کنترل گرفتگی بیولوژیکی غشایی در سیستم های RO به وسیله مهارکننده‌های حد نصاب

محسن روحی*[1]، مهدی پورافشاری چنار[2]، بهاره تنهایی[3]، حامد عزیزی نامقی[4]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، Mhs_Moh3n@yahoo.com

2- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، pourafshari@um.ac.ir

3- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی قوچان، b.tanhaei@qiet.ac.ir

4- کارشناس ارشد فرآیندهای آب و فاضلاب، شرکت مهندسی مشاور طوس آب، hamedazizi6648@gmail.com

چکیده

این مطالعه با هدف بهبود عملکرد جداسازی غشای اسمز معکوس (RO) در برابر گرفتگی بیولوژیکی با افزودن وانیلین به خوراک فرآیند RO (آب نمک) انجام شده است. گرفتگی بیولوژیکی در طیف گسترده‌ای از فرآیندهای تصفیه آب و پساب اتفاق می‌افتد. یکی از مهمترین دلایل گرفتگی بیولوژیکی می‌تواند سیستم حد نصاب درک باکتری‌ها باشد. یکی از راه‌های مهار درک حد نصاب باکتری‌ها افزودن مواد با خاصیت آنتی باکتریال به خوراک فرآیند RO است. در این مطالعه، آزمایش‌ها طی ۲ مرحله با افزودن وانیلین به خوراکِ بدون حضور عامل گرفتگی به مدت ۷ روز و با حضور یک عامل گرفتگی به مدت ۳ روز متوالی، انجام شدند. نتایج نشان داد افزودن وانیلین به خوراکِ حاوی عامل گرفتگی باعث کاهش قابل توجهی در نرخ افت شار تراویده می‌شود. ولی افزودن وانیلین در غلظت پایین به خوراکِ بدون عامل گرفتگی، تاثیر مثبتی در روند نرخ افت شار تراویده نداشت و در غلظت‌های بالاتر، باعث افزایش غلظت خوراک و نرخ افت شار تراویده شد. در گام بعدی وانیلین با مقادیر مختلف وزنی به خوراک (با حضور عامل گرفتگی) افزوده شد و نرخ افت شار تراویده هر نمونه، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد غلظت بهینه و موثر وانیلین جهت بهبود عملکرد فرآیند (شار تراویده) ppm ۱۰۰ می‌باشد. درصد بهبود شار تراویده فرایند، نسبت به حضور و عدم حضور وانیلین (ppm ۱۰۰) در خوراک (با حضور عامل گرفتگی)، ۳۰/۲ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: گرفتگی بیولوژیکی، غشای اسمز معکوس، وانیلین، درک حد نصاب.

۱- مقدمه

با توجه به معیارها و استانداردهای سخت‌گیرانه برای مصارف آب در محیط‌های خانگی، کشاورزی و صنعتی، چالش‌های مربوط به کمبود آب روز به روز در حال افزایش است. استفاده از سیستم‌های اسمز معکوس به منظور نمک‌زدایی آب رودخانه‌ها و یا دریاها، می‌تواند گزینه مناسبی برای رفع مشکل کمبود آب باشد. یکی از مشکلات اساسی در صنعت تصفیه آب به روش اسمز معکوس[۱]، گرفتگی غشاء است. حتی مقدار کمی گرفتگی می‌تواند باعث کاهش قابل توجهی در شار تراویده[۲] شود (Pasmore et al., 2001). چندین نوع گرفتگی ممکن است در سیستم غشایی رخ دهد؛ از جمله، گرفتگی معدنی، آلی، ذره‌ای، کلوئیدی و بیولوژیکی (Kramer & Tracey, 1995). به منظور نمک‌زدایی آب دریا، خوراک آب بعد از عبور از سیستم پیش‌تیمار[۳]، به طرف فیلترهای کارتریجی و غشاهای اسمز معکوس ارسال می‌گردد. از آن جایی که راندمان جداسازی هیچ فرآیندی ۱۰۰٪ نمی‌باشد، برخی از میکروارگانیسم‌ها می‌توانند تا بعد از مرحله پیش‌تیمار

نیز در آب باقی بمانند و به سرعت روی سطح غشاء رشد کرده و بیوفیلم[۴] تشکیل دهند. بنابراین حتی پس از گذر از پیش تیمار، کنترل گرفتگی بیولوژیکی روی سطح غشاهای اسمز معکوس بسیار دشوار است.

