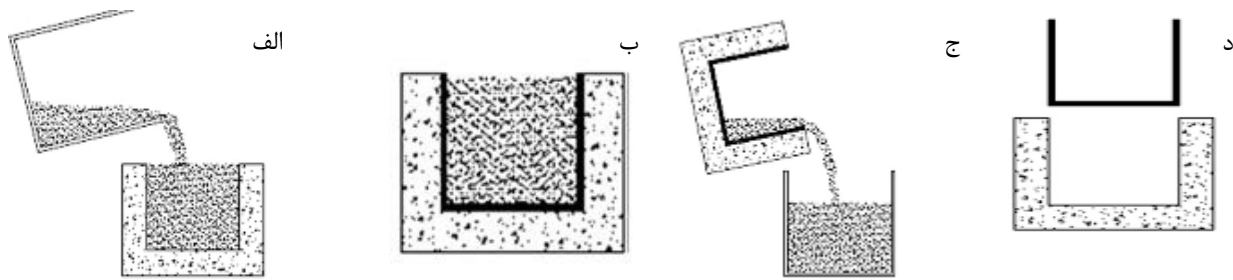
<sup>8</sup> Drainage properties

<sup>9</sup> Sodium carboxymethylcellulose

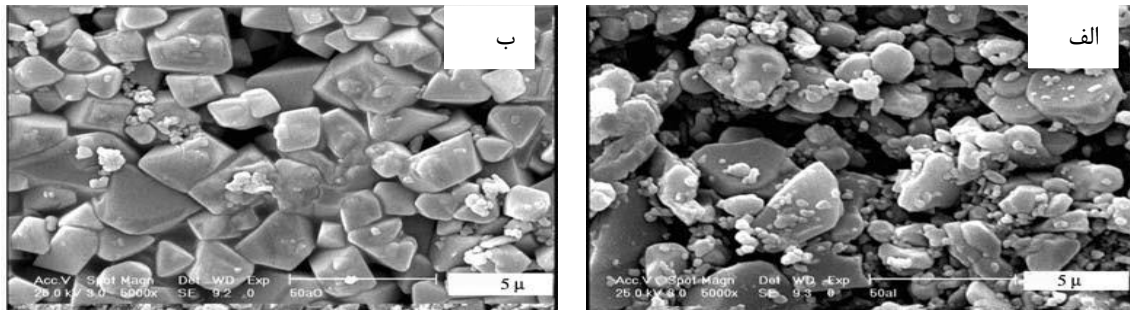
<sup>10</sup> Polyvalent organic salt

<sup>11</sup> Tiriton

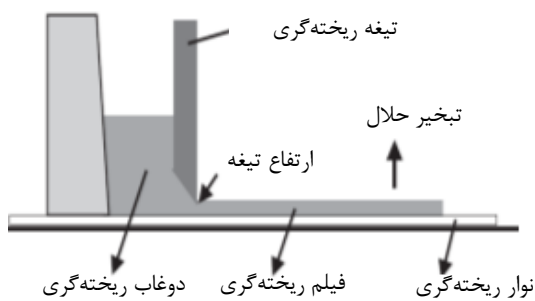




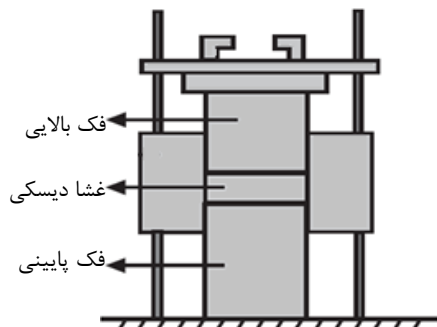
شکل ۸- مراحل روش ریخته‌گری دوغابی الف) پرکردن قالب، ب) جذب سیال از میان حفرات قالب، ج) خارج نمودن خمیر اضافی و د) بیرون آوردن غشا شکل گرفته [۱۷].



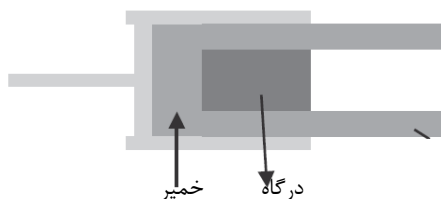
شکل ۹- شکل الف) سطح داخلی و ب) سطح خارجی غشا پخت شده در  $1375^{\circ}\text{C}$  [۲۱].



شکل ۱۰- ریخته‌گری نواری [۲۲].



شکل ۱۱- روش پرس [۲۲].



شکل ۱۲- روش اکستروژن [۲۲].

اندازه حفره میانگین غشا در محدوده  $0.13-0.24 \mu\text{m}$  بسته به غلظت دوغاب و دمای تفجوشی می‌باشد.

### ۶-۱-۲- روش ریخته‌گری نواری<sup>۱</sup>

این روش برای تولید غشاهای سرامیکی مسطح استفاده می‌گردد. شکل ۱۰ مخزنی را نشان می‌دهد که سوسپانسیون حاوی ماده جامد در آن ریخته می‌شود. ضخامت لایه ریخته‌گری شده توسط فاصله بین تیغه و حامل متحرک کنترل می‌شود. سپس لایه تولیدشده از قسمت خشک‌کردن گذر نموده که جداسازی حلال از سطح غشا انجام می‌گیرد. گرانروی سوسپانسیون پودر، فاصله بین حامل متحرک و تیغه و همچنین عمق مخزن عواملی هستند که بر ویژگی‌های محصول اثر می‌گذارد. غشاهای سرامیکی تهیه‌شده با این روش معمولاً با ضخامت چند میلی‌متر هستند [۲۲].

### ۶-۱-۳- روش پرس

غشاهای معدنی صفحه‌ای برای تحقیقات با استفاده از این روش تهیه می‌شوند (شکل ۱۱). نیرو مکانیکی با استفاده از ماشین پرس ایجاد می‌شود که بیشتر از  $100 \text{ MPa}$  فشار اعمال می‌شود. صفحه ایجادشده بعد از کلسیناسیون دارای ضخامت حدود  $0.5 \text{ mm}$  و قطر چند سانتی‌متر می‌باشد [۲۲].

### ۶-۱-۴- روش اکستروژن

این روش ساده، برای تولید غشاهای سرامیکی مهم است و به‌طور گسترده برای ساخت لوله‌های سرامیکی متخلخل استفاده می‌گردد. در این روش، یک خمیر همگن با عبور از نازل شکل می‌گیرد (شکل ۱۲).

<sup>۱</sup> Tape Casting

## مقاله

انتخاب‌شده، تطابق داشته باشد. مرحله خشک‌کردن و تف‌جوشی طبیعت غشا را تعیین می‌نماید. فرآیند خشک‌کردن در محدوده دما  $(350-80)^\circ\text{C}$  مواد آلی موجود در مایع را خارج می‌نماید. غشا معدنی معمولاً در دمای  $350^\circ\text{C}$  بعد از سوختن گروه‌های آلی و کربن باقی‌مانده حاصل می‌شود. در نهایت استحکام غشا توسط تف‌جوشی و تشکیل ساختار بلوری یا بی‌شکل انجام می‌گیرد. در طی فرآیند سل-ژل غشاهای معدنی، سل‌ها و ژل‌ها در مسیرهای مختلفی وابسته به نوع پیش‌ماده مورد استفاده در فرآیند قرار می‌گیرند و این مسیرهای مختلف ساختار متخلخل در غشا نهایی را ایجاد می‌نماید [۲۴].

