

## Nitrate removal from agricultural surface water with nanofiltration system

Reyhaneh Gheyration

Department of Food Engineering and Design, Faculty of Food Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. reyhanehgh84@yahoo.com

### Abstract

**Purpose:** Nitrate-induced environmental effects include effects on surface water, toxicity, and lowering of dissolved oxygen in the receiving waters. Nitrate ion is relatively non-toxic, but its reduction to nitrite by microorganisms can pose serious health risks to humans. Nitrate can oxidize blood hemoglobin and convert it to methemoglobin, which disrupts the oxygenation of the body. In many industries, the climate used in production is polluted, and when it is returned to the environment, insurmountable problems gradually appear. It is recommended to use different membranes for wastewater treatment by nanofiltration method. Other effluents should be treated using this membrane and the performance of nanocomposite membranes made in the treatment process of other effluents should be investigated.

**Findings:** The results of studies show that different discharges have a significant effect on the removal of nitrate from water.

**Conclusion:** Membrane material has a significant effect on the reduction of water parameters.

**Keywords:** Nitrate, Nanofiltration, Purification, Effluent.

---

**Cite this article:** Gheyration, R. (2023). Nitrate removal from agricultural surface water with nanofiltration system. *Biannual journal of halal*, 6(2), p. 51-74. <https://doi.org/10.30502/h.2025.309062.1084>

**Received:** 2023/03/08 ; **Revised:** 2023/04/09 ; **Accepted:** 2023/05/18 ; **Published online:** 2023/07/11

**Article type:** Research Article

**Publisher:** Halal Research Center of Islamic Republic of Iran

©2025/authors retain the copyright and full publishing rights



## حذف نیترات از آب سطحی کشاورزی با سیستم نانوفیلتراسیون

ریحانه غیرتیان

گروه مهندسی و طراحی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. reyhanehgh84@yahoo.com

### چکیده

**هدف:** اثرات زیست محیطی ناشی از نیترات شامل اثر بر آب‌های سطحی، ایجاد سمیت و پایین آوردن اکسیژن محلول در آب‌های پذیرنده می‌باشد. یون نیترات نسبتاً غیرسمی است، اما احیاء آن به نیتريت توسط میکروارگانيسم‌ها می‌تواند خطرات بهداشتی جدی برای انسان‌ها داشته باشد. همچنین نیترات می‌تواند هموگلوبین خون را اکسیده کرده و به مت هموگلوبین تبدیل کند که این ماده عمل اکسیژن‌رسانی به بدن را مختل می‌کند. در بسیاری از صنایع، آب و هوای مصرف شده در تولید، آلوده می‌شوند که در حین بازگرداندن آن به محیط زیست، به تدریج مشکلات غیرقابل حلی پدیدار می‌گردد. پیشنهاد می‌شود از غشاهای مختلف برای تصفیه پساب به روش نانوفیلتراسیون استفاده شود. پساب‌های دیگر با استفاده از این غشاء تصفیه شده و عملکرد غشاء نانوکامپوزیت ساخته شده در فرآیند تصفیه پساب‌های دیگر بررسی شود. یافته‌ها: دبی‌های مختلف تأثیر بسزایی در حذف نیترات از آب داشته است. نتیجه‌گیری: جنس غشاء بر روی میزان کاهش پارامترهای آب تأثیر به‌سزایی دارد.

**کلیدواژه‌ها:** نیترات، نانوفیلتراسیون، تصفیه، پساب.

استناد به این مقاله: ریحانه غیرتیان، (۱۴۰۲). حذف نیترات از آب سطحی کشاورزی با سیستم نانوفیلتراسیون. پژوهشنامه حلال، ۶(۲)، ص ۵۱-۷۴. <https://doi.org/10.30502/h.2025.309062.1084>

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۷؛ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۲۸؛ تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۴/۲۰

نوع مقاله: پژوهشی

ناشر: مرکز ملی تحقیقات حلال جمهوری اسلامی ایران

© ۱۴۰۴ / نویسندگان دارنده حق مؤلف مقاله خود بدون محدودیت هستند.



## ۱. مقدمه

در بسیاری از علوم و صنایع، فرایندهای جداسازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. مواد اولیه طبیعی معمولاً مجموعه‌ای از اجزاء مختلف می‌باشند. برای انجام فرایندهای صنعتی، اغلب می‌بایست، اجزاء ماده خام اولیه را از یکدیگر جدا نموده و از هر یک به نحو مطلوب استفاده نمود. به عنوان مثال، نفت خام حاوی هیدروکربون‌های گوناگون می‌باشد. هرچند که این ماده حیاتی به این صورت قابل استفاده مناسب نیست، ولی در صورت تفکیک، مواد قابل استفاده مهمی چون نفت سفید و بنزین حاصل می‌شود. محصول حاصل از فرایندهای مختلف نیز غالباً نیازمند تفکیک و تلیخیص است. در صورت عدم جداسازی مواد اضافی از محصول، کیفیت محصول کاهش خواهد یافت. به عنوان مثال، در بسیاری از صنایع، آب و هوای مصرف شده در تولید، آلوده می‌گردند که در حین بازگرداندن آن به محیط زیست، به تدریج مشکلات غیرقابل حلی پدیدار می‌شود. در سال‌های اخیر لزوم جداسازی آلودگی از آب و هوا کاملاً ملموس بوده است (۱).

## ۲. فاضلاب

**انواع فاضلاب:** فاضلاب مخلوط رقیقی از انواع آب‌های دور ریختنی بوده و حاصل فعالیت‌های انسان است و بسته به منشاء تشکیل و خواص آن، عمدتاً در ۳ گروه فاضلاب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی تقسیم می‌شود.

### ۲-۱. انواع فاضلاب

**فاضلاب خانگی:** فاضلاب‌های خانگی معمولاً از فاضلاب آشپزخانه، حمام، ماشین لباسشویی و ظرفشویی، دستشویی و یا شستشوی قسمت‌های گوناگون خانه تشکیل می‌شود. خواص این فاضلاب‌ها در سطح یک کشور تقریباً یکسان و تنها غلظت آن تابعی از مقدار مصرف سرانه آب در شهرها متغیر است. اگرچه به شبکه فاضلاب خانگی معروف است، ولی علاوه بر فاضلاب خانگی خالص، دارای فاضلاب حاصل از فروشگاه‌ها، تعمیرگاه‌ها، کارگاه‌ها، رستوران‌ها و سایر مؤسسات نیز می‌باشد که در سطح شهر وارد کانال‌های فاضلاب می‌گردند. لذا، با توجه به نوع و تعداد اینگونه مؤسسات، ممکن است نوع فاضلاب خانگی در شهر تغییر کند.

**فاضلاب صنعتی:** خواص فاضلاب‌های صنعتی بستگی به نوع فرآورده کارخانه داشته و درجه آلودگی این فاضلاب‌ها بسیار متفاوت است. فاضلاب‌های صنعتی در مقایسه با فاضلاب‌های خانگی ممکن است دارای ترکیبات شیمیایی سمی بوده و خاصیت خوردگی و درجه اسیدی بیشتری

داشته باشند، لکن امکان وجود موجودات زنده در آنها کمتر است. فاضلاب‌های صنعتی به دلیل تنوع و دارا بودن کمیت و کیفیت متفاوت از فاضلاب‌های شهری، نیاز به توجه خاصی دارد. بسیاری از فاضلاب‌های صنعتی برای حذف مواد نامناسب، قبل از تخلیه به مجاری فاضلاب‌های شهری، نیازمند پیش‌تصفیه هستند. خصوصیات فاضلاب‌های صنعتی در هر صنعت متفاوت بوده و در نتیجه فرآیندهای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی نیز متفاوت است. فاضلاب‌های صنعتی به دلیل تغییرات جریان و تنوع آلاینده‌های موجود، با فاضلاب خانگی متفاوت بوده و به همین دلیل مسئله تصفیه فاضلاب صنایع، بسیار پیچیده‌تر و پرهزینه‌تر از فاضلاب شهری است.

**فاضلاب‌های کشاورزی:** این نوع فاضلاب از فاضلاب زهکشی مناطق کشاورزی حاصل می‌شود و بیشتر در اجتماعاتی مطرح است که کشاورزی به روش مکانیزه انجام می‌شود. فاضلاب مناطق کشاورزی معمولاً حاوی سموم آفت‌کش‌ها و کودهای شیمیایی است. فاضلاب مخلوط رقیقی از انواع آب‌های دور ریختنی بوده و حاصل فعالیت‌های انسان است و بسته به منشاء تشکیل و خواص آن، عمدتاً در ۳ گروه فاضلاب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی تقسیم می‌گردد. در تصفیه فاضلاب‌ها سه هدف اساسی مورد توجه است: تأمین شرایط بهداشتی (پیشگیری از بیماری‌ها)، حفاظت از محیط زیست، بازیافت (استفاده مجدد) فاضلاب.

