



حذف رنگزا از پساب صنایع نساجی با استفاده از غشای الیاف توخالی پلی آکریلونیتریل

تارا عاقبتی^۱، مهدی نوری^{۲*}، مرجان عباسی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۵۶

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

۳- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۷۵۶

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۴/۲/۱۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۹/۲۰

چکیده

غشای پلیمری نامتقارن الیاف توخالی پلی آکریلونیتریل طی ریسندگی خشک و تر تهیه شد. با توجه به اهمیت تاثیر شکل و ساختار الیاف توخالی بر عملکرد جداسازی، متغیرها در ریسندگی مانند ترکیب منعقدکننده‌ها جهت به دست آوردن غشای لیف توخالی بهینه تغییر داده شد. آب با درصدهای متفاوت گلیسرین به عنوان منعقدکننده داخلی و حمام انعقاد استفاده گردید. اثر غلظت گلیسرین بر عملکرد تراوایی و جداسازی الیاف توخالی مورد بررسی قرار گرفت و از رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ با استفاده از مازول غشای الیاف توخالی جهت اندازه‌گیری عملکرد جداسازی استفاده گردید. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویسی FE-SEM جهت بررسی مقطع عرضی الیاف توخالی حاصل استفاده شد و همچنین استحکام الیاف توخالی توسط دستگاه استحکام‌سنج الیاف اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان داد که نفوذپذیری الیاف توخالی با افزایش گلیسرین به منعقدکننده داخلی و حمام انعقاد افزایش می‌یابد. به علاوه، الیاف توخالی ریسیده‌شده در مقدار کم‌تر گلیسرین نفوذپذیری هیدرولیکی پایین‌تر، بازده جداسازی بیشتر و استحکام بیشتر را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: حذف رنگزا، رنگزای مستقیم قرمز ۸۰، الیاف توخالی، جداسازی، پلی آکریلونیتریل، ریسندگی تر.

Dye Removal from Textile Effluent Using Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membrane

T. Aghebati, M. Nouri*, M. Abbasi

Textile Engineering Department, University of Guilan, P.O. Box: 3756, Rasht, Iran

Received: 11-11-2014

Accepted: 06-04-2015

Available online: 11-12-2015

Abstract

Polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber membranes were manufactured through the dry-jet wet spinning. Considering importance effect of structure of hollow fiber to separation performance, spinning parameters such as coagulants composition were changed to achieve suitable hollow fiber membranes. Water with different amount of glycerin was used as the bore liquid and coagulation bath. The effects of the glycerin concentration on the hollow fiber permeation and separation performance were investigated. Direct red 80 was used to measure the separation performance of hollow fiber module. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was used to analyze the structure of the hollow fibers. The results proved that permeation is increased by adding glycerin to external and internal coagulation bath. In addition, hollow fibers spun in lower glycerin value would indicate lower hydraulic permeability, higher separation and higher tensile strength. *J. Color Sci. Tech.* 9(2015), 177-185©. Institute for Color Science and Technology.

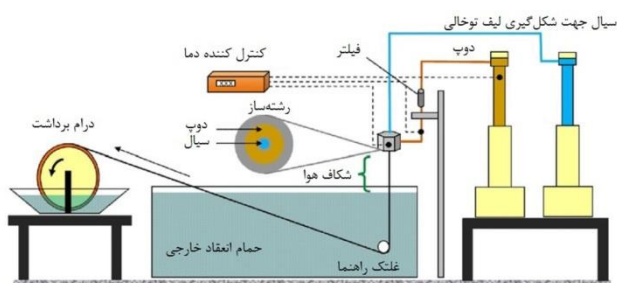
Keywords: Dye removal, Direct red 80, Hollow fiber, Separation, Polyacrylonitrile, Wet spinning.

۱- مقدمه

در حال حاضر، مقدار زیادی از پساب صنایعی مانند نساجی، چاپ، کاغذ، چرم و پلاستیک که دارای ترکیبی از رنگ‌های مصنوعی می‌باشند ایجاد و وارد محیط زیست می‌شوند [۵-۱]. در این میان پساب صنایع نساجی که حجم قابل توجهی از آب و رنگ‌ها جهت رنگرزی محصولات خود مصرف می‌کنند [۶، ۷]، رنگ‌زاهای مصنوعی سمی شناخته شده است که نیاز به حذف دارند. به طور خاص، رنگ‌زاهای آزوی مستقیم به علت سرعت پایین حذف این رنگ‌زاهای تصفیه‌هوازی و تخریب محصولات آنها مانند آمین‌های آروماتیک، نگرانی‌های زیادی را برای محیط زیست فراهم می‌کنند [۸]. امروزه روش‌های مختلفی مانند انعقاد، لخته‌سازی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، جذب، فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون ازن و تصفیه بیولوژیکی برای حذف آلاینده‌ها از پساب استفاده می‌شود [۹، ۱۰]. از طرف دیگر فناوری غشایی جهت تصفیه پساب‌های نساجی و رشته‌های دیگر بسیار موثر و مورد توجه واقع شده است که مزیت اصلی آن عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی است [۱۰]. در اوایل دهه ۱۹۶۰ و با تولید غشاهای نامتقارن زمینه پیشرفت در صنعت ساخت غشا و در نتیجه، کاربردهای گسترده‌تر و مهم‌تر فرآیندهای غشایی در انجام جداسازی‌های گوناگون فراهم گردید که در این میان غشاهای پلیمری کاربردی‌تر می‌باشند [۱۱]. غشاهای الیاف توخالی به طور گسترده‌ای دارای کاربردهایی چون فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، تصفیه آب آشامیدنی (برای حذف باکتری، ویروس و مواد آلی)، جهت آزادسازی کنترل شده‌ی مواد خاص، دیالیز، جداسازی گازها، اسمز معکوس، نمک‌زدایی (به علت نیمه نفوذپذیری)، غلظت‌دهی، خالص‌سازی و رسوب‌دهی محصولات مختلف در رشته‌های متنوع می‌باشد [۱۲-۱۵]. غشاهای مختلف نظیر لیف توخالی، لوله‌ای و ورقه‌ای قابل تولید هستند اما غشای الیاف توخالی دارای چندین ویژگی مفید است که آن را برای صنایع جذاب می‌کند. از جمله ویژگی‌های جذاب غشای الیاف توخالی عبارتند از: کارایی بالاتری در واحد حجم، استحکام مناسب، انرژی مورد نیاز بسیار کم جهت تولید، سطح بزرگ به ازای واحد حجم، و انعطاف‌پذیری مناسب [۱۶-۲۰]. از طرف دیگر برخی از جداسازی‌هایی که توسط فرآیندهای غشایی صورت می‌گیرند توسط سایر روش‌های جداسازی امکان‌پذیر نیست. با توجه به اینکه غشاهای ضخامت بسیار کمی دارند انتقال جرم در آنها با سرعت بالایی نسبت به سایر روش‌های جداسازی انجام می‌شود و علاوه بر آن انجام فرآیندهای جداسازی غشایی در دمای محیط امکان‌پذیر است [۱۱].