تاجر کاجینیاف<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۵] غشا مزوحفره آناز نانوساختار برای فرآیند UF با خاصیت جداسازی و فوتوکاتالیستی تهیه نمودند. پایه این غشا  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ماکروحفره بود و از سل کلونیدی تیتانیم برای تهیه لایه حد واسط استفاده شد. همچنین لایه سطحی غشا با نشاندن و کلسیناسیون سل پلیمری تیتانیم بر روی لایه حد واسط سنتز شد. میانگین اندازه ذرات سل کلونیدی و پلیمری به ترتیب ۱۴ و ۱/۵ nm بود. شکل ۱۴ تصویر برش عرضی SEM نشان می‌دهد که سطح پایه آلومینا توسط  $\text{TiO}_2$  کلونیدی و  $\text{TiO}_2$  پلیمری پوشیده شده است. بازده حذف متیل نارنجی توسط غشا مزوحفره در جداسازی فیزیکی حدود ۵۲٪، که با فرآیند فوتوکاتالیستی غشایی به ۸۳٪ می‌رسد. می‌توان از قالب پلیمر آلی و یا از مواد فعال سطح آلی به‌عنوان قالب برای تشکیل ساختار حفره‌ای منظم استفاده نمود. در قالب پلیمری با حرارت‌دهی مطابق شکل ۱۵ پلیمر خارج و به‌جای آن حفره تشکیل می‌گردد [۲۴].

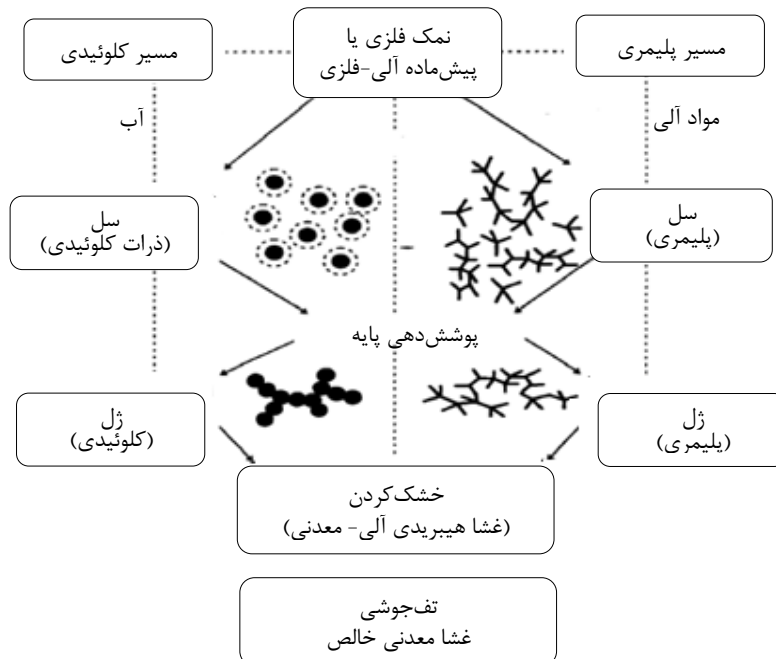
برای حفظ غشا در شکل نهایی، اتصال‌دهنده، حلال و نرم‌کننده تبخیر می‌گردد. هر پودری به‌صورت مختلف عمل نموده و تهیه دوغاب با خواص رئولوژی خوب تجربی است. مراحل زیر در تهیه پایه‌های سرامیک مانند زیر می‌باشند:

- انتخاب پودر معدنی (طبیعت و اندازه ذره)
- انتخاب ترکیبات آلی
- مخلوط کردن
- تهیه خمیر
- پیرسازی خمیر
- شکل‌دهی با اکستروژن
- خشک‌کردن و تف‌جوشی [۲۳].

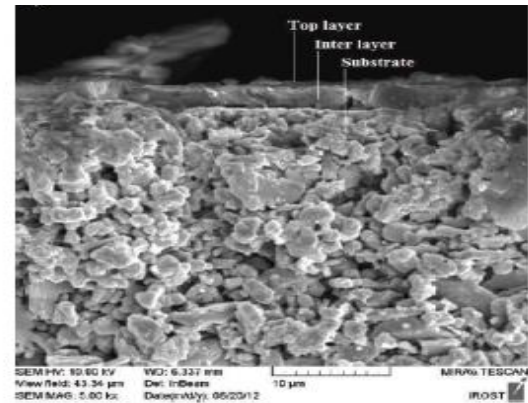
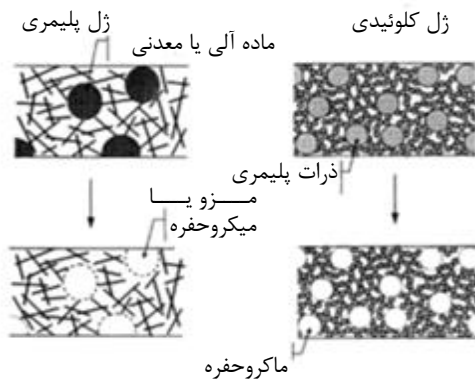
## ۶-۲- روش‌هایی برای تهیه لایه NF و UF

تراوش غشاهای سرامیکی بستگی به تخلخل، پیچش حفره و ریخت حفره دارد. به‌منظور تهیه لایه جداسازی اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون نیاز به لایه‌نازک می‌باشد. یکی از روش‌های ایجاد آن توسط سل-ژل می‌باشد. فرآیند سل-ژل یکی از روش‌های مناسب برای تهیه لایه‌های اکسیدی می‌باشد. دو روش برای این فرآیند وجود دارد. یکی از آن‌ها بر اساس شیمی کلونیدی در محیط محلول و دیگری پلیمری با پیش‌ماده آلی‌فلزی در حلال آبی است. از هر دو این روش‌ها ماده متخلخل حاصل می‌شود. در شکل ۱۳ دیاگرامی از دو روش سل-ژل مورد استفاده در غشاهای سرامیکی را نشان می‌دهد. اولین مرحله فرآیند سل-ژل شامل تهیه سل با استفاده از پیش‌ماده‌های نمک فلزی و همین‌طور آلی‌فلزی است. در دو مورد واکنش‌های تراکمی در مرحله سل با تشکیل کلونید یا خوشه‌ها رخ می‌دهد که کلونیدها در مرحله نهایی ژل را تشکیل می‌دهند. در مورد تشکیل غشا، مهم است که پوشش لایه فعال در مرحله سل با رفتار رئولوژی ماده متخلخل که به‌عنوان پایه غشا

<sup>۱</sup> Tajer-Kajinebaf

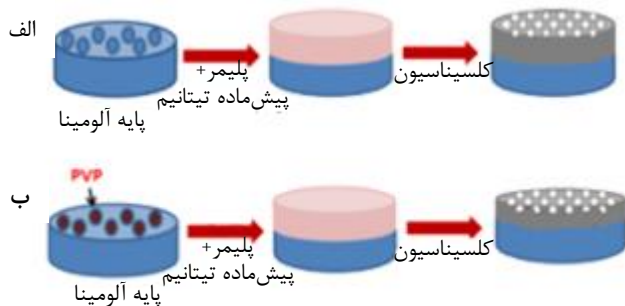


شکل ۱۳- روش سل-ژل برای تهیه غشا سرامیکی [۱۹].



شکل ۱۵- نمایی از ساختار متخلخل به دست آمده از تجزیه حرارتی یک قالب آلی [۲۴].

شکل ۱۴- تصویر SEM از غشا سرامیکی تیتانیوم سه لایه [۲۵].



شکل ۱۶- شمایی از تهیه TiO<sub>2</sub> روی غشا آلومینا با روش سل-ژل قالبی (الف) بدون لایه PVP و (ب) با لایه PVP [۲۶].