### ۳. تاریخچه دفع فاضلاب‌ها

طرح بیرون راندن فاضلاب از محیط زیست، زمانی مطرح شد که انسان زندگی اجتماعی را برگزید. قدیمی‌ترین کانالیزاسیون را می‌توان در آثار تمدن هندیان یافت. در این آثار که تاریخ آن به حدود ۷۰۰۰ سال پیش نسبت داده می‌شود، باقیمانده فاضلاب‌روهایی با دیواره آجری و یا سفالی، برای هدایت فاضلاب‌های خانگی مشاهده می‌شود. در خرابه‌های شهر بابل و نینوا و نیز در جزیره کرت، آثاری از مجاری فاضلاب و آبریزگاه‌های عمومی دیده شده‌اند. در شهرهای یونان و روم قدیم، فاضلاب‌روهایی به قطر ۲ تا ۳ متر وجود داشته که ساختمان آن به ۲۰۰۰ سال پیش از میلاد نسبت داده می‌شود. همچنین در شهر بمبئی، باقیمانده گنداب‌روهایی مشاهده می‌گردد که ساختمان آن به حدود ۱۹۰۰ سال پیش تخمین زده می‌شود. با پیدایش شهرها و گسترش شبکه‌های آبرسانی، انسان برای پاکسازی محیط زندگی خود، بیرون راندن پساب‌های بدست آمده را لازم تشخیص داد. لذا، همزمان با پیشرفت تکنیک شبکه‌های آبرسانی، ساختن شبکه‌های دفاع فاضلاب نیز مورد توجه قرار گرفت. به طوری که امروزه موضوع جمع‌آوری، تصفیه و دفع فاضلاب برای داشتن محیطی سالم در همه جوامع، ضرورت پیدا کرده است.

### ۳-۱. چرخه نیتروژن در طبیعت

حدود ۱۳ درصد از جوّ زمین را نیتروژن تشکیل می‌دهد. مقدار معینی از این نیتروژن، به طور مداوم از جوّ گرفته و به آن بازپس داده می‌شود. به گردش مداوم نیتروژن بین خاک، آب، هوا و موجودات زنده «چرخه نیتروژن» می‌گویند. تمام موجودات زنده برای ادامه حیات به نیتروژن احتیاج دارند. در واقع نیتروژن یکی از اجزای تشکیل دهنده پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک بوده که وجود هر دو برای ادامه حیات ضروری است. بخشی از نیتروژن موجود در هوا هنگام رعد و برق، از آن جدا می‌شود. تخلیه ناگهانی بار الکتریکی باعث می‌شود بخشی از اکسیژن و نیتروژن موجود در هوا با هم ترکیب شوند و اکسیدهای نیتروژن به وجود آید. اکسیدهای نیتروژن پس از حل شدن در آب، با سایر عناصر ترکیب می‌شوند و ترکیبات نیتروژن‌دار تولید می‌کنند. برخی از باکتری‌ها و جلبک‌ها نیز نیتروژن موجود در هوا را جذب می‌نمایند. باکتری‌های خاصی که در ریشه برخی از گیاهان مثل نخود، لوبیا، نخودفرنگی و غیره وجود دارند، نیتروژن هوا را به طور مستقیم جذب کرده و در اختیار گیاهان قرار می‌دهند. گیاهان با استفاده از نیتروژن، پروتئین می‌سازند و جانوران با خوردن گیاهان، این پروتئین‌ها را وارد بدن خود می‌کنند. گیاهان و جانوران پس از مرگ توسط تجزیه‌کنندگان موجود در خاک، تجزیه می‌شوند. به این ترتیب ترکیبات نیتروژن‌دار وارد خاک شده، توسط گیاهان مصرف می‌شوند. جانوران، ترکیبات نیتروژن‌دار را با خوردن گیاهان یا سایر جانوران گیاه‌خوار وارد بدن خود می‌کنند. باکتری‌های تجزیه‌کننده موجود در خاک، مقداری از ترکیبات نیتروژن‌دار خاک را به نیتروژن گازی شکل تبدیل می‌کنند. به این ترتیب تقریباً همان اندازه نیتروژنی که از هوا گرفته و مصرف می‌شود، مجدداً به آن بازمی‌گردد. در واقع نیتروژن موجود در هوا از خاک، اندام‌های مختلف گیاهان و بدن جانوران عبور کرده و در نهایت دوباره هوا می‌شود. این کار ممکن است هزاران و یا حتی میلیون‌ها سال طول بکشد؛ ولی هر مولکول نیتروژن سرانجام به هوا بازمی‌گردد (۱). چرخه نیتروژن شامل یک فرایند بوده که در ادامه به آن اشاره می‌شود.

**تثبیت:** فرآیندی که طی آن نیتروژن گازی به شکل قابل مصرف توسط گیاهان درمی‌آید، تثبیت نام دارد. تثبیت به دو صورت بیولوژیک و غیربیولوژیک امکان‌پذیر می‌باشد. بخش عمده تثبیت به صورت بیولوژیک و توسط باکتری‌های همزیست با ریشه حبوبات مثل ریزوبیوم و یا باکتری آزادی مثل ازتوباکتر انجام می‌شود. این باکتری‌ها دارای آنزیم نیتروژناز می‌باشند که نیتروژن گازی را با هیدرژن برای تولید آمونیاک ترکیب می‌کنند. سپس آمونیاک توسط باکتری به نیتروژن آلی تبدیل

می‌شود. شکل جزئی‌تری از تثبیت توسط رعد و برق انجام می‌شود. در این حالت نیتروژن گازی به  $N_2O_3$  اکسید شده و با آب باران تولید اسید نیتریک می‌نماید (۱،۲).

جذب<sup>۱</sup>: گیاهان نیتروژن را به شکل آمونیوم یا یون نیترات از طریق ریشه‌های خود از خاک جذب می‌کنند. چنانچه نیترات جذب شود، ابتدا به نیتريت و سپس به آمونیوم احیاء می‌گردد، تا در ترکیب آمینو اسیدها، نوکلئوتیدها و یا کلروفیل شرکت کند. حیوانات از طریق خوردن گیاهان، نیتروژن را به صورت مولکول‌های آلی دریافت می‌کنند (۳).

آمونیاک‌سازی یا معدنی شدن<sup>۲</sup>: هنگامی که گیاه یا حیوانی می‌میرد، یا اینکه حیوانی فضولات دفع می‌کند، شکل اولیه نیتروژن موجود در بقایا یا فضولات نیتروژن آلی می‌باشد. باکتری‌ها و در برخی موارد قارچ‌ها، نیتروژن آلی را به آمونیاک تبدیل می‌کند. این فرآیند، نیتروژن را از شکل آلی به شکل معدنی تبدیل می‌نماید. (۳، ۱).

نیترات‌سازی<sup>۳</sup>: اکسیداسیون آمونیوم به نیترات توسط باکتری‌های نیتریفایر در شرایط هوازای نیتریفیکاسیون گویند. این فرآیند در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول آمونیوم توسط گونه‌های نیتروزوموناس به نیتريت تبدیل شده، در مرحله دوم نیتريت توسط گونه‌های نیتروباکتر به نیترات اکسید می‌گردد. مرحله دوم تبدیل، در حیات گیاهان بسیار مهم است؛ زیرا تجمع نیتريت برای گیاهان سمی است (۱، ۲، ۳).

نیترات‌زدایی<sup>۴</sup>: طی این فرآیند نیترات در شرایط غیرهوازای (آنوکسیک) توسط گونه‌هایی نظیر سودوموناس و کلستریدیوم، عمدتاً به گاز نیتروژن احیاء می‌شود. در واقع با این فرآیند چرخه نیتروژن کامل می‌گردد (۱، ۲، ۳).

### ۲-۳. چرخه نیتروژن در آب‌های سطحی

نیتروژن در اثر بارندگی، ذرات گرد و غبار و تخلیه فاضلاب‌ها، به آب‌های سطحی وارد می‌شود. در محیط آبی پدیده آمونیفیکاسیون، نیتریفیکاسیون، و دنیتریفیکاسیون می‌تواند رخ دهد. در آب‌های دریاچه‌ای و لایه هیپولیمینون که فاقد اکسیژن می‌باشد، دنیتریفیکاسیون صورت می‌گیرد (۱).