پلی‌آکریلونیتریل که در این تحقیق از آن برای ساخت الیاف توخالی استفاده شده است از مواد نساجی متداول مورد استفاده در تولید الیاف نساجی است [۲۱] و از طریق فرآیند ریسندگی خشک و

تر قابل تبدیل به غشاهای لیف توخالی می‌باشد [۲۲]. شکل ۱ فرآیند تولید الیاف توخالی را به طور شمایی نشان می‌دهد. در این فرآیند محلول پلی‌آکریلونیتریل از نازل رشته‌ساز که در بالای حمام انعقاد قرار گرفته خارج می‌شود و یک ضدحلال به مرکز رشته‌ساز جهت شکل‌گیری لیف توخالی تزریق می‌شود. فاصله بین حمام و نازل باعث شکل‌گیری ساختار متخلخل می‌شود [۲۱].



شکل ۱: شکل شمایی ریسندگی خشک و تر.

فرآیند ریسندگی لیف توخالی ممکن است ساده به نظر برسد، در عین حال پیدا کردن شرایط مناسب برای به دست آوردن شکل و عملکرد نفوذ مطلوب کاری دشوار است. شرایط ریسندگی مانند طراحی و ابعاد رشته‌ساز، ترکیب محلول ریسندگی، ترکیب منعقدکننده داخلی، حمام انعقاد، دمای ریسندگی، سرعت جریان دوپ و منعقدکننده داخلی، سرعت برداشت، طول شکاف هوا بر الیاف توخالی نهایی تأثیر می‌گذارند [۲۳، ۱۶]. در چند سال اخیر پژوهش‌های زیادی در زمینه اثر شرایط عملیاتی ساخت غشا بر ساختار و کارایی غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی‌آکریلونیتریل انجام شده است. برای مثال در سال ۲۰۰۶ اثر حضور حلال در منعقدکننده خارجی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که خاصیت نفوذپذیری برای الیاف منعقد شده در حمام حاوی ضدحلال خالص بیشتر از الیاف منعقد شده در حمام حاوی حلال بود [۲۲].

استفاده از فناوری غشا برای تصفیه پساب نساجی جهت بازیابی ترکیبات با ارزش از پساب و همچنین استفاده مجدد از آب و رنگ‌ها در حال پیشرفت است [۲۴]. به عنوان مثال اکبری و همکاران [۲۵] غشای الیاف توخالی نانوفیلتراسیون به وسیله فوتوگرافت کردن یک منومر بر روی سطح غشای الیاف توخالی اولترافیلتراسیون تولید کرده‌اند. از آنجایی که پلی‌آمید الیافی است که قابلیت رنگرزی با اکثر رنگ‌زاهای نساجی را دارد بنابراین استفاده از این غشا به تنهایی باعث رسوب رنگ‌ها روی غشا شده است که موجب کاهش شار طی فیلتراسیون می‌شود. این غشاء نانوفیلتراسیون قابلیت حذف رنگ‌زای بیش از ۹۷٪ و شار آب خالص بالاتر از $\frac{l}{h m^2 bar}$ در محلول حاوی رنگ‌زای قرمز مستقیم ۸۰ را دارد.

۲-۲- تهیه الیاف توخالی

الیاف توخالی به روش ریسندگی خشک و تر از محلول $\frac{PAN}{DMSO}$ ۱۲ wt٪ ریسیده شد. منعقدکننده داخلی و منعقدکننده خارجی (یا حمام انعقاد) به ترتیب حاوی درصد‌های حجمی متفاوت از آب مقطر و گلیسرین هستند، که شامل ۰.۴٪، ۰.۳٪، ۰.۲٪، ۰.۱٪ و ۰٪ می‌باشند. قطر خارجی رشته‌ساز ۱ میلی‌متر و قطر روزنه‌ی داخلی رشته‌ساز ۰.۶۴ میلی‌متر است. دمای حمام‌های انعقاد 23 ± 2 درجه سانتی‌گراد بود. نرخ تغذیه دوپ ریسندگی در خروجی نازل ریسندگی ۱.۰۳ ml/min، نرخ خروج ضدحلال داخلی ۱.۰۸ ml/min و طول شکاف هوا ۲۳ cm انتخاب شد. الیاف توخالی تازه ریسیده شده جهت حذف حلال باقی‌مانده به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر غوطه‌ور شد و سپس به مدت یک روز در دمای محیط خشک گردید.

۲-۳- بررسی شکل الیاف توخالی

ریزساختار و مقطع عرضی غشاهای لیف توخالی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی از نوع FE-SEM، هیتاچی مدل s-4160 پس از پوشش‌دهی با طلا مورد مطالعه قرار گرفتند. اندازه‌گیری استحکام الیاف توسط دستگاه استحکام‌سنج مدل micro50 ساخت شرکت شرلی (کشور انگلستان) در دمای محیط انجام شد. فاصله بین دو فک ۲۰ سانتی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۱.۰۱ mm/min بود. جهت محاسبه تنش کششی نهایی σ_a از رابطه ۱ استفاده شد.

$$\sigma_a = \frac{4F}{\pi(D_o^2 - D_i^2)} \quad (1)$$

که F نیروی پارگی، D_o قطر خارجی و D_i قطر داخلی الیاف توخالی می‌باشد.