احمد<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۶] یک کاتالیزور مزوحفره TiO<sub>2</sub> را روی غشا آلومینا متخلخل تهیه نمودند. این لایه کاتالیزور نوری با استفاده از قالب کوپلیمر گرفت شده، حاصل شد (شکل ۱۶). این لایه دارای اندازه حفره بین ۷۰-۵۰ نانومتر با تخلخل بالا و دارای اتصال بود. از پلی وینیل پیرولیدین PVP به عنوان یک پوشش قبل از لایه TiO<sub>2</sub> استفاده شد، تا یک سطح صاف ایجاد و سبب چسبندگی بهتر TiO<sub>2</sub> به پایه آلومینا گردد. سرعت گرفتگی غشا با لایه TiO<sub>2</sub> کمتر از هنگامی است که پایه آلومینا به تنهایی باشد. پوشش اولیه از PVP روی پایه آلومینا مقدار تراوش غشا را افزایش می دهد. حذف ترکیبات آلی به دلیل افزایش گنجایش جذب سطحی آن و واکنش های کاتالیزور نوری متوالی است. اگرچه تحت نور UV به مدت ۶ ساعت سرعت گرفتگی به دلیل نشستن ترکیبات آلی روی سطح غشا افزایش می یابد و از عبور پرتو UV به غشا ممانعت به عمل می آورد.

## ۷- فرآیندهای غشای سرامیکی در تصفیه پساب حاوی مواد رنگزا

فرآیندهای غشایی MF و UF برای حذف ذرات بزرگ به کار می روند [۲۱]. غشاهای NF شامل نانوحفره ها برای مجزا کردن محلول های نمک شامل کاتیون های تک ظرفیتی و آنیون ها از پساب مواد رنگزا استفاده می شود و نمک ها برای استفاده مجدد در فرآیند رنگرزی به سیستم برمی گردد [۲۷].

### ۷-۱- غشاهای MF/UF برای پیش تصفیه پساب های حاوی مواد رنگزا

غشاهای MF برای حذف مواد معلق، در حالی که UF برای حذف ذرات و درشت مولکول ها به کار می رود ولی نمی تواند ماده رنگزا را به طور کامل حذف نماید. به منظور حذف مواد رنگزا، ترکیبات با وزن مولکولی کم و نمک های دو ظرفیتی از غشای NF استفاده می گردد. یکی از معایب فرآیندهای غشایی کاهش عملکرد آن با گذشت زمان است که به دلیل گرفتگی در غشا ایجاد می شود. بنابراین پساب ابتدا به فرآیندهای غشایی MF و UF به عنوان پیش تصفیه قبل از NF وارد تا از گرفتگی آن جلوگیری شود [۲۸]. مرحله پیش تصفیه UF می تواند شار تراوا فرآیند NF بعدی را در حدود ۵۰٪ افزایش دهد [۲۹].

باردو-داماس<sup>۲</sup> و همکارانش [۲۸] از یک غشا سرامیکی لوله ای UF به عنوان پیش تصفیه برای حذف یک نمونه پساب صنعتی حاوی ماده رنگزا با مشخصات جدول ۵ استفاده نمود. در این تحقیق از یک غشا سرامیکی لوله ای چند کاناله با مشخصات جدول ۶ در MWCO مختلف استفاده شد. بازده فرآیند ترکیبی دو غشا (شکل ۱۷) به طور قابل توجهی تغییر یافت. شار تراوا با فشار افزایش می یابد تا به مقدار پایدار برای فشار بالا برسد. افزایش در فشار منجر به تراکم ذرات دفع شده روی سطح غشا شده و بنابراین سرعت گرفتگی بالاتر در بالاترین MWCO در فشار بالا مشاهده می گردد. در غشا با MWCO برابر ۱۵۰ kDa بیشترین گرفتگی حاصل می شود. این گرفتگی به دلیل دو اثر پلاریزاسیون غلظتی و بلوکه شدن حفره ها<sup>۳</sup> می باشد. در این مورد نتایج نشان می دهد که بلوکه شدن حفره های غشا وجود دارد، هنگامی که اندازه حفره افزایش می یابد. در این حالت، شرایط برای جذب ماده حل شونده روی حفره بیشتر می شود. در این فرآیند ترکیبی COD برابر ۷۰٪، حذف ماده رنگزا (بیشتر از ۹۶٪) و حذف کدورت ۹۳٪ می باشد. بهترین شرایط عملیاتی مناسب به مقدار شار تراوا و نیز به کیفیت آن بستگی دارد، که در جدول ۷ آن را نشان می دهد. بهترین شرایط برای غشا ۵۰ kDa در pH=۸ می باشد.

<sup>2</sup> Barredo - Damas

<sup>3</sup> Pore blockage

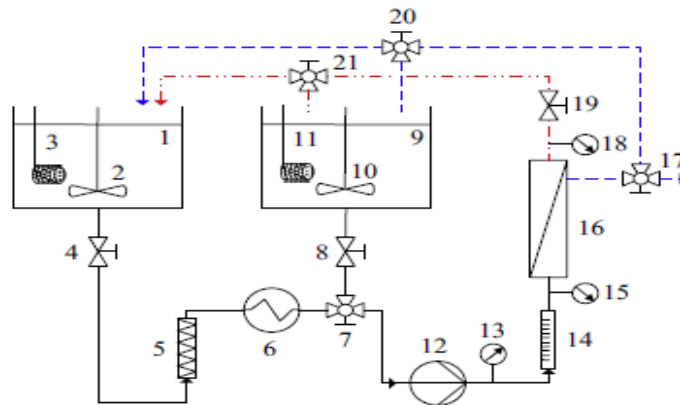
<sup>1</sup> Ahmad

جدول ۵- ارزیابی پساب حاوی ماده رنگزا [۲۸].

عوامل	pH=۸	pH=۱۰	pH=۱۲
(mg l <sup>-1</sup> ) COD	۱۲۴۰	۱۳۰۴	۱۷۴۰
هدایت (μS cm <sup>-1</sup> )	۵۹۵۰	۶۳۴۰	۸۷۲۰
ذرات معلق (mg l <sup>-1</sup> )	۴۰۴	۵۲۴	۴۳۰
کدورت (NTU)	۶۴/۶۰	۴۱/۶۷	۳۷/۷۷

جدول ۶- مشخصات غشا سرامیکی مورد استفاده [۲۸].

لایه فعال	نوع ماژول	قطر هیدرولیکی کانال	مساحت کل غشا	بیشینه فشار راه‌اندازی	دمای فرآیند	محدوده pH
TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	لوله‌ای چند کاناله	۶ mm	۰/۱ m <sup>2</sup>	۱۰ bar	> ۳۰۰	۰-۱۴



شکل ۱۷- فرآیند ترکیبی با پیش‌صافی UF

۱: تانک خوراک، ۲ و ۱۰: هم‌زن، ۳: کولر، ۴، ۸ و ۱۹: شیر، ۵: پیش‌فیلتر، ۶: تبادل‌کننده گرمایی، ۷، ۱۷، ۲۰ و ۲۱: شیر سه‌راهی، ۹: تانک، ۱۱: گرم‌کن، ۱۲: پمپ سانتریفیوژ، ۱۳، ۱۵ و ۱۸: فشارسنج، ۱۶: ظرف غشا [۲۸].

جدول ۷- شرایط عملیاتی مطلوب برای هر غشا و مقدار شار تراوا [۲۸].