### ۳-۳. چرخه نیتروژن در آب‌های زیرزمینی

نشت فاضلاب‌های صنعتی و شهری، چاه‌های جاذب فاضلاب‌های خانگی، تخلیه غیربهداشتی

1. assimilation
2. Mineralization
3. Nitrification
4. Denitrification

فاضلاب در سطح زمین، دفع غیربهداشتی کودهای حیوانی، استفاده بی‌رویه از کودهای نیتروژنی در مزارع و باغات کشاورزی و محل‌های تجمع و نگهداری زباله‌ها و گورستان‌ها از مهم‌ترین عوامل تهدیدکننده سلامت آب‌های زیرزمینی است. آلودگی آب‌های زیرزمینی یا از طریق منابع نقطه‌ای مثل چاه‌های جذبی فاضلاب یا از طریق منابع غیرنقطه‌ای مانند مصرف کودهای نیتروژنی در مزارع کشاورزی رخ می‌دهد. به علت محلول بودن نیترات، این ترکیب به راحتی به وسیله آب از لایه‌های مختلف خاک عبور کرده و به سفره‌های آب‌های زیرزمینی راه می‌یابد. توانایی نفوذ نیترات متغیر است که به نوع خاک و مقدار آبیاری و نزولات جوی بستگی دارد. خاک‌های شنی و گراولی به دلیل هدایت هیدرولیکی بالا، همواره با نزولات جوی و آبیاری فراوان بیشترین نفوذ نیترات را دارند (۱).

### ۳-۴. چرخه نیتروژن در خاک

نیتروژن به چند طریق در خاک افزایش می‌یابد که عبارتند از:

الف) افزایش مصرف کودهای نیتراته جهت حاصلخیزی خاک،

ب) مواد دفعی و فاضلاب‌های حاوی آمونیاک و مواد آلی نیتروژنه. مواد آلی نیتروژنه در خاک به آمونیاک تبدیل می‌شود که طی فرآیند نیتروفيکاسیون توسط باکتری‌های خاک به نیترات تبدیل خواهد شد. نیتروفيکاسیون اهمیت زیادی دارد، به این دلیل که گیاهان، نیتروژن موجود را فقط به فرم نیترات مصرف می‌کنند. نیترات مازاد بر مصرف گیاهان، در خاک تجمع می‌یابد.

ج) تعدادی از گیاهان می‌توانند نیتروژن هوا را توسط نودل‌های ریشه جذب نمایند که این فرایند را تثبیت نیتروژن گویند.

د) نیترات تشکیل شده در طی طوفان و رعد و برق می‌تواند همراه آب باران وارد خاک شود (۸).

### ۴. منابع ورود نیترات به آب

منابع نیترات می‌تواند طبیعی و یا ناشی از فعالیت‌های بشر باشد و به دو صورت آلی و غیرآلی وجود دارد. از آنجایی که میزان نیترات آب‌های زیرزمینی خودبه‌خود زیاد نمی‌شود، عمده‌ترین علت ازدیاد غلظت نیترات در آب‌های زیرزمینی، فعالیت‌های انسانی در سطح زمین است. بیشتر مواد نیتروژنی در آب‌های طبیعی تمایل به تبدیل شدن به نیترات دارند. به همین دلیل همه منابع نیتروژن و به ویژه نیتروژن آلی و آمونیاک باید به عنوان منابع بالقوه نیترات در نظر گرفته شوند. منابع غیرطبیعی نیتروژن شامل این موارد است: کودهای شیمیایی (پتاسیم نیترات و آمونیوم نیترات) که به طور گسترده در کشاورزی استفاده می‌شوند؛ کودهای حیوانی مورد استفاده در کشاورزی؛ تخلیه حجم انبوهی از فاضلاب‌ها و زهاب‌های کشاورزی در طبیعت؛ نبود سیستم دفع فاضلاب شهری؛ ازدیاد بازیافت

فاضلاب‌های شهری؛ دفع سنتی و نادرست فاضلاب‌های خانگی و در نتیجه آلودگی عرضی آب‌های زیرزمینی؛ جاری شدن شیرابه‌های زباله‌ها. بیشتر مناطقی که در آنها کشاورزی نقش بیشتری دارد و یا مناطقی که منابع آب آشامیدنی آنها نزدیکی یا ارتباط هیدرولیکی با چاه‌های دفع فاضلاب دارد و مناطقی که شبکه فاضلاب مناسبی ندارند، دچار آلودگی نیتراتی می‌شوند. امروزه حد بالای نیترات آب مهم‌ترین دلیل بلوکه کردن چاه‌های آب در ایالات متحده (برای مثال در ایالت کالیفرنیا) است.

### ۵. اثرات زیست محیطی نیترات

این اثرات شامل اثر بر آب‌های سطحی، ایجاد سمیت و پایین آوردن اکسیژن محلول در آب‌های پذیرنده می‌باشد. یکی از پدیده‌هایی که مواد نیتروژنی در آب‌های پذیرنده به وجود می‌آورند، رشد بیش از حد جلبک‌ها (اوتروفیکاسیون) است. اوتروفیکاسیون می‌تواند عمدتاً به علت دنیتروفیکاسیون نیترات باشد. وقتی که نیترات احیاء شود، گاز نیتروژن به صورت محصول نهایی تولید می‌شود. عامل مهم دیگری که روی زندگی آبزیان، بخصوص ماهی‌ها، که در آب‌های پذیرنده اثر می‌گذارند، وجود آمونیاک است. افزایش pH باعث تبدیل یون آمونیوم به آمونیاک می‌شود. فاکتورهایی که ممکن است باعث سمیت بالای آمونیاک در pH مناسب گردد، عبارتند از: غلظت بالای اکسیژن محلول گازکربنیک، حرارت قلیانیت بی‌کربناته جهت اکسید شدن آمونیاک به نیتريت و نهایتاً نیترات که به اکسیژن احتیاج دارد. لذا، چنانچه این فرایند در آب‌های پذیرنده صورت پذیرد، کاهش اکسیژن محلول را به دنبال خواهد داشت (۸،۹).

### ۶. اثرات بهداشتی نیترات

یون نیترات نسبتاً غیرسمی است، اما احیاء آن به نیتريت توسط میکروارگانیسم‌ها می‌تواند خطرات بهداشتی جدی برای انسان‌ها داشته باشد. نیترات می‌تواند هموگلوبین خون را اکسیده کرده و به متهموگلوبین تبدیل کند که این ماده عمل اکسیژن‌رسانی به بدن را مختل می‌کند. در اثر تماس با آب آلوده به نیترات، درصد این نوع از هموگلوبین غیرطبیعی افزایش یافته و با افزایش آن، علائمی برای فرد ایجاد می‌شود. تشکیل مت هموگلوبین می‌تواند در هر سنی رخ دهد، ولی به دلیل آنکه مکانیسم کاهش و مقابله با آن در سنین نوزادی و در جنین در اواخر دوران بارداری تکامل نیافته است، این محدوده‌ها بیشتر در معرض آسیب هستند. همچنین نیتريت با بعضی آمین‌ها و آمیدهای بدن آمیخته شده و باعث پیدایش نیتروزامین که ماده‌ای سرطان‌زا است، می‌شود. این ترکیبات عامل شناخته شده سرطان بوده، عملکرد غده تیروئید بدن را کاهش داده و باعث کمبود ویتامین A در بدن

می‌شود. کمبود ویتامین‌های C و E در بدن به افزایش سرعت تشکیل نیتروزامین‌ها کمک می‌کند. غلظت نیتريت در بزاق افراد سیگاری ۲ تا ۳ برابر بیشتر از افراد غیرسیگاری است، لذا تشکیل نیتروزامین‌ها در این افراد بیشتر است (۱۰).

## ۷. مقدمه‌ای بر فرآیند جداسازی غشایی

فناوری جداسازی غشایی یکی از زمینه‌های علمی و مهندسی است که به سرعت در حال رشد می‌باشد و به طور وسیعی در صنعت و در سیستم‌های مایع-مایع و جامد به کار گرفته می‌شود. در طول نیم‌قرن گذشته، فرآیندهای جداسازی غشایی زیادی گسترش و توسعه یافته‌اند و دائماً فرآیندهای جداسازی غشایی بلافاصله پس از پیشرفت و کشف مهم لویب<sup>۱</sup> و سوری راجان<sup>۲</sup> در زمینه غشاهای پلیمری متقارن در اوایل دهه ۵۰ از کاربردهای صنعتی مهمی برخوردار شدند؛ به طوری که اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس در دهه ۶۰ به بلوغ کامل رسیدند. البته واحدهای غشایی بسیار زیادی برای جداسازی ایزوتوپ‌های اورانیوم به وسیله نفوذ گاز در طول دهه ۴۰ در ایالات متحده آمریکا راه‌اندازی شدند، ولی محصولات این واحدها فقط برای مقاصد نظامی به کار گرفته می‌شد. در طول ۲۰ سال اخیر، فرآیندهای غشایی نسبت به سایر روش‌های متداول جداسازی از قبیل تقطیر، جذب، دفع، استخراج و غیره، پیشرفت وسیعی داشته‌اند. براساس نیروی محرکه به کار برده شده در سیستم، فرآیندهای غشایی به انواع مختلفی تقسیم می‌شوند. البته مکانیزم جداسازی واقعی می‌تواند براساس اختلاف اندازه ذرات صورت گیرد، اما با توجه به اختلاف نیروی محرکه، فرآیندهای غشایی متفاوتی وجود دارد.