غشاهای آبدوست در مقایسه با غشاهای آبگریز مقاومت بیشتری در برابر گرفتگی دارند (Fan et al., 2001)؛ چرا که کشش سطحی بیشتری نسبت به ترکیبات آبگریز دارند. پاسمور و همکارن ۳۱ غشاء با خواص سطحی مختلف را مورد آزمایش قرار داده و گزارش دادند که سطوح آبگریز و صاف، میزان جذب مولکول‌های آلی و تشکیل بیوفیلم را کاهش می‌دهند (Pasmore et al., 2001). یاماموتو و همکاران دو ماده غشایی پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) که به ترتیب آبگریز و آبدوست هستند را با همان اندازه منافذ متوسط، مورد آزمایش قرار دادند. آنها پس از ۱۴۰روز عملیات تحت شرایط مشابه دریافتند که مقاومت فیزیکی برای غشاهای PVDF خیلی کمتر از PE است (Yamamoto et al., 1989).

گرفتگی بیولوژیکی غشاهای اسمز معکوس، ناشی از رسوب، به هم چسبیدن، پیوستگی و تکثیر میکروارگانیسم‌ها در سطح غشاء است که باعث شده تشکیل بیوفیلم به یک چالش عمده در سیستم‌های اسمز معکوس تبدیل شود (Gutman et al., 2014). برای جلوگیری از این نوع گرفتگی و در نتیجه، احیای شار و کاهش فشار، لازم است از مواد تمیزکننده استفاده شود (Li & Elimelech, 2004). با این حال، تمیزکاری مکرر باعث کاهش عمر غشاء شده و در نتیجه، هزینه بهره‌برداری قابل توجهی برای کل سیستم تصفیه آب، رقم خواهد زد (Flemming, 2002). کاتبیان اثرهای گرفتگی بیولوژیک را کاهش شار تراویده، افزایش فشار فرآیند، افزایش تقاضای انرژی، افزایش تمیزکاری غشاء و کاهش عمر غشاء بیان کردند (Katebian, 2016).

گرفتگی ایجاد شده بر روی سطوح غشایی باعث کاهش میزان تراویده و افزایش افت فشار در غشاء می‌شود و این دو بر روی یکدیگر اثر تشدیدکننده دارند. اغلب برای جبران افت تراویده، بین دو شستشوی سیستم غشایی، دمای آب را افزایش و لزجت آن را کاهش می‌دهند تا مدت زمان عملکرد سیستم افزایش یابد. در واقع با این کار می‌توان مقدار تراوندگی[۵] آب از غشاء را کنترل کرد (Cartwright, 2002). امروزه سطح‌هایی تحت عنوان "سطح ضد میکروبی" تولید می‌شوند که می‌توانند رشد میکروبی را سرکوب کنند و از گرفتگی غشاء جلوگیری کنند. اخیراً، تان و همکاران گزارش دادند اگر سطح غشاء با پیوند N هالامین[۶] و کلر آنتی باکتریال شود اثر خوبی مشاهده می‌شود (Tan & Obendorf, 2007).

کیم و همکاران برای کنترل گرفتگی بیولوژیکی غشاء RO از زیست کش‌ها[۷] استفاده کردند (Kim et al., 2009). با این حال الورز و همکاران ثابت کرده‌اند استفاده بیش از حد از زیست کش‌ها به خصوص در غلظت‌های بالا، علاوه بر افزایش هزینه‌های بهره‌برداری، مشکلات زیست محیطی[۸]و سم‌شناسی[۹] را به همراه دارد (Elvers et al., 2002). کران میلر و دانهم (Kronmiller & Dunham, 1996) برای دفع و جلوگیری از چسبندگی آلاینده‌ها مواد فعال سطحی با نام آنتی‌اسکالانت‌ها را معرفی و پیشنهاد کردند که قادر به عبور آلاینده‌ها از غشاء شده و آن را همراه با پساب خارج می‌کنند. لی و همکاران گزارش دادند که با افزودن زئولیت طبیعی، تراوندگی غشاء به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین، ایشان گزارش دادند که وقتی آلوم به بیوراکتور غشایی اضافه می‌شود، به دلیل افزایش اندازه ذرات با انعقاد مواد کلوئیدی کوچک، میزان گرفتگی غشاء به شدت کاهش می‌یابد (Lee et al., 2008).