عوامل	۳۰ kDa	۵۰ kDa	۱۵۰ kDa
pH	۸	۸	۸
شار تراوا (lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	۱۱۹/۱۷	۱۳۰/۵۷	۱۳۷/۰۱

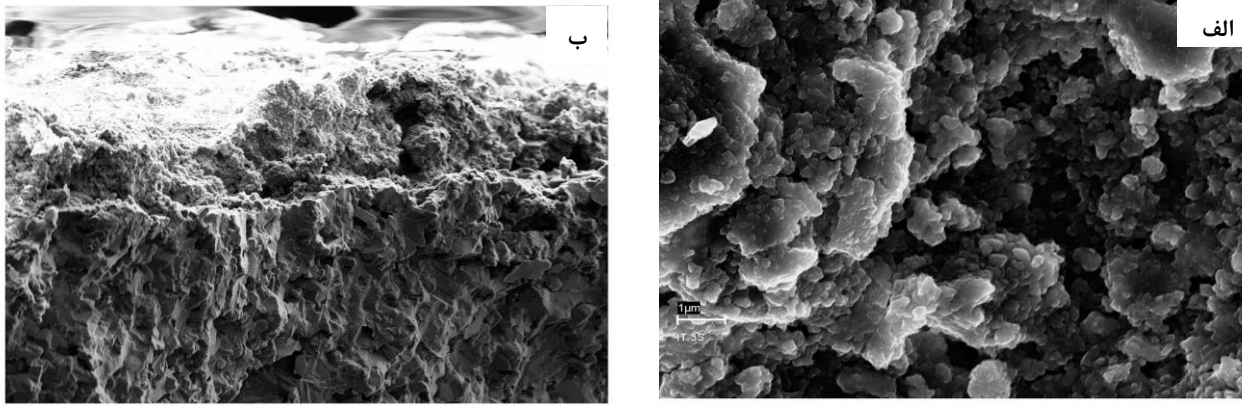
در نتیجه نفوذ ماده رنگزا در داخل حفرات غشا می‌باشد. این موضوع نشان از تشکیل کیک روی سطح غشا است. در واقع دفع ماده رنگزا افزایش می‌یابد و بعد از ۲ ساعت به ۹۹٪ می‌رسد و سپس به دلیل لایه فعال اشباع، ثابت می‌شود. در این مورد جذب سطحی یک نقش مهم در کاهش حذف ماده رنگزا دارد.

باروداماس و همکارانش [۳۱]، اثر pH روی پساب نساجی از واحد رنگرزی، چاپ و تکمیل بر روی سرعت گرفتگی فرآیند صاف کردن بررسی کردند. بیشترین نسبت شار تراوا پساب به شار تراوا آب (J<sub>ww</sub>/J<sub>pw</sub>) در pH=۸ حاصل شد. هنگامی که pH محلول از ایزوالکتریک غشا عبور کند، این نسبت کاهش می‌یابد. MWCO نیز در عملکرد فرآیند تأثیر بسزایی دارد.

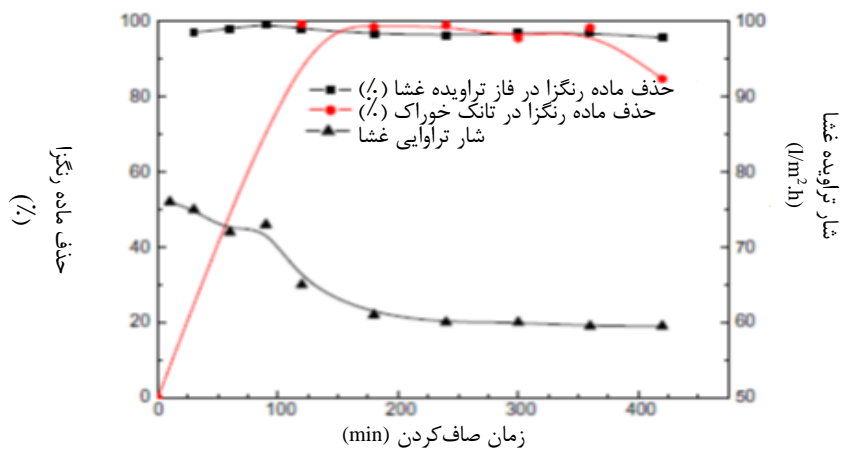
ساهو<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۰] غشا سرامیکی MF از آپاتیت با روش ریخته‌گری دوغابی بر روی پایه لوله‌ای تک کاناله از خاک رس و آلومینا تهیه نمودند. تصویر SEM (شکل ۱۸) از آپاتیت با ۴ وزنی پوشش داده روی پایه نشان می‌دهد که لایه یکنواخت با قطر حفره کم‌تر از ۰/۲ μm و ضخامت لایه ۳-۴ μm است، در حالی که در ۶٪ وزنی آپاتیت ضخامت لایه ۴-۵ μm تشکیل می‌شود. این غشا در فرآیند جریان متقابل غشایی در فشار عبوری ۱ bar برای حذف ماده رنگزا واکنشی با طول موج (λ<sub>max</sub>=۵۳۱ nm) مطالعه شد. بر طبق شکل ۱۹، شار تراوا در طی ۲ ساعت اول ثابت و سپس کاهش می‌یابد. بعد از ۳ ساعت شار تراوا دوباره ثابت می‌شود. در مقایسه با شار تراوا آب یک کاهش ناگهانی در شار تراوا اولیه از ۶۰۱ l/m<sup>2</sup>h<sup>-1</sup> به ۷۵ ایجاد می‌گردد. این کاهش

<sup>2</sup> Iso electric point (IEP)

<sup>1</sup> Sahoo



شکل ۱۸- تصویر SEM غشا آباتیت طبیعی بر روی پایه متخلخل از خاک رس و آلومینا (الف) از سطح بالا غشا با دوغاب ۴٪ از آباتیت، (ب) از سطح بالا غشا با دوغاب ۶٪ از آباتیت [۳۰].



شکل ۱۹- حذف رنگ با استفاده از غشا آباتیت طبیعی بر روی پایه متخلخل ز خاک رس و آلومینا در حالت جریان متقابل با فشار عبوری ۱ bar [۳۰].

دیگر در محدوده گسترده دما و pH نشان می‌دهد [۳۵].<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۵] یک غشا NF با شار تراوا بالا برای بازیابی و خالص‌سازی مواد رنگزا و نمک با استفاده از روش سل-ژل یوتریم پایدار شده روی زیرکونیم<sup>۲</sup> (YSZ) بر روی پایه  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و لایه UF از  $\text{ZrO}_2$  تهیه کردند. در این تحقیق از پیش ماده اکسی کلرید زیرکونیم در آب استفاده که پیش ماده ارزان تر نسبت به بقیه پیش ماده‌های زیرکونیم بود. تصویر SEM (شکل ۲۰) لایه داخلی ( $\text{ZrO}_2$ ) و لایه بالایی (YSZ) نشان می‌دهد و نیز ضخامت لایه بالایی در حدود ۱۰۰ nm است. تراوایی و عملکرد جداسازی غشا  $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2)$  و غشا NF شامل YSZ توسط شار تراوا آب خالص و میزان دفع در شکل ۲۱ نشان داده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲۱ الف نشان می‌دهد، شار تراوا آب خالص غشا به صورت خطی با افزایش فشار زیاد می‌شود و شار تراوا آب غشا NF با لایه YSZ، بعد از یک بار پوشش سل روی لایه UF،  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$  کاهش می‌یابد.