### ۷-۱. روش‌های جداسازی

جداسازی به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد. روش‌های گوناگون جداسازی همواره در حال تکمیل و تصحیح بوده و یافتن شیوه‌های جدید جداسازی همگام با گسترش نیازها و بهبود روش‌ها، از اهمیت خاصی برخوردار است. انتخاب روش جداسازی برای هر فرآیند به عوامل گوناگونی بستگی دارد. روش‌های کلاسیک جداسازی به کار گرفته شده در صنایع مختلف هر یک محاسن، معایب و محدودیت‌هایی دارند. همه روش‌های جداسازی، در همه حالات قابل استفاده نبوده و باید بهترین روش‌ها را در مجموع شرایط انتخاب نمود (جدول ۱). در اغلب موارد ماده جداسونده به همراه سیالی بوده و با آن تشکیل یک فاز می‌دهد (۱). روش‌های جداسازی را می‌توان در سه گروه

1. Loeb

2. Sourirajan

تقسیم نمود: جداسازی توسط انتقال جرم بین فازها، جداسازی توسط انتقال جرم در درون یک فاز و جداسازی توسط واکنش شیمیایی.

جدول ۱- فرایندهای کلاسیک جداسازی (۱)

فرآیند	فاز اولیه	فاز ثانویه	عامل جداسازی	اساس جداسازی
تبخیر	مایع	بخار	انتقال حرارت	اختلاف درجه فراریت
تقطیر	مایع یا بخار	بخار یا مایع	انتقال حرارت	اختلاف درجه فراریت
جذب	بخار	مایع	مایع جاذب	اختلاف در میزان حلالیت
استخراج مایع- مایع	مایع (۱)	مایع (۲)	حلال مایع	اختلاف در میزان حلالیت
استخراج مایع- جامد	جامد	مایع	حلال مایع	اختلاف در میزان حلالیت
کریستالیزاسیون	مایع	جامد	انتقال حرارت	اختلاف در نقطه انجماد

در حالت اول علاوه بر فاز اصلی، فاز دیگری نیز به وجود می‌آید (۲). عامل تشکیل فاز دوم می‌تواند از جنس انرژی یا جرم یا هردو باشد. در بسیاری از روش‌ها با صرف انرژی به صورت حرارت یا کار، فاز دوم حاصل می‌شود. تشکیل فاز دوم می‌تواند به جای صرف انرژی با استفاده از جرم به صورت حلال یا جاذب نیز انجام شود. در هر دو گروه شدت رسیدن به حالت نهایی تعادلی به وسیله انتقال جرم کنترل می‌گردد که می‌توان با به هم زدن مداوم فازها، آن را افزایش داد. فازها پس از تماس، با استفاده از وسایل مکانیکی از یکدیگر جدا می‌شوند. نمونه‌هایی از فرایندهای کلاسیک جداسازی در جدول (۴) آمده است. در حالتی که جداسازی توسط عامل جرمی انجام شود، صرف انرژی نیز لازم است. از این انرژی به منظور بازیابی عامل جرمی و بکارگیری مجدد آن استفاده می‌شود. بدین ترتیب در بسیاری از فرایندهای جداسازی که با تشکیل فاز دوم همراه است، انرژی قابل توجهی مصرف می‌گردد. با توجه به مسئله افزایش مدام قیمت انرژی در سال‌های اخیر و توسعه بحران انرژی، عملیات جداسازی بدون تشکیل فاز دوم مورد تاکید قرار گرفته است. در این دسته از روش‌های جداسازی، عملیات انتقال جرم در داخل فاز اولیه و با استفاده از یک مانع انجام می‌شود. انتقال اجزاء در طول مانع، با شدت‌های مختلفی صورت می‌گیرد. اختلاف در شدت انتقال، اساس این روش را شکل می‌دهد (۱).

## ۲-۷. فیلتراسیون

یکی از روش‌های جداسازی که بدون تغییر فاز انجام می‌شود، فیلتراسیون است. فیلتراسیون عبارت است از جداسازی مواد از یک سیال به وسیله عبور دادن آن از یک جسم متخلخل، که جامد را روی سطح یا داخل خود نگه می‌دارد و سیال را از خود عبور می‌دهد. در این روش، فرآیند

جداسازی به وسیله فیلتر یا صافی و براساس اندازه مواد انجام می‌شود. به عنوان مثال، فیلترهای شنی طی سالیان طولانی در تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش که در واقع از طبیعت الهام گرفته شده، لایه‌های مختلف شن با اندازه‌های گوناگون در مسیر عبور آب ناخالص قرار گرفته و ناخالصی‌ها در لایه‌های لایه‌ها باقی می‌مانند. آب خروجی از فیلتر، آب نسبتاً خالصی است. نفوذ آب‌های سطحی به داخل زمین و عبور از لایه‌های مختلف خاک که مانند یک فیلتر عمل می‌کند، موجب می‌شود که آب جمع شده در زیر زمین نسبتاً خالص و قابل استفاده باشد. فکر ایجاد یک فیلتر که بتواند ذرات کوچک را از آب یا سیال دیگر جدا نماید، به گذشته‌های دور برمی‌گردد. صافی‌های مختلف صنعتی و خانگی ساخته شده از مواد مختلف همچون فلز، پارچه، کاغذ و غیره، نمایش به ثمر رسیدن این فکر در ادوار مختلف است. جدا ساختن مواد ریزتر مانند کلوئیدها، میکروارگانسیم‌ها، ماکرومولکول‌ها و یون‌ها نیازمند صافی‌هایی است که دارای حفره‌های بسیار کوچکی باشند. با پیشرفت‌های حاصل در علم و تکنولوژی پلیمرها، امکان ساخت چنین فیلترهایی میسر شده است. این صافی‌های مولکولی، غشاء نامیده می‌شوند. در سال‌های اخیر روش‌های قدیمی جداسازی با فرآیندهای غشائی تکمیل شده‌اند (۳).

### ۷-۳. غشاء چیست؟

غشاء عبارت است از یک فاز تراوا که مانع عبور برخی از ذرات می‌شود و در واقع بر شدت نسبی انتقال ذرات تاثیرگذار است. غشاء لایه‌ای است نازک که می‌تواند اجزاء یک سیال را به طور انتخابی از آن جدا نماید. به عبارت بهتر، در فرآیندهای غشائی، چون خواص فیزیکی و یا شیمیایی بین غشاء و مواد عبورکننده متفاوت است، غشاء برای یک ماده، توانایی عبوردهی بیشتری نسبت به سایر ترکیبات دارد. بنابراین، برخی ترکیبات راحت‌تر از غشاء عبور می‌کنند و مابقی در پشت غشاء باقی می‌مانند. جریانی که شامل ترکیبات عبورکننده از غشاء است را جریان عبوری یا تراوه<sup>۱</sup> و جریانی که از ترکیبات باقیمانده تشکیل شده را جریان ناتراوه<sup>۲</sup> گویند. برای بررسی عملکرد غشاء از دو فاکتور اصلی استفاده می‌شود، یکی تراوایی<sup>۳</sup> که با مقدار محصول ارتباط مستقیم دارد و دیگری گزینش‌پذیری یا انتخاب‌پذیری غشاء است که با کیفیت محصول در ارتباط است. جنس و ساختمان غشاء و ساختمان شیمیایی - فیزیکی آن از عواملی هستند که بر نحوه جداسازی غشاء اثرگذارند.

1. Permeat
2. Retentate
3. Permeability

جداسازی در سیستم‌های غشایی براساس ایجاد نیروی محرکه در دو سوی غشاء انجام می‌شود. نیروی محرکه می‌تواند اختلاف فشار هیدرولیکی در دو سوی غشاء اختلاف غلظت، اختلاف بار الکتریکی و یا نسبت فشار جزئی به فشار بخار باشد. به طور کلی می‌توان نیروی محرکه لازم برای انتقال ذرات را ناشی از اختلاف پتانسیل شیمیایی اجزاء دو سوی غشاء تعریف کرد (۳، ۴).

### ۳-۱. معایب و برتری‌های فرآیندهای غشائی نسبت به روش‌های دیگر

#### برتری‌ها:

- عملیات این فرآیندها ساده است،
- سیستم کوچک غشائی، کنترل فرآیند ساده، امنیت طرح و فرآیندهای انجام‌پذیر در محل را به ارمغان می‌آورد،
- عملیات تعادل در غشاءها در نزدیکی ۱۰۰٪ به تعادل می‌رسند،
- آلودگی‌زا نیستند.

#### معایب:

- قیمت بالای غشاهای مدول‌های غشائی،
- افت فشار زیاد ناشی از این فرآیندها در مسیر سیالات فرآیندی،
- عمر کم غشاءها و مدول‌های غشائی،
- دشواری مدل‌سازی عملکرد یک غشاء.

### ۴-۷. مکانیزم‌های جداسازی

به طور کلی سه نوع مکانیزم جداسازی توسط غشاءها وجود دارد.