گرفتگی بیولوژیکی همچنین می‌تواند تشکیل سایر گرفتگی‌های ناشی از یون‌های معدنی مانند Ca، Mg و SiO_2 را تسریع ببخشد. کاهش شدید شار آب و در نتیجه مصرف بالای انرژی و هزینه بالای جایگزینی غشاها از اصلی‌ترین مشکلات حاصل از گرفتگی‌های بیولوژیکی هستند (Lade et al., 2014). گریتا پیش تیمار گرمایی قبل از انتقال به واحدها را در یک مبدل حرارتی، جهت کاهش گرفتگی پیشنهاد داده است؛ زیرا موجب حذف اغلب گونه‌های کربنات از آب می‌گردد و در نتیجه رسوبات تشکیل شده در فرآیند تقطیر غشایی، کاهش می‌یابد (Gryta, 2006).

باکتری‌ها قدیمی‌ترین موجودات زنده روی زمین هستند و فقط «یک» سلول و یک قطعه DNA دارند. روش زندگی باکتری‌ها بدین صورت است که مواد غذایی را از محیط دریافت می‌کنند و تا دو برابر اندازه اولیه‌شان رشد می‌کنند و بعد خود را نصف کرده و تبدیل به دو سلول می‌شوند و به همین ترتیب این کار را ادامه داده و رشد می‌کنند. به فرآیند هماهنگی و ارتباط بین ســـلولی که شامل تولید مولکول‌های خارج سلولی و قابل انتشار (خودالقاگرهـــا)[10] و در پی آن تنظیم بیـــان ژن‌ها است، «درک حد نصاب[11]» گفته می‌شود (Miller & Bassler, 2001).

در همین راستا، باسلر و همکاران تحقیقاتی روی باکتری *Vibrio fischeri* که خاصیت تولید نور دارد را انجام داده و مشاهده کردند که اگر این باکتری تنها باشد از خود نوری نمی‌تواند تولید کند، اما هنگامی که تعداد آنها به حد معینی برسد از خود نور تولید می‌کنند. آنها به این نتیجه رسیدند که همه باکتری‌ها می‌توانند با یکدیگر ارتباط برقرار کرده و خودالقاگرهایی تولید و دریافت کنند. رفتارهای باکتری‌ها این گونه است که تنها زمانی که گروهی فعالیت کنند موثر واقع می‌شوند. آن‌ها از طریق تولید خودالقاگر پیام خود را ارسال می‌کنند و این پیام‌ها توسط دیگر باکتری‌ها شمارش می‌شوند و همه به نتیجه این پیام (خودالقاگر)، عمل می‌کنند و هنگامی که تعداد خودالقاگرها به حد کافی رسیده باشد حمله را شروع می‌کنند.

معمولاً باکتری‌ها به صورت درهم و مخلوط با صدها یا هزارها گونه باکتریایی دیگر زندگی می‌کنند. به همین دلیل باسلر و همکاران در ادامه به مطالعه گونه‌های مختلف باکتری پرداختند و دریافتند که باکتری‌ها دارای چند نوع خودالقاگر هستند. همه باکتری‌ها خودالقاگری دارند که شامل یک مولکول خارج سلولی مخصوص گونه خودشان است و به موازات آن برای گونه‌های دیگر نیز خودالقاگری دارند که شامل تعداد زیادی مولکول‌های خارج سلولی است.