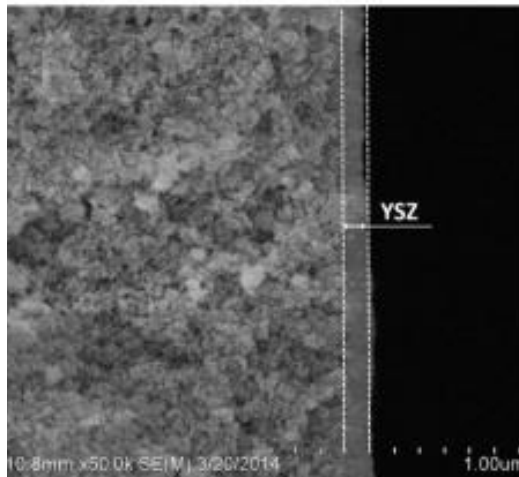
افزایش در MWCO از ۵۰-۳۰ kDa ممکن شار تراوا بدون هیچ افزایشی در سرعت گرفتگی دو برابر نماید. از طرف دیگر، افزایش در MWCO به بالای ۱۵۰ kDa منجر به افزایش در سرعت شار تراوا و افزایش در سرعت گرفتگی شود.

#### ۷-۲- نانوفیلتراسیون

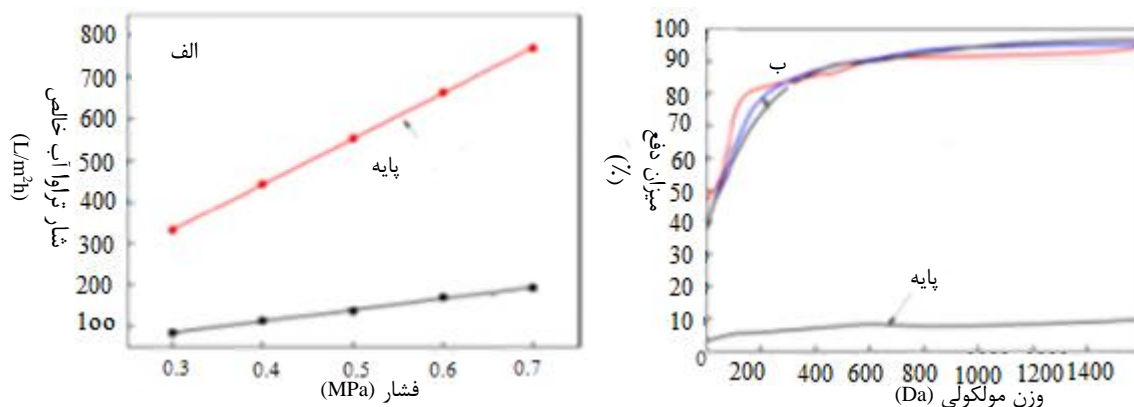
غشاهای NF با برش مولکولی در حدود ۱۰۰۰ Da یا زیر آن، دفع خوب رنگزا بالاتر از ۹۵٪ را نشان می‌دهد. بار مولکولی و قطبیت بر روی دفع مواد رنگزا مؤثر است [۱۸]. در فرآیند رنگرزی در کارخانه‌ها از نمک برای ثابت‌نمودن مواد رنگزا روی الیاف استفاده می‌شود. پس مواد رنگزا با نمک به‌عنوان پساب خارج می‌گردد. پساب فرآیند رنگرزی در دمای  $90\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$  دارای COD و محتوای آلایندگی بالایی است. جداسازی و استفاده مجدد از مواد رنگزا و مواد معدنی از آب تولیدی در فرآیند رنگرزی خیلی مهم است. در فرآیندهای غشایی برای بهبود حذف نمک از محلول رنگزا از فناوری استفاده می‌گردد که دفع بالایی نسبت به ماده رنگزا و دفع کمی نسبت به نمک داشته باشد [۳۲]. غشا سرامیکی NF از مواد مختلف سرامیکی نظیر  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [۳۳]،  $\text{TiO}_2$  [۳۴]،  $\text{ZrO}_2$  [۳۵]،  $\text{SiO}_2$  [۳۶]،  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  [۳۷]،  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  [۳۸] تهیه می‌گردد. در میان مواد سرامیکی  $\text{ZrO}_2$  پایداری بهتری از مواد سرامیکی

<sup>۱</sup> Da

<sup>۲</sup> yttria-stabilized-zirconia



شکل ۲۰- تصویر FESEM غشا NF/YSZ [۳۵].



شکل ۲۱- (الف) تراوایی آب خالص و (ب) دفع PEG از غشا NF [۳۵].

شد. بیشترین سرعت دفع COD، بزرگ‌تر از ۸۰٪ برای مواد رنگزا واکنشی با هر دو غشا UF حاصل می‌شود. بیشترین سرعت دفع هدایت (۸۰٪) و دفع COD بالا و رنگ (بیشتر از ۹۰٪) برای هر دو غشا NF حاصل می‌گردد. بهبود کیفیت پساب از واحد حمام شستشو با استفاده از غشا UF با برش مولکولی ۱ kDa انجام می‌گیرد. فرآیند NF یک فرآیند مناسب برای کاهش هدایت، COD و رنگ در خروجی صنایع است که آب می‌تواند با استانداردهای مناسب به واحدهای نساجی برگردانده شود. باروداماس<sup>۴</sup> و همکارانش [۳۴] عملکرد غشا سرامیکی با MWCO مختلف شامل ۱۵۰ و ۳۰۰، ۵۰ KDa برای تصفیه خروجی پساب حاوی مواد رنگزا مطالعه کردند و غشا بیشترین سرعت رنگ‌بری بین ۹۸-۸۲٪ را نشان می‌دهد. آلونتسا<sup>۵</sup> و همکارانش [۳۵] برای جداسازی محلولی شامل ماده رنگزا واکنشی و نمک NaCl از غشا سرامیکی UF استفاده نمودند. اثر غلظت نمک NaCl شامل ۴ و ۱۰، ۲/۵ و فشار عبوری از غشا ۳ bar و ۱۰، ۲ بر روی شار تراوا و دفع ماده حل‌شدنی مورد آزمایش قرار گرفت. کاهش شدید شار تراوا و دفع ماده رنگزا بسیار کند در فشارهای بالا

تراوایی آب در غشا NF برابر  $28 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  می‌باشد. دفع PEG برای غشا UF تقریباً برابر صفر و لایه پوشش با محلول سل دارای MWCO کم در حدود ۸۰۰ Da متناظر با قطر استوکس ۱/۴ nm است [۳۵]. نمک‌زدایی و بازیابی توسط روشن‌کننده فلورسنت<sup>۱</sup> در مقدارهای عملیاتی مختلف توسط غشا YSZ آزمایش می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که دفع روشن‌کننده فلورسنت با افزایش فشار عبوری افزایش می‌یابد. هنگامی که دمای عملیاتی ۶۰ °C باشد، مقدار بازیابی روشن‌کننده فلورسنت ۹۸٪، درحالی‌که حذف نمک بیش‌تر از ۹۸٪ حاصل می‌گردد [۳۵]. آونی<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۹] فرآیندهای اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون برای تصفیه ماده رنگزا واکنشی و خروجی پساب از واحد حمام شستشو<sup>۳</sup> صنایع نساجی با غشا سرامیکی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از دو غشا UF با MWCO های متفاوت ۱۰، ۱ و غشا NF MWCO های متفاوت ۲۷۰، ۲۰۰ استفاده نمودند. بازده جداسازی غشا توسط دفع عواملی نظیر مواد رنگزا، COD و هدایت برای تصفیه مواد رنگزا ارزیابی

<sup>1</sup> Fluorescent brightener<sup>2</sup> Aouni<sup>3</sup> Rinsing bath<sup>4</sup> Barredo-Damas<sup>5</sup> Alventosa

نشان می‌دهد که شار تراوا غشاهای DK و DL در مقابل مواد رنگزا آنیونی (HRE7B و RB5، RBKNR، EBT) نزدیک به شار تراوا آب خالص است و این نشان می‌دهد که خواص ضدگرفتگی بهتری به دلیل بار الکتروستاتیکی دارد.

