



حذف منگنز از محلول آبی با استفاده از غشا نانوفیلتراسیون پلی اتر سولفون / پلی وینیل پیرولیدون: بررسی اثر درصد پلیمر، پلی وینیل پیرولیدون و غلظت یون منگنز

صدیقه دارومی^{۱*}، رامین یاوری^{۱*}، محمد علی آرون^۲

^۱ سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و سوخت هسته‌ای، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران، ایران

^۲ دانشگاه تهران، دانشکده فنی فومن، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی: ۴۳۵۸۱-۳۹۱۱۵، گیلان، ایران

چکیده

در این پژوهش برای حذف منگنز به عنوان یکی از فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنایع شیمیایی و نیز یکی از رادیوایزوتوپ‌های تولید شده القایی در آب راکتورهای هسته‌ای، از فرآیند غشایی نانوفیلتراسیون استفاده شده است. غشای مورد نظر از پلیمر پلی اتر سولفون و به روش وارونگی فاز تهیه شد و برای افزایش خواص غشا از پلی وینیل پیرولیدون به عنوان یک افزودنی آبدوست در محلول پلیمری استفاده گردید. اثر پارامترهایی چون درصد پلیمر، پلی وینیل پیرولیدون و غلظت یون منگنز به عنوان عوامل موثر بر حذف منگنز مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد شرایط بهینه برای حذف منگنز در ۲۰ درصد وزنی پلی اتر سولفون ۰/۲۵ درصد وزنی پلی وینیل پیرولیدون با غلظت یون منگنز ۲ ppm بدست آمد که در این حالت شار عبوری برابر ۲۱/۹۹ لیتر بر متر مربع بر ساعت و درصد زدایش منگنز ۸۱/۴۷٪ می‌باشد.

کلمات کلیدی: منگنز، پلی اتر سولفون، وارونگی فاز، پلی وینیل پیرولیدون،

مقدمه

امروزه آلودگی آب‌ها توسط فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین نگرانی محققین از نقطه نظر زیست محیطی است. در میان فلزات سنگین، منگنز که در طی فعالیت صنایع مختلف شیمیایی به محیط زیست رها شده آلوده‌کننده بسیار رایج در پساب‌ها و آب‌های زیرزمینی است. از سوی دیگر این عنصر به عنوان یک رادیوایزوتوپ (منگنز-۵۴) در آب راکتور نیروگاه‌های هسته‌ای یافت می‌شود که در طی فرآیند انحلال و فرسایش تجهیزات استیل بکار رفته در



راکتورهای هسته‌ای وارد آب راکتور شده و در نهایت از طریق پرتوژی القایی تولید می‌شود. حضور این عنصر در محیط زیست و در نتیجه، ورود آن به بدن موجودات زنده صدمات و عوارض جبران ناپذیری را به دنبال دارد. بنابراین حذف آن از پساب صنایع شیمیایی و آب راکتور بسیار ضروری و مهم است. روش‌های مختلفی مانند رسوب دهی شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، شناورسازی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی و ... برای حذف این یون از پساب‌ها ارایه شده است. [۱]. در بین این روشها، استفاده از فرآیند غشایی بر پایه نیرو محرکه فشار بدلیل عدم تغییر فاز، راندمان بالا برای محلول‌های رقیق، عدم تولید پسمانهای ثانوی و ... نسبت به سایر روش‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. [۲]. اما فرایند نانوفیلتراسیون به عنوان یکی از فرآیندهای غشایی بواسطه استفاده از فشارهای پایین و در نتیجه مصرف انرژی پایین، شار عبوری بالا در مقایسه با اسمز معکوس و در نهایت توانایی بالای آن در حذف یونهای دو یا چند ظرفیتی توجه محققین را در این زمینه به شدت به خود معطوف کرده است و در تهیه غشاهای مورد استفاده در این حیطه، غالباً از پلی‌اتر سولفون بدلیل خواص شیمیایی، حرارتی و مقاومت مکانیکی اش استفاده شده است. از معایب این نوع غشا آب‌گریزی و گرفتگی بالا است که افزایش قدرت آبدوستی یک روش خوب برای بهبود عملکرد این نوع غشاها می‌باشد. برای این منظور از روش‌هایی چون پرتوافکنی فرابنفش، ترکیب با مواد آبدوست، پیوند پلیمریزاسیون، پیوند پلاسما و غیره برای اصلاح غشا استفاده شده که در این بین مخلوط کردن با مواد غیرآلی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳]. بنابراین، در این تحقیق از پلی‌اتر سولفون برای تهیه غشای نانوفیلتر و پلی‌وینیل‌پیرولیدون به عنوان یک افزودنی آبدوست برای افزایش خاصیت آبدوستی و شار عبوری آن استفاده شده است و در ادامه تاثیر مقادیر مختلف پلی‌وینیل‌پیرولیدون، پلی‌اتر سولفون و یون منگنز به عنوان عوامل موثر بر شار عبوری و درصد زدایش آن مورد بررسی قرار گرفته است.