۲-۴- آماده‌سازی ماژول لیف توخالی و اندازه‌گیری نفوذپذیری هیدرولیکی

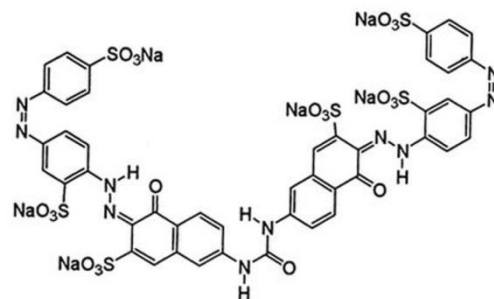
ماژول از ۵ قطعه لیف توخالی به طول ۱۵ cm ساخته شده است که انتهای این الیاف توسط یک چسب سیلیکون شفاف آب‌بندی شده است. تمام قطعات در یک پوشش استوانه‌ای شفاف قرار دارد. آب داخل مخزن از طریق لوله‌ی مرکزی الیاف توخالی با نرخ جریان ۴.۵ l/min به گردش درمی‌آید. نفوذپذیری آب نرم در فشارهای مختلف (بار ۰.۲، ۰.۴، ۰.۶، ۰.۸، ۱.۰، ۱.۲، ۱.۴، ۱.۶، ۱.۸، ۲.۰، ۲.۲) برای الیاف توخالی منعقدشده در حمام‌های گلیسرین متغییر اندازه‌گیری شد. در هر فشار، آزمایش سه بار تکرار شد و میانگین آن گزارش شد. میزان دبی جرمی نفوذپذیری برای الیاف متفاوت اندازه‌گیری شد. برای محاسبه نفوذپذیری هیدرولیکی از رابطه ۲ استفاده شد:

در فرآیندهای تصفیه بایستی به قابلیت حذف رنگزا بیش از ۹۰٪ توجه کرد. بنابراین در سال‌های اخیر با توجه به این حقیقت که غشاهای به شکل الیاف توخالی دارای مزایای بیشتری نسبت به غشاهای ورقه‌ای مسطح می‌باشند، محققین توجه خود را به تصفیه محلول‌های حاوی رنگ توسط این غشاها متمرکز کرده‌اند [۲۶]. به طور خلاصه با انتخاب مواد و روش ساخت مناسب غشای الیاف توخالی ساخته شده است که امکان شار نفوذی مناسب و جداسازی بیش از ۹۰٪ برای یک محلول رنگی خاص را فراهم می‌کند. کنترل کردن فرآیندهایی همانند فوتوگرافت کردن آسان نیست، هزینه تولید بالایی نیاز دارد و ساخت چنین الیافی با مقیاس زیاد امکان‌پذیر نمی‌باشد. بنابراین ساخت غشای مناسب‌تر جهت تصفیه محلول رنگی، نیاز به تجزیه و تحلیل فرآیند ساخت غشای الیاف توخالی جدید دارد که در نهایت می‌توان با صرف انرژی و هزینه کم و تولید انبوه الیاف با کارایی بالا را بدست آورد. تحقیقات انجام شده در مورد غشای الیاف توخالی پلی‌آکریلونیتریل [۲۲، ۱۳] متمرکز بر روش ساخت و مطالعه ساختار غشائی الیاف تهیه شده می‌باشد و کاربرد این نوع الیاف توخالی در حذف مواد رنگزا مورد بحث قرار نگرفته است. با توجه به تأثیر شرایط ریسندگی بر خواص غشای الیاف توخالی در این مقاله تأثیر استفاده از گلیسرین در حمام انعقاد بر خواص و قابلیت حذف رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ توسط غشاء الیاف توخالی پلی‌آکریلونیتریل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلی‌آکریلونیتریل مورد استفاده محصول شرکت پلی‌آریل ایران، اصفهان می‌باشد که یک کوپلیمر دارای ۶٪ وینیل‌استات، با متوسط وزن مولکولی ۷۰-۱۰۰ کیلو دالتون می‌باشد. دی‌متیل‌سولفوکسید محصول شرکت سیگما-آلد ریچ و گلیسرین از شرکت مرک تهیه شد. رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ با نام تجاری WEGOCET RED F3B محصول شرکت وگشاید^۱ استفاده گردید. این رنگزا دارای وزن مولکولی ۱۳۷۳.۰۸ g/mol است که ساختار مولکولی آن در شکل ۲ ارائه شده است.

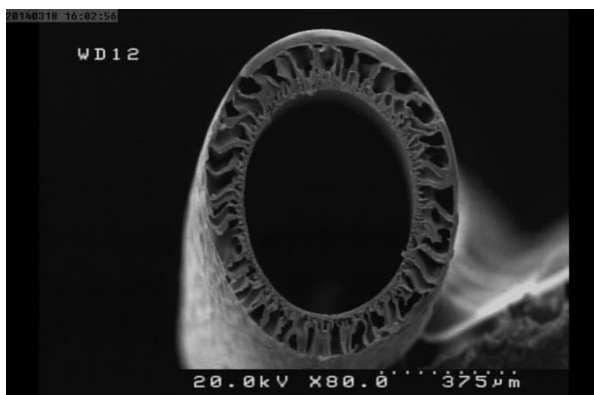


شکل ۲: ساختار رنگزای قرمز مستقیم ۸۰.

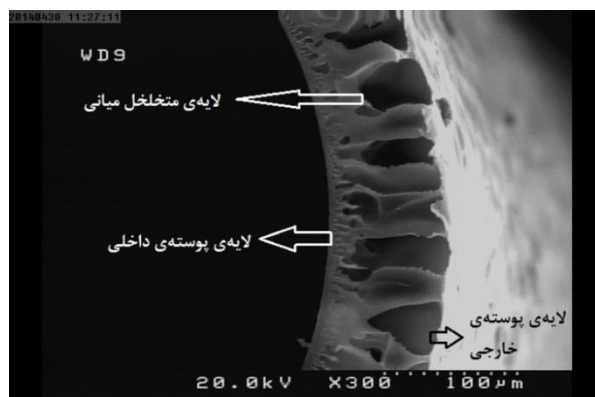
1- Wegscheider

کم‌تری از لایه داخلی است که می‌توان آن را به فاصله شکاف هوای نسبتاً زیاد (۲۳ cm) تولید این الیاف نسبت داد. چون الیاف حاصله دارای لایه متراکم داخلی است، چیدمان ترجیح داده شده برای انجام جداسازی توسط این الیاف به این شکل است که جریان سیال از طریق کانال داخلی غشای لیف توخالی به گردش درآمده و جریان نفوذی از طریق دیواره خارجی الیاف خارج شود.