جدول ۸- ساختار مولکولی و وزن مولکولی مواد رنگزا مورد استفاده [۳۲].

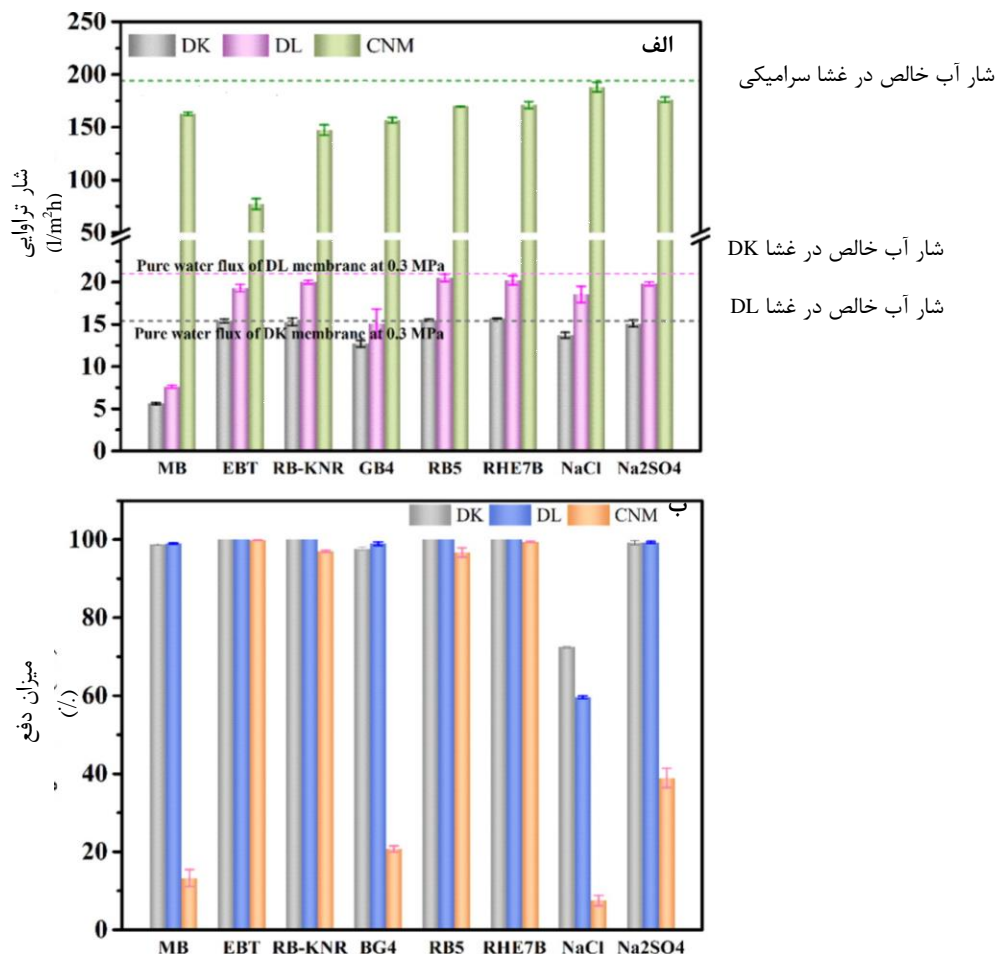
وزن مولکولی (g/mol)	بار	ماده رنگزا
۳۱۹/۸۵	مثبت	متیلن آبی <sup>۳</sup> (MB)
۴۶۱/۳۸	منفی	اریوکروم سیاه تی <sup>۴</sup> (EBT)
۶۲۶/۵۴	منفی	واکنشی درخشان آبی <sup>۵</sup> (RB-KNR)
۹۲۷/۰۳	مثبت	بازی سبز <sup>۶</sup> (BG4)
۹۹۱/۸۲	منفی	راکتیو سیاه ۵ <sup>۷</sup> (RB5)
۱۷۷۴/۱۹	منفی	اورشیون قرمز <sup>۸</sup> (RHE7B)

مشاهده می‌شود. سازوکار حاکم بر جداسازی ماده رنگزا بر اساس برهم کنش الکتروستاتیکی بین ماده حل‌شونده و غشا می‌باشد. نقطه ایزوالکتریک غشا در حدود ۵/۳ که بنابراین مطابق با pH محلول، غشا دارای بار منفی است. دفع بالا رنگ (بیش از ۷۰٪) برای ماده رنگزای واکنشی سیاه ۵<sup>۱</sup> (RB5) مشاهده می‌گردد که ناشی از دفع الکتروستاتیکی بین ماده رنگزا و غشا است. اگرچه، با افزایش غلظت نمک خوراکی مقدار دفع به ۴۶٪ می‌رسد. خنثی نمودن بار غشا توسط یون‌های Na<sup>+</sup> سبب عبور ماده رنگزا از میان آن می‌شود و شار تراوا کاهش می‌یابد. بنابراین شرایط عملیاتی نظیر فشار عبوری از غشا و نیز بار غشا و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی بین سطح غشا و ماده حل‌شونده نقش مهمی در پدیده گرفتگی و بازده جداسازی ایفا می‌نماید.

نمک‌زدایی محلول مواد رنگزا شامل NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> توسط چن<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۲] بررسی گردید. در این تحقیق ۶ ماده رنگزا با مشخصات جدول ۸ با غشا سرامیکی تجاری NF شامل Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و لایه فعال TiO<sub>2</sub> با اندازه حفره ۱/۵ nm و همچنین غشا پلیمری NF تجاری DK و DL بررسی شد. غشاهای DK و DL دارای بار منفی هستند. شکل ۲۲ الف

- <sup>3</sup> Methylene blue
- <sup>4</sup> Eriochrome black T
- <sup>5</sup> Reactive Brilliant Blue KN-R
- <sup>6</sup> Basic Green 4
- <sup>7</sup> Reactive black 5
- <sup>8</sup> Evercion red H-E7B

- <sup>1</sup> Reactive black 5
- <sup>2</sup> Chen



شکل ۲۲- ارزیابی الف) شار تراوا غشا و ب) دفع ماده رنگزا برای مواد رنگزای مختلف همراه با نمک [۳۲].

## مقاله

افزایش می‌یابد. افزایش غلظت نمک‌ها و افزایش ظرفیت یون‌های نمک می‌تواند هر دو از دفع ماده رنگزا در مخلوط، بسته به بار زتاپتانسیل ذرات ماده رنگزا جلوگیری نماید. نتایج نشان می‌دهد که این غشا با مواد رنگزای بار منفی سازگارتر از بار مثبت کار می‌کند و این به دلیل برهم‌کنش الکتروستاتیکی با سطح غشا است. عوامل دیگر نظیر دما و pH اثر کمتری روی بازده جداسازی دارند.