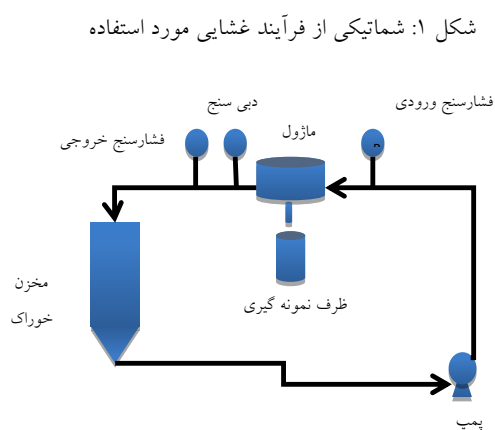
مواد و روش‌ها

در این پروژه از پلی‌اتر سولفون با جرم مولکولی 58000 g/mol تهیه شده از شرکت BASF آلمان و ان-متیل-۲-پیرولیدون با جرم مولکولی $99/13 \text{ g/mol}$ به عنوان حلال و پلی‌وینیل‌پیرولیدون با جرم مولکولی 25000 g/mol به عنوان افزودنی آبدوست به محلول پلیمری، که هر دو از شرکت مرک آلمان تهیه شده استفاده گردید.



باقی مواد با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک یا فلوکا تهیه شده است. برای تهیه غشا، درصد مشخصی از پلی اتر سولفون بتدریج به ۵۰ میلی لیتر حلال ان-متیل-۲-پیرولیدون اضافه شده و اجازه داده شد تا مخلوط طی مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه توسط همزن مکانیکی جهت حصول به محلول شفاف هم زده شود و پس از آن برای از بین رفتن حباب‌های موجود در محلول، این ترکیب ابتدا به مدت ۱۵ دقیقه درون اولتراسونیک و سپس ۲۴ ساعت در محیط قرار داده شد. در ادامه این محلول توسط دستگاه فیلم کش به صورت یک فیلم نازک روی شیشه، فیلم‌کشی و برای ۲۴ ساعت درون ظرفی حاوی آب گذاشته شد تا طی پدیده وارونگی فازی خلل و فرج لازم بر روی آن ایجاد گردد. در نهایت غشاهای تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزاد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. **برای تهیه غشاهای حاوی پلی وینیل پیرولیدون، ابتدا درصد مشخصی از پلی وینیل پیرولیدون به حلال اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه درون اولتراسونیک قرار داده می شود سپس مانند قبل پلی اتر سولفون به محلول اضافه می گردد.**

جهت انجام آزمون‌های تراوایی غشاهای سنتز شده از سیستم غشایی که شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده استفاده شد در این سیستم، خوراک به صورت عرضی از سطح غشا عبور داده می‌شود. همچنین برای محاسبه شار عبوری از غشا از رابطه ۱ استفاده شده است که در آن V حجم مایع عبور کرده از غشا با سطح مقطع A در مدت

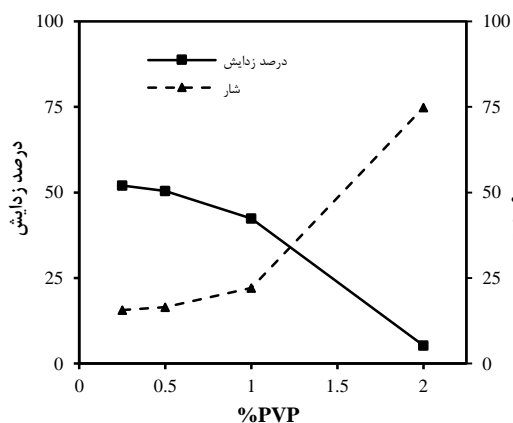


زمان t می‌باشد. برای بررسی درصد زدایش منگنز توسط غشاهای سنتز شده از آنالیز اسپکتروفتومتری فرابنفش استفاده شده است که در آن با استفاده از تشکیل کمپلکس‌های رنگی منگنز با فرمالدکسیم و اندازه‌گیری میزان جذب در طول موج مشخص به تعیین مقدار یون منگنز پیش و پس از آزمایش پرداخته شد. [۴].