#### ۴-۱. غربال مولکولی

فقط ترکیبات اندازه مولکولی آنها کوچک‌تر از اندازه قطر حفرات غشاء است. می‌توانند از غشاء عبور کنند. این مکانیسم زمانی که از غشاهای منفذدار (متخلخل) استفاده می‌شود، در فرآیند جداسازی دخالت دارد. غشاهای متخلخل برای فرآیند فیلتراسیون محلول‌های مایع-مایع یا جامد مایع استفاده می‌شوند. بنابر تعریف ایوپاک<sup>۱</sup>، این نوع غشاءها را با توجه به بزرگی روزنه‌ها (حفره‌ها) می‌توان در سه گروه زیر تقسیم‌بندی کرد:

غشاء با حفره کوچک<sup>۲</sup>: قطر متوسط حفره‌ها در این نوع غشاءها کمتر از ۲ nm است.

1. IUPAC

2. Micro porous

غشا با حفره متوسط<sup>۱</sup>: قطر متوسط حفره‌ها در این نوع غشاها بین ۲ nm - ۵۰ nm است.  
 غشاء با حفره بزرگ<sup>۲</sup>: به طور متوسط قطر حفره‌ها در این غشاءها بزرگ‌تر از ۵۰ nm است.

#### ۷-۴-۲. نفوذ مولکولی

در غشاهای بدون حفره یا متراکم<sup>۳</sup> مکانیزم جداسازی به وسیله نفوذ مولکولی در درون فضاهای خالی موجود در ماکرومولکول‌های سازنده غشاء کنترل می‌شود. غشاهای متراکم همانند مواد یکنواخت (هموژن)، که برحسب عملکرد مکانیکی غشاء دارای ضخامتی بین ۱ تا ۳۰۰ میکرومتر هستند، در نظر گرفته می‌شوند. به طور طبیعی هرچه ضخامت غشاء بیشتر شود، نفوذپذیری حلال در غشاء کاهش می‌یابد. در چنین غشاهایی نسبت مناطقی بی‌نظم و نرم (آمورف) به مناطق منظم و سخت (کریستالی) تاثیر بسزایی در عملکرد غشاء خواهد داشت. انتقال مولکول و به دنبال آن گزینش پذیری، ناشی از عملکرد پدیده نفوذ است که در آن برهم‌کنش‌های حلال - پلیمر ماده حل شده - پلیمر، نقش اساسی دارد. این غشاهای بدون حفره در اغلب موارد برای تصفیه گاز و یا در فرآیند اسمز معکوس مورد استفاده قرار می‌گیرند.

#### ۷-۴-۳. اختلاف بار یونی

نوع سوم از مکانیزم‌های جداسازی که بیشتر در غشاهای نوع تعویض یونی دیده می‌شود، هستند. در این مکانیزم، برحسب بار یونی مولکولی در محلول و دانسته بار یونی موجود در سطح غشاء، عمل جداسازی کنترل و هدایت می‌شود (۵).

#### ۷-۵. خواص غشاء

بررسی خواص غشاءها از جهت پیش‌بینی چگونگی انجام فرآیند جداسازی توسط آنها مفید است. این خواص با توجه به موادی که در ساخت غشاء به کار گرفته شده، روش ساخت و اصلاحات بعدی حاصل می‌شوند. خواص غشاها را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم نمود. خواص فیزیکی غشاء شامل اندازه حفره‌ها، توزیع اندازه حفرات، تعداد حفرات، شکل حفرات، ضخامت، تخلخل و چروک‌خوردگی می‌باشند. اندازه حفرات مهم‌ترین خصوصیت غشاء است؛ زیرا ذراتی که بزرگ‌تر از اندازه حفرات باشند، از غشاء نمی‌توانند عبور کنند. اما از آنجا که اندازه حفره‌های یک غشاء یکسان نیست، هر غشاء یک اندازه و اسمی دارد که نشانگر متوسط اندازه

1. Meso porous
2. Macro porous
3. Dense membrane

حفره‌ها است. توزیع اندازه حفره‌ها نشان‌دهنده این است که محدوده تغییر اندازه حفره‌ها و تعداد نسبی آنهاست. معمولاً تعداد حفره‌ها را در واحد سطح بیان می‌کنند و به آن دانسته حفره گفته می‌شود. بدیهی است که تعداد حفره‌ها بیانگر سهولت عبور اجزائی است که می‌توانند از غشاء عبور کنند. ضخامت غشاء بیانگر مقاومت در مقابل انتقال جرم بوده و بنابراین، غشاهای نازکی که دارای یک نگهدارنده جهت افزایش مقاومت مکانیکی هستند، دارای مقاومت انتقال جرم کمتری می‌باشند. تخلخل نیز نشان‌دهنده فضای آزاد موجود در غشاء است. در بسیاری از غشاها حدود ۶۰٪ تا ۸۵٪ از غشاء باز است که باعث عبور سیال از غشاء می‌شود. البته ممکن است تخلخل سطحی غشاء با تخلخل کلی آن متفاوت باشد. چروک خوردگی عامل موثری در جذب یا دفع مواد روی سطح غشاء است (۳).

خواص شیمیایی غشاء عبارتند از: بار سطحی، هدایت الکتریکی، جذب‌کنندگی، واکنش‌دهی و آب‌دوستی سطح غشاء می‌تواند خنثی، دارای بار مثبت یا منفی باشد. فعالیت احتمالی غشاء از خواصی است که می‌تواند در چگونگی کار غشاء اثرگذار باشد. غشاء ممکن است آب‌دوست یا آب‌گریز باشد. این خاصیت با توجه به ساختار مولکولی سطح غشاء حاصل می‌شود. اکثر پلیمرهایی که برای ساخت غشاء استفاده می‌شوند، آب‌گریزند که در این صورت غشاء حاصل نیز آب‌گریز خواهد بود. با تغییر و اصلاح سطح غشاء می‌توان این خاصیت را تغییر داد و غشاء را آب‌دوست نمود.

## ۶-۶. جنس غشاء

انتخاب جنس غشاء اولین مسئله در طراحی هر فرآیند غشائی است. چگونگی کار غشاء توسط خواص فیزیکی و شیمیایی آن مشخص می‌شود. مهم‌ترین پارامترهایی که خواص فیزیکی و شیمیایی غشاء را مشخص می‌کنند، عبارتند از: ماده اولیه، طریقه ساخت و اصلاحات بعدی که روی سطح غشاء ساخته شده اعمال می‌شود. غشاء می‌تواند از مواد مختلف آلی یا معدنی ساخته شود. غشاها معمولاً از جنس پلیمر، فلز و سرامیک ساخته می‌شوند. اما به طور کلی می‌توان آنها را به صورت زیر تقسیم‌بندی نمود:

**غشاهای پلیمری:** محدوده وسیعی از هیدروکربن‌های ساده (مانند پلی پروپیلین) پلی فلور و پلیمرها، الاستومرها، پلی امیدها و پلی سوفلون‌ها را شامل می‌شود.

**محصولات طبیعی تغییر یافته:** شامل ترکیبات بر پایه سلولز،

**متفرقه:** شامل مواد غیر آلی، فلز، سرامیک یا غشاهای مایع.

جدول ۲- تعدادی از پلیمرهای متداول در صنعت غشاءسازی (۵)

فرآیند غشایی مورد استفاده	ماده پلیمری مورد استفاده
میکروفیلتراسیون	پلی پروپیلن (PP)
میکروفیلتراسیون	پلی تترافلورواتیلن (PTFE)
میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون	پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)
میکروفیلتراسیون	نیترات سلولز (CN)
میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس	استات سلولز (CA)
میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون	آلیفاتیک پلی آمید (نایلون ۶ و نایلون ۶ و ۶)
میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون	آروماتیک پلی آمید
میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون	پلی سولفون (PSP)
میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس	پلی ایمید (PI)
میکروفیلتراسیون	پلی کربنات (PC)

در جدول (۲) تعدادی از پلیمرهای متداول در صنعت غشاءسازی به همراه نوع فرآیند غشایی مورد استفاده برای آنها، آورده شده است. غشاهای ساخته شده از پلی وینیلیدین فلوراید یا PVDF دسته مهمی از غشاهای تجاری را تشکیل می‌دهند. این غشاها در اصل آب‌گریز می‌باشند، که با اضافه نمودن گروه‌های آبی به پلیمر آنها، خاصیت آب‌دوستی می‌یابند. این غشاها با حلال‌ها سازگاری دارند و قابل اتوکلاو نمودن می‌باشند.