## ۸- نتیجه‌گیری

در پساب حاوی مواد رنگزا نمک تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی، روغن، ذرات کلئیدی، جامد معلق و مولکول‌های زیستی و غیره وجود دارد، فرآیندهای غشایی گزینه مناسبی برای تصفیه پساب مواد رنگزا می‌باشند. روش جداسازی غشایی یک روش مناسب برای تصفیه و حتی استفاده مجدد از ماده رنگزا و نمک‌ها در فرآیند می‌باشد. غشاهای سرامیکی به دلیل پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. معمولاً پساب‌های حاوی ماده رنگزا اسیدی یا قلیایی قوی هستند که این سبب شده غشاهای سرامیکی مورد توجه قرار گیرد. روش تهیه و آماده‌سازی غشا متخلخل در عملکرد آن‌ها تأثیر بسزایی می‌گذارد. معمولاً غشاهای سرامیکی به صورت نامتقارن ساخته می‌شوند و پایه بایستی دارای تخلخل، توزیع اندازه حفره مناسب و نیز استحکام لازم باشد. سپس یک یا چند لایه واسط و یک لایه نازک برای جداسازی روی پایه قرار می‌گیرد. در حذف مواد رنگزا با غشا سرامیکی لایه جداسازی کننده NF می‌باشد، که تهیه آن روی عملکرد غشا تأثیر بسزایی دارد. غشاهای NF با برش مولکولی در حدود ۱۰۰۰ Da یا زیر آن، مواد رنگزا را بالاتر از ۹۵٪ دفع نموده و می‌توان برای خالص‌سازی از آن استفاده نمود. بار مولکولی و قطبیت بر روی دفع مواد رنگزا مؤثر است. غشاهای MF و UF ذرات کلئیدی را می‌توانند حذف کنند و به عنوان پیش تصفیه استفاده می‌شوند. غشا UF به عنوان پیش تصفیه، شار تراوا فرآیند را در طی جداسازی با NF بهبود می‌دهد. در بعضی از مراحل در صنایع نساجی مانند واحد شستشو غشا UF برای بازیابی آب مناسب می‌باشد.

اما هنگامی که غشاهای DK و DL در مقابل مواد رنگزای کاتیونی (GB4 و MB) قرار گیرد، گرفتگی غشا شدید می‌گردد. پس شار تراوا غشاهای DK و DL برای ماده رنگزای MB به ترتیب مقدار ۶۳٪/۷ و ۶۳٪/۷ و برای ماده رنگزای GB4 ۱۷٪/۵ و ۲۸٪/۱ کاهش می‌یابد. برای غشا سرامیکی، کاهش شار تراوا برای ماده رنگزای MB و GB به ترتیب ۱۶٪/۶ و ۱۹٪/۷ می‌باشد. شکل ۲۲ نشان می‌دهد که غشا DK و DL دفع زیادی برای همه مواد رنگزا مورد مطالعه (۱۰۰٪ برای ماده رنگزای آنیونی، ۹۷٪ برای ماده رنگزای کاتیونی) نشان می‌دهد، در حالی که غشای سرامیکی دفع ۹۶٪/۸ برای ماده رنگزای آنیونی و ۲۰٪ برای ماده رنگزای کاتیونی را دارد. برای دفع نمک، غشاهای DK و DL دفع ۶۰٪ از NaCl و ۹۸٪ از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد در این جا هدف جداسازی ماده رنگزا از نمک است پس مقدار دفع نمک توسط غشا بایستی کم باشد که جداسازی امکان پذیر شود و این جداسازی نمی‌تواند توسط DK و DL به خوبی صورت پذیرد. اما مقدار دفع نمک در غشای سرامیکی برای NaCl و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  به ترتیب مقدار ۷٪ و ۳۹٪ می‌باشد. بنابراین غشای سرامیکی مناسب در جداسازی هر دو نمک NaCl و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  در یک مرحله از غشا از محلول مواد رنگزا می‌باشد و نیز شار تراوا بالایی را فراهم می‌نماید [۳۲].

جدول ۹ خلاصه‌ای از غشاهای پلیمری و سرامیکی استفاده شده برای جداسازی ماده رنگزا و نمک در تحقیقات دهه اخیر را نشان می‌دهد. با توسعه نانو فناوری، غشا سرامیکی با لایه فعال (اندازه حفره کمتر از ۵-۱۰ nm) ساخته شده که منجر به ایجاد کاربردهای در فرآیند شیمیایی شامل غذا، دارو و تصفیه پساب می‌باشد. ما<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۲] حذف سه ماده رنگزای واکنشی آنیونی روی غشایی با لایه جداسازی  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  با اندازه حفره متوسط ۱۱۶ nm و پایه  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مطالعه نمودند. در اینجا جداسازی ماده رنگزا و نمک بهبود یافته است، مخصوصاً با حضور  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ، که جداسازی برای غشا NF پلیمری مشکل بود. دفع نمک در محلول ماده رنگزا توسط این غشا کمتر از ۲٪/۱۲ برای NaCl و ۱۴٪/۳ برای  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  است. هنگامی که غلظت نمک در محلول رنگزا بیشتر از ۵ g/l شود، جداسازی نمک همراه ماده رنگزا

جدول ۹- مقالات اخیر در زمینه جداسازی ماده رنگزا و نمک

ردیف	مشخصات غشا	نام رنگزا و نمک	دفع رنگزا و نمک	مرجع
۱	غشا NF پلیمری تجاری با بار منفی	آبی درخشان <sup>۲</sup> $\text{Na}_2\text{SO}_4$	در فشار ۱۰ bar و pH=۴/۴ دفع $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ۵/۷٪ و ماده رنگزا ۵/۹۹٪	[۲۷]
۲	غشا UF سرامیکی تجاری ۳۰،۵۰ و ۱۵۰ kDa	پساب کارخانه نساجی ماده رنگزا+نمک+سود+افزودنی‌ها	درصد رنگ‌بری برابر ۹۸-۸۲٪	[۳۲]
۳	غشا UF سرامیکی تجاری با ۱۵۰ kDa	سه ماده رنگزای واکنشی آنیونی	دفع نمک کمتر از ۲٪/۱۲ برای NaCl و ۱۴٪/۳ برای $\text{Na}_2\text{SO}_4$	[۴۲]
۴	غشایی با لایه جداسازی $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ با اندازه حفره متوسط ۱۱۶ nm و پایه $\text{Al}_2\text{O}_3$	واکنشی سیاه <sup>۳</sup> NaCl	دفع ماده رنگزا ۴۵٪/۶ فشار ۱ bar	[۳۵]