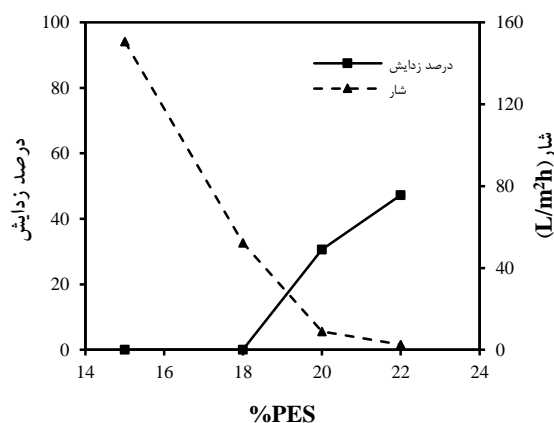
$$J = \frac{V}{t \times A} \quad \text{(رابطه ۱)}$$

بحث و نتیجه گیری

برای بررسی تاثیر غلظت پلی اتر سولفون بر میزان پس زنی منگنز، غشاهای مختلف حاوی ۱۵، ۱۸، ۲۰ و ۲۲ درصد وزنی از این پلیمر در حلال ان-متیل-۲-پیرولیدون ساخته و آزمون تراوایی در فشار ۱۰ بار انجام شد شکل ۲ اثر غلظت پلیمر بر روی شار عبوری و درصد زدایش منگنز را نشان می دهد. با توجه به شکل ۲، مشاهده می شود که شار عبوری از غشا با افزایش غلظت پلیمر کاهش می یابد. علت این امر در افزایش ویسکوزیته محلول، کاهش کسر فضای خالی و قطر حفرات با افزایش غلظت پلیمر است [۵]. با افزایش غلظت پلیمر و در نتیجه آن افزایش ویسکوزیته، جدایش فازی آهسته تر شده که مانع تبادل نفوذی بین حلال و غیر حلال و کاهش سرعت نفوذ غیر حلال به داخل پلیمر می شود و باعث می شود غلظت پلیمر در فصل مشترک بین محلول پلیمری و حمام غیر حلال افزایش یابد که در نتیجه تخلخل کمتر شده و شار عبوری از غشا نیز کمتر خواهد شد [۶]. از سوی دیگر با افزایش غلظت پلیمر درصد زدایش منگنز افزایش می یابد که می تواند به دلیل کاهش تخلخل و کاهش قطر حفرات باشد. از آنجا که مقدار شار در ۲۲٪ وزنی پلیمر بسیار پایین بوده بنابراین مقدار بهینه برای درصد پلیمر بکار رفته، ۲۰٪ وزنی در نظر گرفته شد.



شکل ۳: تاثیر مقادیر مختلف PVP بر شار عبوری از غشا، و درصد زدایش منگنز در فشار ۱۰ بار و زمان ۳۰ دقیقه و غلظت یون منگنز ۲۰ ppm

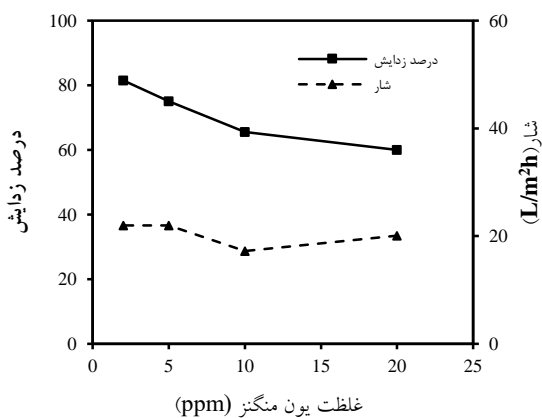


شکل ۲: تاثیر غلظت پلیمر PES بر شار عبوری از غشا، و درصد زدایش منگنز در فشار ۱۰ بار و زمان ۳۰ دقیقه و غلظت یون منگنز ۲۰ ppm

برای افزایش آب دوستی و در نتیجه افزایش شار عبوری، از پلی وینیل پیرولیدون به عنوان یک افزودنی آب دوست استفاده شده است. بنابراین در ادامه غشاهای حاوی ۲۰ درصد وزنی پلی اتر سولفون به همراه ۰/۲۵،

۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی از پلی وینیل پیرولیدون تهیه شد و مورد آزمایش تراوایی قرار گرفت شکل ۳ شار عبوری از غشا و درصد زدایش منگنز را در درصدهای مختلف پلی وینیل پیرولیدون نشان می‌دهد. با افزایش درصد پلی وینیل پیرولیدون شار عبوری از غشا افزایش و درصد زدایش کاهش یافته است که این افزایش شار می‌تواند به دلیل افزایش چگالی حفره، کاهش ضخامت موثر لایه متراکم بدلیل حفرات توخالی غیرعادی^۱ در لایه پایه و یا افزایش آب دوستی سطح غشا و درون حفرات باشد [۷]. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش تراوایی با آنکه درصدهای بالاتر پلی وینیل پیرولیدون شار را بیشتر افزایش می‌دهد اما زدایش کمتر می‌شود بنابراین غشا حاوی ۰/۲۵٪ وزنی پلی وینیل پیرولیدون برای ادامه کار انتخاب شده است.