شکل الیاف توخالی نوریس تا حد زیادی به ترکیب منعقدکننده داخلی بستگی دارد [۲۷]. شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف منعقد شده در منعقدکننده‌های حاوی ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۰ درصد گلیسیرین را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد گلیسیرین در حمام انعقاد اندازه‌ی حفره‌ها افزایش یافته است به طوری که بزرگ‌شدن اندازه حفره‌ها در نمونه‌های منعقد شده در حمام حاوی ۳۰٪ و ۱۰٪ گلیسیرین کاملاً مشهود است. ضخامت دیواره داخلی متراکم به ترتیب با افزایش درصد گلیسیرین در منعقدکننده‌ها افزایش می‌یابد. دلیل تغییر در میزان تخلخل الیاف توخالی تهیه شده به روش ریسندگی خشک و تر اینگونه است که به طور کلی نرخ انعقاد سریع منجر به تشکیل ماکروحفره و ساختار حفره مانند می‌شود، درحالی‌که نرخ انعقاد پایین‌تر منجر به تشکیل ساختار اسفنج مانند می‌شود [۲۸].



شکل ۳: تصویر FE-SEM مقطع عرضی الیاف توخالی ریسیده شده در حمام حاوی ۳۰٪ گلیسیرین.



شکل ۴: تصویر FE-SEM مقطع عرضی الیاف توخالی ریسیده شده و تقسیم‌بندی لایه‌های آن.

$$J = A L_p \Delta P \quad (2)$$

که در آن J نرخ جریان حجمی آب cm^3/s ، A مساحت سطح داخلی الیاف توخالی (cm^2) ، L_p نفوذپذیری هیدرولیکی $(\text{cm}/\text{sec} \cdot \text{atm})$ و ΔP فشار اعمال شده (atm) می‌باشد.

۲-۵- بررسی حذف رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ توسط غشای الیاف توخالی

محلول $\text{mg/l } 0.1$ از رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ جهت انجام آزمایش جداسازی تهیه شد. سپس این محلول رنگزا داخل مخزن دستگاه اندازه‌گیری تراوانی قرار داده شد و محلول با اختلاف فشار 0.75 بار و دبی 4.5 l/min در داخل کانال غشای الیاف توخالی به گردش درآمد. بعد از حصول 100 میلی‌لیتر محلول جداسازی شده، جهت اندازه‌گیری مقدار غلظت رنگزا در محلول جداسازی شده و پساب باقی‌مانده از طیف‌سنج عبوری UV-Visible مدل Cintra10 استفاده شد. اندازه‌گیری و میزان رنگزای جدا شده از محلول اولیه رنگزا از طریق رابطه ۳ محاسبه گردید.

$$R \% = 1 - \frac{C_p}{C_h} \times 100 \quad (3)$$

که در آن R درصد جداسازی رنگزا، C_p غلظت رنگزا در محلول نفوذی و C_h غلظت رنگزا در مخزن است.

۳- نتایج و بحث

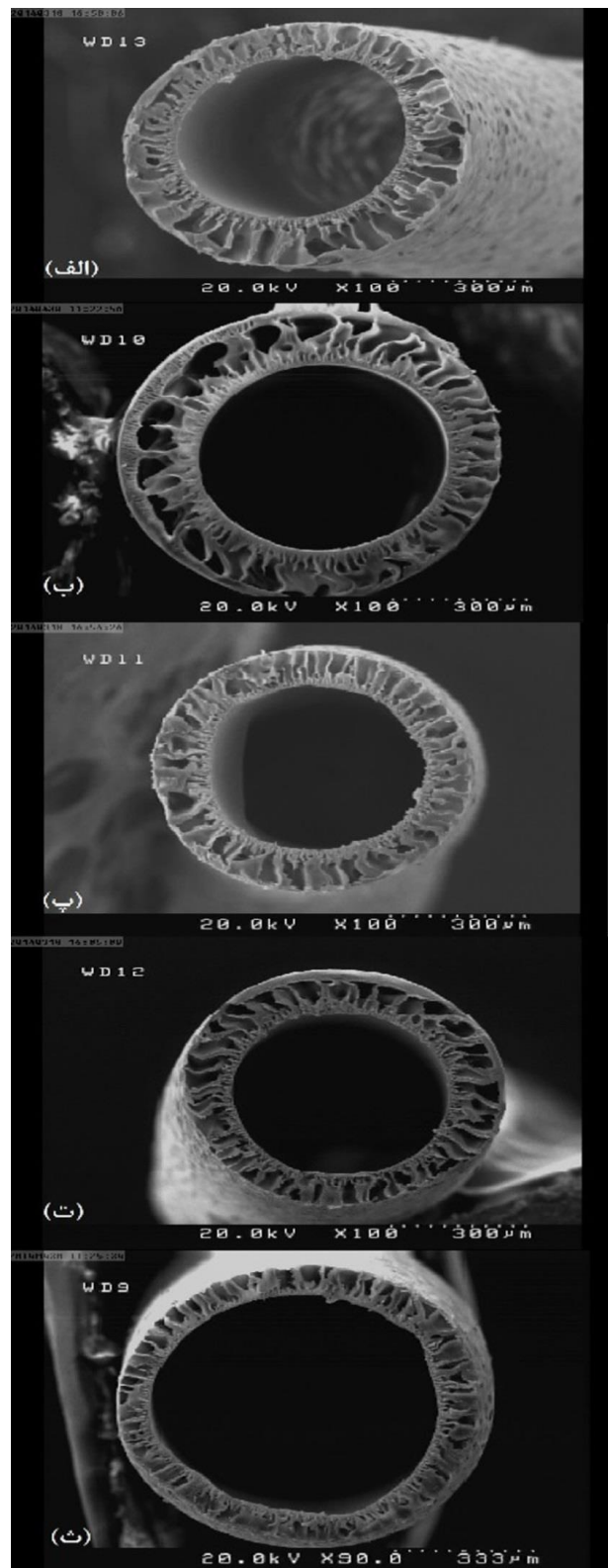
۳-۱- مطالعه ساختار توسط FE-SEM و خواص مکانیکی الیاف توخالی

به منظور مطالعه ریزساختار، وجود تخلخل و تجزیه و تحلیل شکل غشای الیاف توخالی تصاویر میکروسکوپ الکترونی FE-SEM تهیه شد. شکل‌های ۳ تا ۶ تصاویر FE-SEM این الیاف را نشان می‌دهد. نمونه‌ای از تصویر FE-SEM از سطح مقطع عرضی الیاف توخالی حاصل از فرآیند ریسندگی خشک و تر در شکل ۳ نشان داده شده است. این لیف از محلول ریسندگی ۱۲ درصد وزنی پلیمر و در ترکیب حمام انعقاد خارجی و منعقدکننده داخلی گلیسیرین ۳۰٪ منعقد شده است. تصاویر، ساختار معمول نامتقارن با لایه اسفنجی همراه با حفرات انگشت مانند که یک لایه نازک پوسته متراکم بر روی سطح خارجی است را نشان می‌دهند. ساختار غشای لیف توخالی به سه لایه تقسیم‌بندی می‌شود که در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که از شکل ۴ می‌توان مشاهده کرد این الیاف دارای لایه میانی اسفنج مانند می‌باشند، تخلخل از سطح داخلی الیاف آغاز شده و تا لایه خارجی ادامه می‌یابد. لایه خارجی دارای ضخامت