<sup>۱</sup> Ma<sup>۲</sup> Brilliant blue<sup>۳</sup> Reactive black 5



1. N. Abidi, E. Errais, J. Duplay, A. Berez, A. Jrad, G. Schaefer, M. Ghazi, K. Semhi, M. Trabelsi Ayadi, "Treatment of dye-containing effluent by natural clay", *J. Cleaner Prod.* 1-19, **2014**.
2. R.M. Christie, "*Colour Chemistry*", 2nd ed, The royal society of chemistry, **2015**.
3. A. Demirbas, "Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review", *J. Hazard. Mater.* 167, 1-9, **2009**.
4. R. D. Saini, "Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water", *IJChER*, 9, 121-136, **2017**.
5. A. K. Verma, R. R. Dash, P. Bhunia, "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters", *J. Environ. Manage.* 93, 154-168, 2012.
6. M. A. Kamaruddin, M. S. Yusoff, H. A. Aziz, C. O. Akinbile, "Recent Developments of Textile Waste Water Treatment by Adsorption Process: A Review", *IJSRK*, 1, 60-73, **2013**.
7. م. یزدانی، م. آرامی، س. ه. بهرامی، "رنگبری رنگزاهای نساجی در سیستم‌های تک‌جزیی و دوجزییی با استفاده از جاذب معدنی"، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۶، ۱۶۴-۱۵۳، **۱۳۹۱**.
8. R. Salehi, F. Dadashian, E. Ekrami, "Acid Dyes Removal from textile wastewater using waste cotton activated carbon: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies", *Prog. Color Colorants Coat.* 11, 9-20, **2018**.
9. ف. کوهستانی، م. نوری، "مروری بر غشا لیاف توخالی و کاربرد آن در حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۶، ۴۲-۱۹، **۱۳۹۵**.
10. M. R. Gadekar, M. M. Ahammed, "Coagulation / flocculation process for dye removal using water treatment residuals: modelling through artificial neural networks", *Desalin. Water Treat.* 3994, 1-9, **2016**.
11. ف. اوشنی، ر. مرندی، س. رسولی، روش های تهیه پوشش‌های نانوساختاری  $TiO_2$  در فرآیند فوتوکاتالیزوری راکتورهای ثابت، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱، ۱۸-۱۱، **۱۳۹۰**.
12. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresour. Technol.* 77, 247-255, **2001**.
13. S. Zhao, Z. Wang, "A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination", *J. Membr. Sci.* 1-39, **2016**.
14. D. Barredo-Damas, A. Bes-Pia, M. I. Alcania, J. A. Miranda, "Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration", *Desalin.* 250, 623-628, **2010**.
15. Y. I. Komolikhov, L. A. Blaginina, "Technology of ceramic micro and ultrafiltration membranes (Review)", *Refract. Ind. Ceram.* 43, 183-186, **2002**.
16. M. Z. Avdičević, K. Košutić, Slaven Dobrović, "Effect of operating conditions on the performances of multichannel ceramic UF membranes for textile mercerization wastewater treatment", *Environ. Technol.* 3330, 1-13, **2016**.
17. D. d. Silva Biron, V. d. Santos, M. Zeni, "*Ceramic membranes applied in separation processes*", Switzerland, Springer, **2017**.
18. L. W. Jye, A. F. Ismail, "*Nanofiltration Membranes Synthesis, Characterization, and Applications*", CRC Press, **2016**.
19. A.J. Burggraaf, K. Keizer, "*Synthesis of Inorganic membranes*", R.R. Bhawe, New York, **1991**.
20. V. Gitis, G. Rothenberg, "*Ceramic membranes, new opportunities and practical applications*", Wiley-VCH, **2016**.
21. C. Falamaki, M. Beyhaghi, Slip casting process for the manufacture of tubular alumina microfiltration membranes, *Mater Sci-Poland.* 27, 426-441, **2009**.
22. S. K. Amin, H. A. M. Abdallah, M. H. Roushdy, S. A. El-Sherbiny, "An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes", *IJAER.* 11, 7708-7721, **2016**.
23. P. Fana, K. Zhenb, Z. Zanc, Z. Chaob, Z. Jianb, J. Yun, "Preparation and development of porous ceramic membrane supports fabricated by extrusion technique", *Chem. Eng. Trans.* 55, 277-282, **2016**.
24. A. J. Burggraaf, L. Cot, "*Fundamental of inorganic membrane science and technology*", Elsevier, **1997**.
25. V. Tajer-Kajinebaf, H. Sarpoolaky, T. Mohammadi, "Synthesis of Nanostructured Anatase Mesoporous Membranes with Photocatalytic and Separation Capabilities for Water Ultrafiltration Process", *Int. J. Photoenergy*, 1, 1-11, **2013**.
26. R. Ahmad, J. K. Kim, J. H. Kim, J. Kim, "Well-organized, mesoporous nanocrystalline  $TiO_2$  on aluminamembranes with hierarchical architecture: Antifouling and photocatalytic activities", *Catal. Today*, 282, 2-12, **2016**.
27. X. Z. Wei; S. X. Wang, Y. Y. Shi, H. Xiang, J. Y. Chen, "Application of positively charged composite hollow-fiber nanofiltration membranes for dye purification", *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 14036-14045, **2014**.
28. S. Barredo-Damas, M.I. Alcaina-Miranda, M.I. Iborra-Clar, J.A. Mendoza-Roca, "Application of tubular ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of integrated textile wastewaters", *Chem. Eng. J.* 192, 211-218, **2012**.
29. Z. Gozalvez, D. Sanz-Escribano, J. Lora-Garcia, M.C. Leon Hidalgo, "Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry", *Desalin.* 222, 272-279, **2008**.
30. G. C. Sahoo, R. Halder, I. Jedidi, A. Oun, H. Nasri, P. Roychoudhury, S. Majumdar, S. Bandyopadhyay, R. Ben Amar, "Preparation and characterization of microfiltration apatite membrane over low cost clay-alumina support for decolorization of dye solution", *Desalin. Water Treat.* 1-10, **2016**.
31. S. Barredo-Damas, M. I. Alcaina-Miranda, M. I. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, M. Gemma, "Effect of pH and MWCO on textile effluents ultrafiltration by tubular ceramic membranes", *Desalin. Water Treat.* 27, 81-89, **2011**.
32. P. Chen, X. Ma, Z. Zhong, F. Zhang, W. Zing, Y. Fan, "Performance of ceramic nanofiltration membrane for desalination of dye solutions containing NaCl and  $Na_2SO_4$ ", *Desalin.* 404, 102-111, **2017**.
33. Y. Cai, Y. Wang, X. Chen, M. Qiu, Y. Fan, "Modified colloidal sol-gel process for fabrication of titania nanofiltration membranes with organic additives", *J. Membr. Sci.* 476, 432-441, **2015**.
34. R. Kreiter, M.D.A. Rietkerk, B.C. Bonekamp, H.M. Veen, V.G. Kessler, J.F. Vente, "Sol-gel routes for microporous zirconia and titania membranes", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 48, 203-211, **2008**.
35. X. Da, J. Wen, Y. Lu, M. Qiu, Y. Fan, "An aqueous sol-gel process for the fabrication of high-flux YSZ nanofiltration membranes as applied to the nanofiltration of dye wastewater", *Sep. Purif. Technol.* 152, 37-45, **2015**.
36. I. Agirre, P.L. Arias, H.L. Castricum, M. Creatore, J.E. ten Elshof, G.G. Paradis, P.H.T. Ngamou, H.M. van Veen, J.F. Vente, "Hybrid organosilica membranes and processes: Status and outlook", *Sep. Purif. Technol.* 121, 2-12, **2014**.
37. S. Zeidler, P. Puhlfuerss, U. Kaetzel, I. Voigt, "Preparation and characterization of new low MWCO ceramic nanofiltration membranes for organic solvents", *J. Membr. Sci.* 470, 421-430, **2014**.

## مقاله

38. T. Tsuru, M. Miyawaki, T. Yoshioka, M. Asaeda, "Reverse osmosis of nonaqueous solutions through porous silica-zirconia membranes", *AIChE*. 52, 522-531, **2006**.
39. A. Aouni, C. Fersi, B. Cuartas-Urbe, A. Bes-Pía, M.I. Alcaina-Miranda, M. Dhahbi, Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes, *Desalin*. 297, 87-96, **2012**.
40. D. Barredo-Damas, M. I. Bes-Pia, A. Iborra-Clar, M. I.; Iborra-Clar, A. Mendoza-Roca, "Ceramic membrane behavior in textile wastewater ultrafiltration", *Desalin*. 250, 623-628, **2010**.
41. E. Alventosa-deLara, S. Barredo-Damas, E. Zuriaga-Agustí, M. Alcaina-Miranda, "Ultrafiltration ceramic membrane performance during the treatment of model solutions containing dye and salt", *Sep. Purif. Technol*. 129, 96-105, **2014**.
42. X. Ma, P. Chen, M. Zhou, Z. Zhong, F. Zhang, W. Xing, "Tight ultrafiltration ceramic membrane for separation of dyes and mixed salts (both NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in textile wastewater treatment", *Ind. Eng. Chem. Res*. 56, 7070-7079, **2017**.