در سال‌های اخیر غشاهای فلزی از جنس فولاد ضد زنگ، سیلیس، آلومینیوم نقره، نیکل، پلاتین طلا ساخته شده‌اند. موادی که در ساخت غشاهای سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از آلومینا زیرکونیا، تیتانیا، و سیلیکا. برای غشاهای سرامیکی مزایایی همچون مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالا، طول عمر بسیار زیاد و امکان کنترل مطلوب اندازه حفره‌ها در موقع ساخت غشاء، ذکر شده است. از طرفی معایبی همچون هزینه بالا و سخت بودن ساخت و اصلاح در مورد آنها مطرح است. غشاها خود به سه دسته غشاء مایع امولسیون‌یونی یا <sup>۱</sup>ELM، غشاء مایع نگهداشته شده یا <sup>۲</sup>SLM و غشاء مایع جاری یا FLM تقسیم می‌شوند. از خصوصیات این نوع غشاها، فشار عبوری بالاتر نسبت به انواع دیگر است؛ زیرا در این نوع غشاها انتقال جرم در یک فاز مایع مطرح می‌شود، که دارای ضریب انتقال جرم بیشتر نسبت به یک فاز جامد است. به منظور یک جداسازی موثر، مواد ساخت غشاء باید از نظر شیمیایی، مکانیکی و حرارتی،

1. Emulsion Liquid Membrane

2. Supported Liquid Membrane

مقاوم و پایدار، دارای خاصیت عبوردهی و انتخاب‌پذیری بالایی باشند. البته تمام این خواص به هزینه‌های ثابت و جاری غشاء بستگی دارد. مقاومت شیمیایی نیز ارتباط مستقیمی با زمان عمر غشاء دارد (۱، ۵).

## ۷-۷. مورفولوژی<sup>۱</sup> غشاء

غشاهای اعم از آلی یا غیرآلی، برحسب تخلخل یا مورفولوژی، به گروه‌های زیر تقسیم می‌شود: غشاهای متقارن،<sup>۲</sup> غشاهای نامتقارن،<sup>۳</sup> غشاهای کامپوزیت،<sup>۴</sup> غشاهای منفذدار یا متخلخل،<sup>۵</sup> غشاهای متراکم.

**غشاهای متقارن:** غشاهای نوع متقارن دارای خلل و فرج ثابت در تمام طول ضخامت خود هستند و می‌توانند از مواد پلیمری آلی یا مواد معدنی چون سرامیک، گرافیت و حتی فلزات ساخته شوند.

**غشاهای نامتقارن:** اگر غشاهای فیلتراسیون از نوع نامتقارن باشند، در تمامی آنها یک لایه نازک نیمه‌تراوا (با ضخامت حدود ۰/۱ nm) که در اصطلاح پوسته نامیده می‌شود، وجود دارد. این پوسته روی یک لایه حفاظتی ضخیم و منافذ، که مقاومت مکانیکی بالای غشاء را تأمین می‌کند، قرار می‌گیرد. البته این مقاومت مکانیکی ممکن است با کمک یک لایه حفاظتی بافته شده دیگر تقویت شود. با توجه به نوع کاربرد آن، به صورت متراکم یا منفذدار بافت می‌شود. در این نوع غشاهای پوسته نقش لایه‌گزینی<sup>۶</sup> (فعال) را برای غشاء به عهده دارد، در حالی که لایه حفاظتی اولیه، مقاومت مکانیکی غشاء را تأمین می‌کند. از آنجایی که مقاومت مکانیکی در انتقال مواد، با ضخامت پوسته نسبت مستقیم دارد، اهمیت غشاهای نامتقارن، به مقاومت ناشی از این پوسته ناشی می‌شود. این نوع غشاهای به طور معمول از یک محلول پلیمر یکنواخت و هموزن به روش جدایی فازی طی یک مرحله تهیه و تولید می‌شوند.

**غشاهای کامپوزیت:** این نوع غشاهای دارای ساختار نامتقارن هستند. فرآیند ساخت و تولید غشاهای کامپوزیت مشابه غشاهای نامتقارن است؛ یعنی در حقیقت پوسته روی یک لایه حفاظتی

1. Morphology
2. Synnetric
3. Asymmetric
4. Composite membrane
5. Porous membrane
6. Selective

ایجاد می‌شود که این لایه حفاظتی می‌تواند متقارن باشد. پوسته ممکن است یا از طریق تبخیر محلول کلوییدی و یا از طریق پلیمریزاسیون روی لایه حفاظتی ایجاد شود. دو لایه (پوسته و لایه حفاظتی) می‌توانند از نظر ماهیت شیمیایی یکسان نباشند.

**غشاهای منفذدار یا متخلخل:** غشاهای منفذدار به سه گروه تقسیم می‌شوند: غشاهای نوع ماکرو که دارای منافذ با قطر بیش از ۵۰ nm هستند. مکانیزم انتقال مواد برای حلال در این نوع غشاهای تحت تاثیر فشار، فقط از نوع جابجایی بوده و در مواردی که اندازه آنها کوچکتر از قطر منافذ غشاء باشد، از این نوع غشاء عبور می‌کند. منافذ غشاهای نوع میکرو و مزو به ترتیب دارای قطر نانومتر و چند ده نانومتر می‌باشند. در توصیف نوشتن معادله‌های انتقال حلال در فرآیند فیلتراسیون، علاوه بر پدیده جابجایی، باید اثر فشار اسمزی نیز در نظر گرفته شود. به ویژه وقتی که منافذ غشاء کوچکتر شوند، این پارامترها از اهمیت بیشتری برخوردار خواهند بود. برای توصیف معادله‌ها، باید علاوه بر اثر اندازه مولکولی، پدیده حلالیت و نفوذ هم در نظر گرفته شود. همچنین در نوشتن معادله‌های یاد شده، دانسته بار سطحی غشاء که روی احتباس و یا عدم احتباس مولکول در محلول تاثیرگذار می‌باشد، باید به عنوان پدیده دافعه الکترواستاتیکی منظور شود (۴، ۵).

**غشاهای متراکم:** غشاهای متراکم، غشاهایی هستند که منافذ آنها به کمتر از نانو متر (چند دهم نانومتر) می‌رسد. در این نوع غشاهای تاثیر اندازه مولکول قابل چشم‌پوشی بوده و حلالیت داده حل شده در غشاء و نفوذ آن، انتقال مواد از روی غشاء را کنترل می‌کند (۵).

#### ۷-۸. دسته‌بندی فرآیندهای غشایی براساس نیرو محرکه

آنچه موجب عبور ترکیبات از غشاء می‌شود، نیروی محرکه فرآیند است که بر یکایک ترکیبات موجود در جریان خوراک اعمال شده و معمولاً با سرعت ترکیبات از غشاء متناسب است. هر فرآیند جداسازی به وسیله نیروی محرکه صورت می‌گیرد. جدول (۳) تقسیم‌بندی فرآیندهای غشایی را براساس نیروی محرکه فرآیند نشان می‌دهد (۴).

جدول ۳- تقسیم‌بندی فرآیندهای غشایی (۴)

نیرو محرکه	اختلاف فشار	اختلاف غلظت	اختلاف دما	اختلاف پتانسیل الکتریکی
فرآیند غشایی	میکروفیلتراسیون	غشاهای مایع	تقطیر غشایی	الکترودیالیز
	اولترافیلتراسیون	دیالیز	ترمواسمز	الکترواسمز
	نانوفیلتراسیون	نفوذ گاز		
	اسمز معکوس	تراوش تبخیری		

## ۷-۹. دسته‌بندی فرآیندهای غشایی براساس اندازه روزنه غشاء

ذرات درشت مانند شن، مو، گلبول‌های قرمز و بخشی از باکتری‌ها که با چشم غیر مسلح قابل دیدن هستند و اندازه آنها از چند میکرون تا چند میلی‌متر است، به وسیله اولترافیلتراسیون معمولی قابل جداسازی می‌باشند. ذرات ریز مانند باکتری‌ها، کلونیدها و رنگ‌دانه‌ها که با میکروسکوپ نور یا الکترونی قابل مشاهده هستند و اندازه آنها یک‌دهم تا یک میکرون است، به وسیله میکروفیلتراسیون جداسازی می‌شوند. برای جداسازی ویروس، پروتئین و سایر میکرو مولکول‌ها با اندازه حدود یک‌صدم تا یک‌دهم میکرون، می‌توان از اولترافیلتراسیون استفاده کرد. جداسازی مولکول‌ها مانند گلوکز با اندازه‌های کمتر از یک‌صدم میکرون و تا حدود یک نانومتر، با استفاده از نانوفیلتراسیون امکان‌پذیر است. ذرات بسیار ریز که اندازه آنها کمتر از یک نانومتر و تا حد چند آنگستروم است، همچون یون نمک‌های محلول در آب، با یون‌های فلزات را می‌توان با اسمز معکوس جدا نمود (۱).