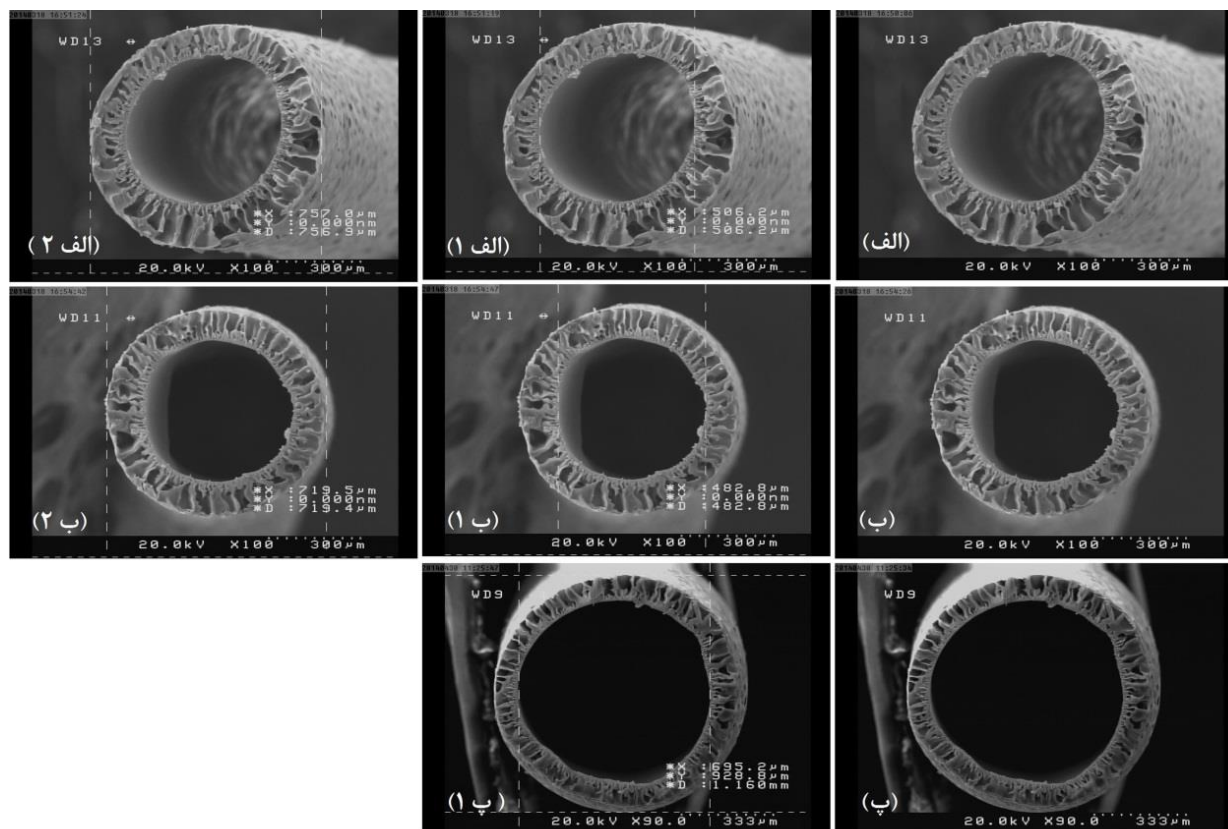
با توجه به اینکه نرخ تبادل حلال و ضدحلال بعد از خروج از رشته‌ساز به علت حضور گلیسیرین و افزایش گرانیروی منعقدکننده داخلی کاهش یافته است در نتیجه ضخامت دیواره داخلی متراکم با افزایش گلیسیرین افزایش یافته است. اما چون فاصله هوایی زیاد بوده و حمام انعقاد طول کمی دارد (در حدود ۵ سانتی‌متر) و زمان کوتاهی در داخل حمام انعقاد می‌باشد منعقدکننده خارجی عکس منعقدکننده داخلی عمل کرده و همان‌طور که می‌بینیم ضخامت دیواره خارجی با افزایش گلیسیرین کم شده است که می‌تواند منجر به افزایش نفوذپذیری هیدرولیکی شود.

۳-۲- بررسی خاصیت تراوایی الیاف توخالی

با افزایش گلیسیرین در حمام انعقاد خارجی و منعقدکننده داخلی از ۰ تا ۴۰ درصد همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد، نفوذپذیری هیدرولیکی یا همان L_p که از رابطه ۲ به دست آمد در فشارهای متفاوت، تغییر می‌کند. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌گردد با افزایش درصد حجمی گلیسیرین در منعقدکننده‌های داخلی و خارجی میزان نفوذپذیری هیدرولیکی افزایش می‌یابد. با افزایش گلیسیرین تا ۲۰ درصد حجمی در منعقدکننده داخلی و خارجی میزان افزایش نفوذپذیری هیدرولیکی قابل توجه و محسوس نمی‌باشد اما با افزایش گلیسیرین از ۲۰ تا ۴۰ درصد میزان افزایش نفوذپذیری هیدرولیکی کاملاً مشخص می‌باشد. بنابراین با افزایش گلیسیرین در منعقدکننده‌های داخلی و خارجی از ۲۰ تا ۴۰ درصد در تولید غشای الیاف توخالی می‌توان الیافی با نفوذپذیری هیدرولیکی بیشتری تولید کرد که در نتیجه می‌توان گفت که نرخ جداسازی این الیاف با افزودن گلیسیرین در منعقدکننده داخلی و خارجی در طی تولید، افزایش می‌یابد. همانگونه که بیان شد این افزایش نفوذپذیری هیدرولیکی را می‌توان به کاهش ضخامت دیواره متراکم داخلی الیاف یا به کاهش ضخامت دیواره‌ی الیاف از ۰ تا ۴۰ درصد گلیسیرین نسبت داد. کاهش این ضخامت با مقایسه تصاویر FE-SEM شکل ۶ قسمت الف ۱ و ۲، شکل ۶ قسمت ب ۱ و ۲، شکل ۶ قسمت پ ۱ مشهود است. برای مثال دو برابر ضخامت دیواره‌ی الیاف (قطر خارجی - قطر داخلی) منعقدشده در آب که فاقد گلیسیرین است $250.8 \mu\text{m}$ ، دو برابر ضخامت دیواره الیاف منعقدشده در منعقدکننده‌های حاوی ۲۰٪ گلیسیرین $236.7 \mu\text{m}$ و دو برابر ضخامت دیواره الیاف منعقدشده در منعقدکننده‌های حاوی ۴۰٪ گلیسیرین $233.6 \mu\text{m}$ است. پس با افزودن گلیسیرین در حمام انعقاد ضخامت دیواره الیاف کاهش یافته است و از این رو نرخ نفوذپذیری یا نفوذپذیری هیدرولیکی افزایش می‌یابد.