برای بررسی تاثیر غلظت یون منگنز در خوراک ورودی بر روی شار عبوری و درصد زدایش، از خوراک ورودی با غلظت های یون منگنز ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ ppm استفاده شد. شکل ۴ تاثیر غلظت یون منگنز بر روی شار عبوری از غشا و درصد زدایش را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت یون منگنز شار عبوری از



غشا و درصد زدایش کاهش می‌یابد که این امر به بار سطح غشا مربوط می‌شود [۸]. افزایش غلظت باعث خستگی شدن بار منفی سطح غشا توسط کاتیون‌ها (Mn^{2+}) می‌شود و نیروی دافعه بین سایت‌های منفی غشا و آنیون‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه عبور آنیون‌ها از غشا بیشتر می‌شود و از آنجایی که برای حفظ موازنه، آنیون‌ها و کاتیون‌ها نمی‌توانند مستقل عمل کنند، عبور کاتیون‌ها از غشا نیز بیشتر می‌شود و درصد زدایش کاهش می‌یابد [۹].

شکل ۴: تاثیر غلظت یون منگنز در خوراک بر شار عبوری

از غشا، و درصد زدایش منگنز در فشار ۱۰ بار و زمان ۳۰ دقیقه

نتیجه گیری

در این پژوهش از فرآیند نانوفیلتراسیون و بکارگیری غشای پلی‌اترسولفون برای حذف منگنز از پساب استفاده شد و اثر پارامترهایی چون درصد پلیمر و پلی وینیل پیرولیدون در ساخت غشا و غلظت یون منگنز بر میزان شار

^۱ . macrovoids



عبوری و درصد زدایش منگنز بررسی گردید. نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت پلیمر شار عبوری از غشا کاهش و درصد زدایش منگنز افزایش می یابد همچنین با افزایش مقدار پلی وینیل پیرولیدون شار عبوری از غشا افزایش اما درصد زدایش منگنز کاهش می یابد. که با بهینه سازی این دو پارامتر و در نهایت با بررسی غلظت یون منگنز، شرایط بهینه برای حذف منگنز در ۲۰ درصد وزنی پلی اتر سولفون و ۰/۲۵ درصد وزنی پلی وینیل پیرولیدون با غلظت یون منگنز ۲ ppm بدست آمد که در این حالت، شار عبوری ۲۱/۹۹ لیتر بر متر مربع بر ساعت و درصد زدایش منگنز ۸۱/۴۷٪ می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده پیشنهاد می شود اثر یون های مزاحم و عملکرد غشا در زدایش یون منگنز در محیط های واقعی پساب بررسی شود.

منابع

- [1] D. S. Patil, S. M. Chavan, and J. U. K. Oubagaranadin, "A review of technologies for manganese removal from wastewaters," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 468–487, 2016.
- [2] S. Mondal, C. Hsiao, S. R. Wickramasinghe, B. Engineering, and F. Collins, "Nanofiltration / Reverse Osmosis for Treatment of Coproduced Waters," *Environ. Prog.*, vol. 27, no. 2, pp. 173–179, 2008.
- [3] B. Van der Bruggen and B. Van Der Bruggen, "Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: a review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 1, pp. 630–642, 2009.
- [4] Z. Marczenko and M. Balcerzak, "Manganese," *Anal. Spectrosc. Libr.*, vol. 10, pp. 253–261, 2000.
- [5] G. Bakeri, A. F. Ismail, M. Shariaty-niassar, and T. Matsuura, "Effect of polymer concentration on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 103–111, 2010.
- [6] A. Ghaee, J. Barzin, A. F. Ismail, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, and A. F. Ismail, "Chitosan/polyethersulfone composite nanofiltration membrane for industrial wastewater treatment," *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 4, pp. 213–220, 2013.
- [7] E. Saljoughi, M. Amirilargani, and T. Mohammadi, "Effect of Poly (vinyl pyrrolidone) Concentration and Coagulation Bath Temperature on the Morphology , Permeability , and Thermal Stability of Asymmetric Cellulose Acetate Membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, no. 5, pp. 2537–2544, 2009.
- [8] Â. E. Lebrun, Y. Xu, and R. E. Lebrun, "Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type," *J. Memb. Sci.*, vol. 158, no. 1, pp. 93–104, 1999.
- [9] L. Paugam, S. Taha, G. Dorange, P. Jaouen, and F. Quéméneur, "Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition," *J. Memb. Sci.*, vol. 231, no. 1, pp. 37–46, 2004.