جدول ۴- دسته‌بندی فرآیندهای غشایی براساس اندازه روزنه غشاء (۱)

اندازه روزنه غشاء	نوع فرآیند
$> 10 \mu\text{m}$	فیلتراسیون معمولی
$0.1 - 1 \mu\text{m}$	میکروفیلتراسیون
$0.01 - 0.1 \mu\text{m}$	اولترافیلتراسیون
$0.001 - 0.01 \mu\text{m}$	نانوفیلتراسیون
$1 - 10^0 \text{A}$	اسمز معکوس

## ۷-۱۰. انواع مدول‌ها<sup>۱</sup>

در واحدهای صنعتی، غشاءها در داخل محفظه‌هایی قرار دارند که این محفظه اصطلاحاً مدول نامیده می‌شود. مزیت اصلی مدول جا دادن سطح زیادی از غشاء درون خود و کنترل نمودن حرکت سیال است. در حال حاضر، مدول‌های فیلتراسیون به صورت شکل‌های هندسی مختلفی موجود است. طراحی آنها با توجه به انواع مختلف غشاها و سیال مورد نظر برای فیلتراسیون، باید به گونه‌ای باشد که حداکثر سیرکولاسیون<sup>۲</sup> به منظور کاهش انسداد<sup>۳</sup> (بسته شدن) روزنه‌های غشاء و همچنین کاهش پدیده پلاریزاسیون غلظت را بدون خطر تغییر ماهیت محصول میسر کند.

**مدول صفحه‌ای یا تخت:** در این مدول از غشاهای با فرم صفحه‌ای یا تخت استفاده می‌شود که

1. Modules
2. Circulation
3. Blockage

در آن غشاها و لایه‌های محافظتی به صورت متناوب بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند. سیال داخل کانال‌هایی با ضخامت کم (بین ۰/۵ تا ۲/۵mm)، موازی با سطح غشاء در جریان است و محصول (محلول تصفیه شده یا تراوه) نیز در زیر صفحه‌های حفاظتی داخل فضاهاى مخصوص جمع‌آوری می‌شود. کاربرد این مدول بسیار ساده بوده و به دلیل مساحت اندک غشاء مورد استفاده، برای فیلتراسیون با حجم اندک و دبی پایین مناسب است. مدول یاد شده برای فرآیندهای اولترا، میکرو و نانوفیلتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد.

**مدول ماریچی یا حلزونی:** در این مدول غشاء به صورت صفحه‌ای به دور یک لوله مشبک پیچیده و محلول تصفیه شده از طریق روزنه‌های موجود در لوله یاد شده، به داخل هدایت می‌شود. در مقایسه با مدول صفحه‌ای، مساحت غشاء مورد استفاده (نسبت سطح به حجم) در مدول حلزونی بیشتر بوده و به کارگیری سیستم در حجم پایین‌تر میسر می‌باشد. یکی از معایب این مدول آن است که تمیزکردن غشاء در آن به آسانی ممکن نیست. از این نوع مدول بیشتر برای فرآیندهای نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون استفاده می‌شود.

**مدول الیاف توخالی:** الیاف توخالی در حقیقت لوله‌های خودحفاظت شده با قطر داخلی در حدود میلی‌متر هستند، که دیواره داخلی و خارجی آن نقش لایه انتخابی غشاء را به عهده دارند. این الیاف به صورت موازی با تعدادی مشخص در داخل یک قالب (مدول) قرار می‌گیرند. این نوع مدول بیشترین نسبت حجم به سطح را دارد. در این مدول محلول خوراک می‌تواند از روی سطح غشاء عبور کرده و آب تصفیه شده به درون حفره طولی لیف نفوذ کند (out-in) و یا برعکس (in-out). در نهایت آب‌های تصفیه شده نفوذی به بیرون از قاب هدایت می‌شود. از معایب این مدول می‌توان به این موارد اشاره کرد: با توجه به پایین بودن قطر الیاف، بین ورودی و خروجی لیف به خصوص هنگام فیلتراسیون محلول‌های غلیظ به دلیل افت فشار، اتلاف انرژی اجتناب‌ناپذیر است. به منظور جلوگیری از مشکل گرفتگی و انسداد الیاف در لحظه ورود سیال به داخل لیف، در صورت وجود ذرات ریز باید از یک فیلتر جداگانه قبل از ورود سیال به مدول استفاده کرد. این مدول برای فرآیندهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مناسب است.

**مدول لوله‌ای:** در این مدول غشاها به صورت لوله‌ای با تعدادی مشخص در درون یک قاب قرار می‌گیرند. در داخل لایه حفاظتی متخلخل که مقاومت مکانیکی غشا را تأمین می‌کند، لایه فیلتراسیون وجود دارد و محلول خوراک به داخل لوله‌ها جریان می‌یابد. قطر غشاهای لوله‌ای در محدوده چندین میلی‌متر تا ۲۵mm است. این نوع مدول برای تمام فرآیندهای جداسازی اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون مناسب است (۱، ۵).

**مدول دیسکی:** این مدول برای کاربردهای با حجم کم مورد استفاده قرار می‌گیرد. نسبت سطح به حجم کمی داشته و بیشتر در آزمایشگاه‌ها کاربرد دارد. از مزایای این مدول نیاز به سطح کم غشاء و راحتی باز و بسته کردن مدول می‌باشد (۶).

## ۷-۱۱. انواع فرآیندهای غشایی

به منظور شناخت کلی از جداسازی‌های عملی توسط فرآیندهای غشایی، مهم‌ترین این فرآیندها و کاربردهای جداسازی آنها ارائه شده‌اند. از آنجا که تشابهات بین برخی از این فرآیندها ممکن است اختلافات ظریفی را بین کاربردهای آنها ایجاد کند، در ادامه توضیحات مختصری از این فرآیندها و کاربردهای جداسازی آنها آمده است.

**فرآیند الکترودیالیز:**<sup>۱</sup> الکترودیالیز فرآیند غشایی است که در آن یک میدان الکتریکی عمود بر غشاهای گزینش یون اعمال می‌گردد. معمولاً در این فرآیند، غشاهای گزینش آنیون و کاتیون به طور متناوب قرار می‌گیرند. در این فرآیند یک محلول غلیظ، یک محلول رقیق و گازهایی به دست می‌آیند که این گازها ناشی از واکنش‌های غیرقابل اجتناب در الکترودها بوده و به وسیله جریان شستشوی مجزا حذف می‌شوند. از این فرآیند برای نمک‌زدایی از آب شور، پیش غلیظ کردن آب دریا برای تولید نمک، بازیافت اسید لاکتیک از آب پنیر، حذف کلسیم از شیر و... استفاده می‌کنند (۴).

**فرآیند دیالیز:**<sup>۲</sup> در دیالیز، اجزاء حل شده با جرم مولکولی پایین‌تر، به علت اختلاف غلظت در محلول‌های موجود در دو طرف غشاء، از غشاء عبور می‌کنند. از این عمل در امراض کلیوی، بازیافت سود از پساب‌های شامل سلولز از واحدهای تولید الیاف ابریشم مصنوعی و حذف الکل از آبجو استفاده می‌گردد (۴).

جدول ۵- فرآیندهای غشایی و خصوصیات آنها

فرآیندهای غشایی	توانایی جداسازی برای	نیروی محرکه فراهم شده به وسیله	جزء ترجیحاً تراوش‌کننده
الکترودیالیز	محلول‌های آبی	میدان الکتریکی	ماده حل‌شونده (یون‌ها)
دیالیز	محلول‌های آبی	اختلاف غلظت	ماده حل‌شونده (یون‌ها)
غشاء مایع	محلول‌های آبی با جرم مولکولی کم محلول‌های آلی - آبی	اختلاف غلظت	ماده حل‌شونده (یون‌ها)
اسمز	محلول‌های آبی	اختلاف فشار	حلال
اسمز معکوس	محلول‌های آبی با جرم مولکولی کم محلول‌های آلی - آبی	اختلاف فشار (>100 bar)	حلال

1. Electrodialysis

2. Dialysis

فرآیندهای غشائی	توانایی جداسازی برای	نیروی محرکه فراهم شده به وسیله	جزء ترجیحاً تراوش کننده
اولترافیلتراسیون	محلول‌های درشت مولکول، اولسیون	اختلاف فشار (>10 bar)	حلال
نانوفیلتراسیون	تمام مواد بیان شده در مورد فرآیندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون	اختلاف فشار (>15 bar)	حلال
میکروفیلتراسیون	سوسپانسیون‌ها و امولسیون‌ها	اختلاف فشار (>5 bar)	فاز پیوسته
تراوش گاز	مخلوط‌های گازی، مخلوط‌های گاز-بخار آب	اختلاف فشار (>80 bar)	جزء ترجیحاً تراوش کننده
تراوش تبخیری	مخلوط‌های آلی مخلوط‌های آلی-آبی	قسمت خروجی غشاء: نسبت فشار جزئی به فشار اشباع	جزء ترجیحاً تراوش کننده

**فرآیند تراوش تبخیری:**<sup>۱</sup> در این فرآیند غشائی، برخلاف دیگر فرآیندهای غشائی، تغییر فاز صورت می‌گیرد. در این فرآیند از کاهش فعالیت (کاهش فشار جزئی) در قسمت خروجی غشاء، برای انتقال اجزاء و جداسازی اجزاء استفاده می‌شود. در حال حاضر مهم‌ترین کاربرد صنعتی این فرآیند، آب‌زدایی از الکل‌هایی مانند اتانول و ایزوپروپانول می‌باشد (۴).