شکل ۵: تصویر FE-SEM مقطع عرضی الیاف توخالی رسیده شده و منعقدشده در حمام انعقاد حاوی (الف) ۰، (ب) ۱۰، (پ) ۲۰، (ت) ۳۰ و (ه) ۴۰ درصد گلیسیرین.



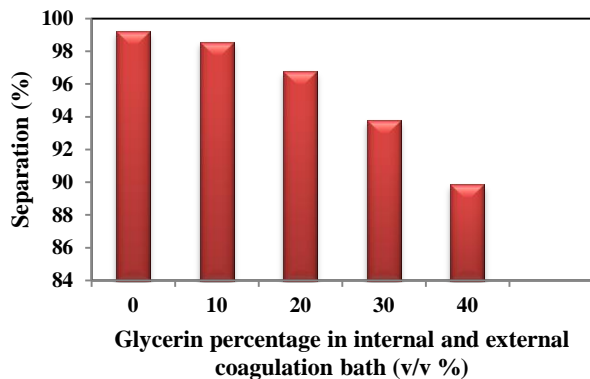
شکل ۶: تصویر FE-SEM مقطع عرضی الیاف توخالی ریسیده شده به ترتیب از (الف) تا (پ) الیاف منعقدشده در منعقدکننده‌های حاوی ۰، ۲۰ و ۴۰ درصد گلیسیرین الف ۱ و ۲، پ ۱ و ۲، پ ۱ به ترتیب مشخص‌کننده اندازه قطر داخلی و خارجی این الیاف است.

به صورت مرحله جداگانه حذف گردید. در نهایت با این روش الیافی با نفوذپذیری هیدرولیکی بسیار مناسب و در نتیجه بازده جداسازی بسیار بالا تولید شد. برای مثال نفوذپذیری هیدرولیکی آب خالص برای نمونه‌هایی که در حمام انعقاد داخلی حاوی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد گلیسیرین تولید شده‌اند تحت فشار ۱ bar به ترتیب برابر با ۹۰، ۲۴، ۹۸، ۹۸، ۱۲۲، ۵۷، ۲۳۵، ۹۱ و ۴۲۵، ۲۸ $l/m^2 h bar$ است که بسیار بالاتر از نتایج ذکر شده در تحقیقات مشابه بوده و منجر به جداسازی با سرعت بالاتر می‌شود.

۳-۳- بررسی حذف رنگزا

شکل ۷ تغییرات درصد جداسازی رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ را با استفاده از الیاف تولید شده از منعقدکننده‌های داخلی و خارجی حاوی مقادیر مختلف گلیسیرین نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، الیاف منعقد شده در حمام فاقد گلیسیرین دارای قابلیت جداسازی ۹۹،۲٪ برای رنگزای مذکور می‌باشد، که نشانگر این است که توسط این الیاف می‌توان محلول تصفیه شده فاقد رنگزا تولید کرد.

زایپنگ و همکارانش [۲۹] در نتایج پژوهش‌های خود با اصلاح غشاهای الیاف توخالی تغییر درصد جداسازی و نفوذپذیری هیدرولیکی را مطالعه کردند. برای مثال نانو اکسید تیتانیم و پلی‌وینیل‌الکل بر روی الیاف توخالی پلی‌وینیلیدین‌فلوراید پوشش داده شد و شرایط بهینه این آزمایشات منجر به تولید الیافی با نفوذپذیری هیدرولیکی آب خالص $2.18 \pm 0.69 l/m^2 h bar$ و درصد جداسازی برای رنگزای قرمز کنگوی ۱،۵٪ $96 \pm$ شد. همچنین اکبری و همکارانش [۲۵] نشان دادند که با فوتوگرافت کردن یک منومر روی سطح غشای الیاف توخالی از جنس پلی‌آمید جهت ایجاد بار منفی روی سطح غشا میزان بهینه نفوذپذیری هیدرولیکی آب خالص $15 l/m^2 h bar$ و درصد جداسازی برای رنگزای قرمز مستقیم ۸۰، ۹۷٪ است. درصد جداسازی شرایط بهینه در هر دو روش بالاتر از ۹۰٪ بوده که قابل قبول است ولی میزان نفوذپذیری هیدرولیکی نسبتاً پایین است. در نتایج حاصل شده در این پژوهش با تغییر شرایط (تغییر درصدهای گلیسیرین در حمام انعقاد داخلی و منعقدکننده داخلی) طی فرآیند تولید به صورت تک‌مرحله‌ای ساختار الیاف توخالی اصلاح گردید که با این اصلاح نیاز به مرحله‌ای دیگر همچون پوشش دهی بعد از تولید یا فوتوگرافت کردن



شکل ۸: تغییرات درصد جداسازی برای لیاف منعقد شده در درصدهای متفاوت گلیسرین.

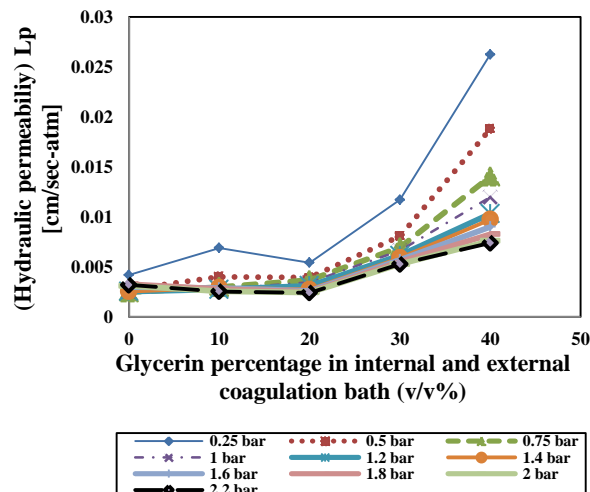
نفوذپذیری هیدرولیکی و بازده بالاتری داشته باشد. با تغییر شکل این لیاف سعی گردید تا میزان نفوذپذیری هیدرولیکی این لیاف و در نتیجه نرخ جداسازی توسط این لیاف افزایش یابد. این عمل با تغییر ترکیب منعقدکننده‌های داخلی و خارجی حاصل شد.

همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود با افزودن ۱۰ درصد حجمی گلیسرین به منعقدکننده‌ها میزان جداسازی ۹۸٫۵٪ شد، که باز هم میزان جداسازی مناسب و قابل قبول بوده، اما میزان نفوذپذیری آن افزایش چشم‌گیری نداشت. به همین ترتیب، درصد جداسازی لیف منعقد شده در حمام حاوی ۲۰٪ گلیسرین ۹۶٫۷٪، لیف منعقد شده در حمام حاوی ۳۰٪ گلیسرین ۹۳٫۷٪ و لیف منعقد شده در حمام حاوی ۴۰٪ گلیسرین ۸۹٫۹٪ است. همان‌طور که قبلاً در بخش مطالعه تراوانی لیاف توخالی ذکر شد با افزودن گلیسرین به منعقدکننده‌های داخلی و خارجی تا ۲۰٪ درصد میزان نفوذپذیری هیدرولیکی افزایش زیادی نداشت، پس می‌توان جهت تعیین لیافی با نفوذپذیری هیدرولیکی بالا و درصد حذف رنگزا بهینه از بین لیافی که در حمام‌های انعقاد حاوی ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد گلیسرین منعقد شده‌اند، انتخاب کرد. که در این میان لیاف منعقد شده در حمام حاوی ۳۰ و ۲۰ درصد گلیسرین دارای حذف رنگزا بالاتر از ۹۰٪ می‌باشند.

اختلاف کمی (۳٪) در حذف رنگزا توسط دو لیف مذکور وجود دارد. در صورتی که حذف بیشتر رنگزا مد نظر باشد بهتر است لیاف را در حمام حاوی ۲۰٪ گلیسرین منعقد کرد اما در صورتی که نرخ جداسازی بالاتر مدنظر باشد لیاف بهتر است در حمام حاوی ۳۰٪ منعقد شوند.

۳-۴- بررسی خواص مکانیکی

شکل ۹ استحکام لیاف توخالی منعقد شده در درصدهای متفاوت گلیسرین را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش



شکل ۷: تغییرات نفوذپذیری هیدرولیکی لیاف توخالی منعقد شده در درصدهای متفاوت گلیسرین.

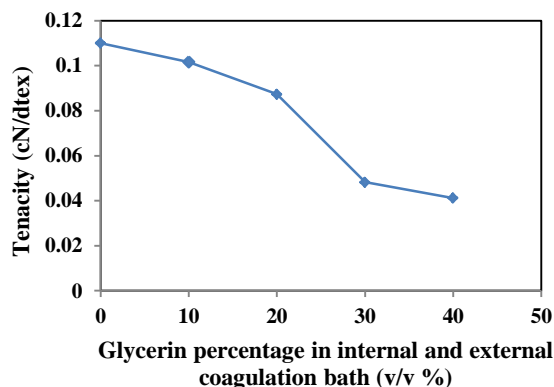
سازوکارهای جداسازی رنگزا توسط غشاء لیاف توخالی شامل اثر اندازه پردی و طرد دونان بین غشا و محلول می‌باشد [۲۶]. در این میان مهم‌ترین سازوکار در جداسازی رنگزا سازوکار اندازه پردی می‌باشد. یک غشاء لیاف توخالی با توجه به شرایط حمام انعقاد دارای حفرات با اندازه مشخص می‌باشد به نحوی که در شرایط جداسازی مولکول‌های با اندازه کوچک‌تر از حفرات غشاء از آن عبور می‌کنند و مولکول‌های با اندازه بزرگ‌تر از اندازه حفرات غشاء امکان عبور نداشته و طرد می‌گردند. در شرایط تولید غشاء لیاف توخالی پلی‌اکریلونیتریل، چون اندازه رنگزای مستقیم قرمز ۸۰ بزرگ‌تر از اندازه حفرات موجود در غشا است بنابراین جداسازی رنگزا توسط این غشا با درصد بسیار بالا از طریق سازوکار پردی صورت گرفته است. از طرف دیگر رنگزای قرمز مستقیم ۸۰ دارای شش گروه سولفونیک می‌باشد که این گروه‌های عاملی باعث می‌شود این رنگزا چگالی بار یونی زیادی داشته باشد. همچنین در پلی‌اکریلونیتریل استفاده شده به عنوان پلیمر تشکیل‌دهنده غشاء لیاف توخالی، حضور پیوندهای سه‌گانه ($N \equiv C-$) باعث می‌شود جداره پلیمر یا سطح خارجی کانال داخلی لیاف دارای بار منفی شود. بنابراین دافعه قوی بین پلیمر و رنگزا ایجاد می‌شود. که این سازوکار که تحت عنوان طرد یونی شناخته شده است باعث افزایش بازده جداسازی رنگزا توسط غشاء لیاف توخالی پلی‌اکریلونیتریل می‌گردد.

در جداسازی رنگزا توسط غشاء لیاف توخالی علاوه بر درصد جداسازی و حذف رنگزا از پساب، سرعت جداسازی نیز دارای اهمیت می‌باشد. در لیاف توخالی ریسیده شده در حمام آب و بدون حضور گلیسرین، با توجه به نفوذپذیری هیدرولیکی پایین و در نتیجه سرعت بسیار پایین جداسازی و بازده پایین این لیاف بهتر است اصلاحاتی روی این لیاف صورت پذیرد که دارای جداسازی بالاتر از ۹۰٪ و