**فرآیند تراوش گاز یا جداسازی گاز:** اساس فرآیند تراوش گاز بر اختلاف میزان جذب گازها در ماده غشاء و نفوذ و جریان آنها از درون غشاء استوار است (۴).

**فرآیند غشاء مایع:** برخلاف غشاهای پلیمری که فقط از فاز جامد تشکیل شده، در غشاهای مایع چندین فاز مایع شرکت دارند. فرآیندهای جداسازی توسط مایع، در حالت پیوسته دارای چندین مرحله است. در اولین مرحله با اضافه کردن فازهای دریافت‌کننده و غشاء (به همراه مواد اضافی مورد نیاز)، امولسیون تشکیل می‌شود. در مرحله بعد، به منظور جداسازی، این امولسیون با فاز خوراک مخلوط می‌گردد. در سومین مرحله، امولسیون و خوراک تحت عمل جداسازی قرار گرفته، در یک ته‌نشین‌کننده از هم جدا می‌شوند. در مرحله آخر امولسیون خرد شده و فاز غشاء به مرحله اول برگشت داده می‌شود. از این فرآیند برای جداسازی موادی نظیر فتل و آمونیاک و یون‌هایی نظیر مس، روی، نیکل، تنگستن، کبالت، جیوه و اورانیوم از محلول‌های آبی استفاده می‌گردد (۴).

**فرآیند اسمز و اسمز معکوس:** اسمز یک پدیده طبیعی است که در آن به علت بزرگ بودن پتانسیل شیمیایی حلال در محلول رقیق نسبت به محلول غلیظ، حلال موجود در محلول رقیق از درون غشاء عبور کرده و به محلول غلیظ موجود در طرف دیگر غشاء می‌رود و این عمل تا رسیدن به تعادل ادامه می‌یابد. در هنگام تعادل، اختلاف سطحی بین دو محلول ایجاد می‌گردد که به فشار اسمزی معروف است. اگر فشار بیشتری از فشار اسمزی به محلول غلیظ وارد گردد، پتانسیل شیمیایی حلال در

محلول غلیظ نسبت به محلول رقیق افزایش می‌یابد و حلال از محلول غلیظ به محلول رقیق می‌رود. این پدیده به اسمز معکوس معروف است. مهم‌ترین کاربرد اسمز معکوس در شیرین‌سازی آب است (۴).

**فرآیند نانوفیلتراسیون:** فرآیند غشائی نوینی است که خواص جداسازی آن بین فرآیندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون است؛ زیرا اختلاف فشار عملیاتی، اندازه حفره‌های غشاء، مکانیسم جداسازی و اندازه ذرات جداشونده توسط فرآیند نانوفیلتراسیون نزدیک به این دو فرآیند می‌باشد (۴).

**فرآیند میکروفیلتراسیون:** فرآیندی است که مواد کلونیدی خیلی ریز در حل میکرون را از مایعات و گازها جدا می‌کند. غشاهای جدیدتر این فرآیند معمولاً به شکل موئین و لوله‌ای هستند (۴).

**فرآیند اولترافیلتراسیون:** این فرآیند بسیار شبیه اسمز معکوس می‌باشد. فشار عملیاتی کمتر و اندازه حفره‌های غشاء بزرگ‌تر نسبت به فرآیند اسمز معکوس، باعث اختلافاتی بین این دو فرآیند، به ویژه در کاربردهای آنها شده است. حفره‌های غشاء اولترافیلتراسیون در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار داشته و قادرند از عبور ذراتی با وزن مولکولی در محدوده ۳۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ دالتون ممانعت به عمل آورند. به عنوان نمونه، پلیمرها، کلونیدها و رنگ‌دانه‌ها از این غشاء عبور نمی‌کنند. از آنجا که مولکول‌های بزرگ نمی‌توانند حفره‌های غشاء این فرآیند را زیاد مسدود کنند، در نتیجه شار مناسبی در حین جداسازی محلول‌های درشت مولکول فراهم می‌شود. مهم‌ترین استفاده از این فرآیند در صنایع غذایی می‌باشد (۴). غشاء اولترافیلتراسیون را اغلب با جرم مولکولی ذرات مشخص می‌کنند و نه قطر معادل ذرات. معمولاً جرم مولکولی ذراتی که توسط غشاهای اولترافیلتراسیون جدا می‌شوند، از ۲۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ Mw می‌باشد (۷). در غشاهای اولترافیلتراسیون، اندازه قطر منافذ توسط واژه Molecular Weight of Cu-Off (MWCO) بیان می‌شود و طبق تعریف، عبارت است از وزن کوچک‌ترین ماکرومولکولی که توسط غشاء در یک شرایط عملکرد داده شده به میزان ۹۰٪ تا ۹۵٪ احتباس می‌شود. باید یادآوری کرد که شکل مولکول در میزان احتباس تأثیر دارد، به طوری که ممکن است مولکول‌های با جرم مولکولی کوچک‌تر از MWCO به وسیله غشاء احتباس شوند، در حالی که مولکول‌های با جرم مولکولی بزرگ‌تر از MWCO از غشاء عبور می‌کنند. بنابراین، واژه بالا باید نسبت به نوع مولکول داده شده تعریف شود. در غشاهای اولترافیلتراسیون، علاوه بر اندازه مولکول‌ها، جاذبه‌های بین اجزاء غشاء، در فرآیند تأثیرگذار است. اختلاف فشار اسمزی در دو طرف غشاء، با توجه به عبور نمک‌ها و یون‌ها از غشاء، خیلی زیاد نیست و بنابراین، فشار لازم برای انجام اولترافیلتراسیون در حدود ۲ تا  $\gamma$ bar می‌باشد، که نسبت به فشار اعمالی در فرآیند نانوفیلتراسیون،

فشار کمتری است. شار به دست آمده در اولترافیلتراسیون با توجه به اندازه حفره‌های غشاء، بیش از نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس و کمتر از میکروفیلتراسیون است. با توجه به خصوصیات مذکور، می‌توان در عملیات تصفیه، از تغلیظ تفکیک استفاده نمود (۷).

## ۸. نتیجه‌گیری

اثرات زیست محیطی ناشی از نیترات شامل اثر بر آب‌های سطحی، ایجاد سمیت و پایین آوردن اکسیژن محلول در آب‌های پذیرنده می‌باشد. یون نیترات نسبتاً غیرسمی است، اما احیاء آن به نیتريت توسط میکروارگانیزم‌ها، می‌تواند خطرات بهداشتی جدی برای انسان‌ها داشته باشد. نیترات می‌تواند هموگلوبین خون را اکسیده کرده و به مت‌هموگلوبین تبدیل کند که این ماده عمل اکسیژن‌رسانی به بدن را مختل می‌کند. با توجه به مطالعات انجام شده، دبی‌های مختلف تاثیر بسزایی در حذف نیترات از آب داشته و جنس غشاء بر روی میزان کاهش پارامترهای آب تأثیر به‌سزایی دارد.

## References

1. Asgari N. A study on membrane processes. *Electronic publication of the Scientific Society of Chemical Engineering, Sahand University of Technology*, 2008. [in persian]
2. Junaidi M U, Leo C P, Kamal S N & Ahmad A L. Fouling mitigation in humic acid ultrafiltration using polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane. *Water Sci. Technol.* 2013; 67(2013): 2102–2109.
3. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. *Drinking Water – Physical and chemical specification*. ISIRI 1053 5<sup>th</sup> revision, 2009. [in persian]
4. *EPA National Primary Drinking Water Standards*, EPA 816-F-03-016, June 2003.
5. Moghaddasi M S, Alavi Moghaddam S M R, Maknon R & Moghaddasi A R. A Survey on Peaple Awareness Regarding Nitrate Pollution of Drinking Water in Arak City. *Environmental Sciences*, 2007; 4(2).
6. Haghighatpajoh H, Jamshidimoghadam S & Yari B. *survey of different method for removal of nitrate for drinking water in area city*. Tehran: Proceeding of the chemistery Engineering congress, 2003. [in persian]
7. USEPA. *Process design manual for nitrogen control*. Washington DC.1975
8. Yifeng Ch, Yatao Z, Jindun L, Haoqin Z & Kaijuan W. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 210(2012): 298-308.
9. Mackie GL. *Applied Aquatic Ecosystem Concepts*. Dubuque, Iowa: Kendall/Hunt, 2001.
10. Nanbakhsh H. Study of nitrate and nitrite in Urmia drinking water wells in years 2001. *Medical science studies*. 2003; 14(2): 9-15. [in persian]