۴- نتیجه گیری

غشای الیاف توخالی متخلخل در ترکیب منعقدکننده داخلی و خارجی متفاوتی از گلیسرین و آب (از ۰ تا ۴۰ درصد گلیسرین به آب) تولید شد. اثر ترکیب منعقدکنندهها بر ساختار غشا، عملکرد غشاهای حاصل در فرآیندهای جداسازی محلول حاوی رنگزای قرمز مستقیم ۸۰، خواص مکانیکی و نفوذپذیری هیدرولیکی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش گلیسرین در منعقدکنندهها، چون حفره‌های بیشتری در غشا شکل می‌گیرند استحکام الیاف حاصل افت می‌کند و مقدار نفوذپذیری هیدرولیکی با حضور گلیسرین در منعقدکنندهها افزایش می‌یابد. شیب این افزایش، در بالاتر از ۲۰٪ گلیسرین بیشتر می‌باشد. همچنین با افزایش گلیسرین در منعقدکنندهها تا ۳۰٪، می‌توان به مقدار قابل قبول جداسازی (بالاتر از ۹۰٪) دست یافت. الیاف منعقد شده در حمام حاوی ۲۰ الی ۳۰ درصد گلیسرین از لحاظ استحکام، نفوذپذیری و جداسازی بهینه می‌باشند. استفاده از گلیسرین در حمام انعقاد منجر به تولید الیاف با تخلخل بیشتر، استحکام کششی پایین‌تر، نفوذپذیری هیدرولیکی بالاتر، درصد جداسازی پایین‌تر شده است بنابراین باید در استفاده از این نوع از ترکیبات در حمام انعقاد بهینه‌سازی صورت پذیرد که این مقدار بهینه برای گلیسرین حدود ۲۰٪ پیشنهاد می‌گردد.

گلیسرین در حمام انعقاد، استحکام کاهش می‌یابد یعنی در استفاده بلند مدت از الیاف مشکل ایجاد می‌شود و طول عمر مفید این الیاف کاهش می‌یابد پس باید از گلیسرین کمتری در منعقدکنندهها استفاده کرد. از طرف دیگر با افزایش گلیسرین، نفوذپذیری، اندکی افزایش می‌یابد پس بهتر است در حمام انعقاد از گلیسرین بیشتری استفاده کرد. همچنین با افزایش گلیسرین درصد جداسازی کاهش می‌یابد. بنابراین باید یک میزان بهینه برای استفاده از گلیسرین در حمام انعقاد انتخاب کرد که با توجه به موارد بیان شده در بخش‌های قبلی حدوداً ۲۰٪ است.



شکل ۹: تغییرات استحکام الیاف توخالی منعقد شده در درصد‌های متفاوت گلیسرین.

۵- مراجع

- M. Amini, M. Arami, N. M. Mahmoodi, A. Akbari, Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane. *Desalination*. 267(2011), 107-113.
- N. M. Mahmoodi, O. Masroui, A. M. Arabi, Synthesis of porous adsorbent using microwave assisted combustion method and dye removal. *J. Alloys. Compd.* 602(2014), 210-220.
- Y. Hamzeh, A. Ashori, E. Azadeh, A. Abdulkhani, Removal of acid orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 32(2012), 1394-1400.
- A. Salima, K.-S. Ounissa, M. Lynda, B. Mohamed, Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs). *Procedia Engineering*. 33(2012), 38-46.
- Y. F. Wang, B.Y. Gao, Q. Y. Yue, Y. Wang, Z. L. Yang, Removal of acid and direct dye by epichlorohydrin-dimethylamine: Flocculation performance and floc aggregation properties. *Bioresour. Technol.* 113(2012), 265-271.
- N. M. Mahmoodi, R. Salehi, M. Arami, Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination*. 272(2011), 187-195.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77(2001), 247-255.
- N. Gopal, M. Asaithambi, P. Sivakumar, V. Sivakumar, Adsorption studies of a direct dye using polyaniline coated activated carbon prepared from Prosopis juliflora. *J. Water Process Engineering*. 2(2014), 87-95.
- J. Mehralipour, A. Shabanlo, M. Samarghandi, H. Zolghadr, Optimization of Affecting Parameters on Performance of the Electrocoagulation/Electroflotation Process by Combine Electrodes (Ti-Al) in Acid Black 1 Dye Decolonization in Aqueous. *J. Color Sci. Tech.* 8(2015), 325-332.
- K. Lu, X. L. Zhang, Y. L. Zhao, Z. L. Wu, Removal of color from textile dyeing wastewater by foam separation. *J. Hazard. Mater.* 182(2010), 928-932.
- R. W. Baker, Membrane technology and application, second edition, John Wiley & Sons Inc., England, 2004. 1-14.
- I. Moch Jr, Membranes, Hollow-Fiber, Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons inc., England, 2001.
- K. Parashuram, S. Maurya, H. Rana, P. Singh, P. Ray, A. Reddy, Tailoring the molecular weight cut off values of polyacrylonitrile based hollow fibre ultrafiltration membranes with improved fouling resistance by chemical modification. *J. Membr. Sci.* 425(2013), 251-261.
- C. Y. Lai, A. Groth, S. Gray, M. Duke, Enhanced abrasion

- resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment. *J. Membr. Sci.* 449(2014), 146-157.
15. 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. Manufacturing Sci. Eng.* 133(2011), 031003_1 - 031003_8.
 16. 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(2005), 259-267.
 17. 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(2012), 57-68.
 18. N. Peng, N. Widjojo, P. Sukitpaneinit, 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(2012), 1401-1424.
 19. C. C. Lin, M. C. Yang, Urea permeation and hydrolysis through hollow fiber dialyzer immobilized with urease: storage and operation properties. *Biomaterials.* 24(2003), 1989-1994.
 20. S. Yu, Y. Zheng, Q. Zhou, S. Shuai, Z. Lü, C. Gao, Facile modification of polypropylene hollow fiber microfiltration membranes for nanofiltration. *Desalination.* 298(2012), 49-58.
 21. 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(1996), 279-291.
 22. 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(2006), 380-387.
 23. D. G. Yu, W. L. Chou, M. C. Yang, Effect of bore liquid temperature and dope concentration on mechanical properties and permeation performance of polyacrylonitrile hollow fibers. *Sep. Purif. Technol.* 51(2006), 1-9.
 24. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, M. Crespi, Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. *Desalination.* 252(2010), 53-59.
 25. A. Akbari, S. Desclaux, J. Rouch, J. Remigy, Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions. *J. Membr. Sci.* 297(2007), 243-252.
 26. 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(2013), 42-50.
 27. M. Rahbari-Sisakht, A. Ismail, T. Matsuura, Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption. *Sep. Purif. Technol.* 88(2012), 99-106.
 28. Q. F. Alsahy, Effect of ethanol concentrations in internal coagulant on the morphology and separation performance of polyethersulfone (PES) hollow fiber UF membranes prepared by PES/ethanol/NMP solution. *Eng. Technol.* 25(2007), 253-265.
 29. X. Li., Y. Chen, X. Hu, Y. Zhang, L. Hu, Desalination of dye solution utilizing PVA/PVDF hollow fiber composite membrane modified with TiO₂ nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 471(2014), 118-129.