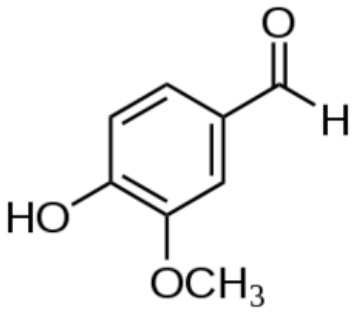
اکثر آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده، باکتری‌ها را می‌کشند یا به عبارتی دیواره باکتری‌ها را سوراخ کرده و از تکثیر DNA باکتری‌ها جلوگیری می‌کنند. نابودی باکتری‌ها با آنتی‌بیوتیک‌های سنّتی باعث انتخاب گونه‌های مقاوم می‌شود. به همین خاطر امروزه در تمام جهان برای مقابله با بیماری‌های عفونی با مشکل جهانی باکتری‌های مقاوم به دارو مواجه شده‌اند. در نتیجه، محققان به دنبال آن هستند که بتوانند از تغییرات رفتاری باکتری استفاده کنند و مانع برقراری ارتباط باکتری‌ها با یکدیگر شوند تا حمله‌ای صورت نگیرد. به همین دلیل نسل جدید از ترکیبات آنتی‌بیوتیکی تحت عنوان مهارکننده درک حد نصاب توسط دانشمندان کشف شده که توانایی ایجاد تغییر رفتار در باکتری را دارند و از تکثیر و رشد آنها جلوگیری می‌کنند (Bassler et al., 2009). مطالعات اخیر نشان داده است که ترکیبات مهارکننده درک حد نصاب[12] (QSI) به عنوان یک راه حل مناسب جهت مختل شدن حد نصاب رشد باکتری‌ها و در نتیجه کاهش تولید بیوفیلم شناخته شده است (Kim et al., 2013). کیم و همکاران گزارش دادند که ۶۰ درصد از گونه‌های باکتریایی تشکیل‌دهنده بیوفیلم بر روی غشاهای RO، درگیر سیستم QS هستند (Kim et al., 2009).

مناسب‌ترین مهارکننده‌ها برای کاهش گرفتگی بیولوژیکی غشای RO (شیرین‌سازی آب دریا) عبارتند از سینامالدئید[13] (CNMA) (Niu et al., 2006) و (Brackman et al., 2008) و وانیلین[14] (VA) (Kappachery et al. 2007). هر دو مورد مانع از تشکیل بیوفیلم باکتری گرم منفی و گونه‌های غالب دیگر آن بر روی غشاهای رسوب گرفته اسمز معکوس (RO) در نمک‌زدایی از آب دریا می‌شوند (Zhang et al., 2011).

تحقیقات نشان داده است که وانیلین (4- هیدروکسی-3- متوکسی بنزآلدهید)[15]در کنار این که طعم‌دهنده غذایی است، فعالیت‌های آنتی‌اکسیدان و جهش‌زا از خود نشان می‌دهد (Hocking, 1997). همچنین ثابت شده است که وانیلین در برابر انواع مواد شیمیایی و فیزیکی ضد سرطان[16] است (Evans & Martin, 2000). بسیاری از ترکیبات طبیعی، از جمله ترکیبات فنولیک که از گیاهان به دست می‌آیند، خواص ضد میکروبی قوی از خود نشان می‌دهند. بنابراین پتانسیل این را دارند که به عنوان مواد نگهدارنده جدید در محصولات غذایی کاربرد داشته باشند (Beuchat & Golden, 1989).

وانیلین به عنوان یک ماده آلی، از محبوب‌ترین ترکیبات طعم‌دهنده در جهان شناخته می‌شود. علاوه بر ویژگی‌های طعم‌دهندگی آن، قابلیت ضد باکتریایی نیز دارد و از آن به عنوان یک ماده نگهدارنده طبیعی برای مواد غذایی استفاده می‌شود (Kamat et al., 2011). تحقیقات نشان داده که وانیلین می‌تواند به عنوان یک ترکیب مهارکننده درک حد نصاب (QSI) مورد استفاده قرار گیرد و باعث جلوگیری از تشکیل بیوفیلم روی سطح غشاء شود (Ponnusamy et al., 2011).

با توجه به شکل ۱، گروه‌های عاملی وانیلین شامل آلدهید، هیدروکسیل و اتر است. گروه عاملی آلدهید در شیمی آلی متداول است و بسیاری از عطرها آلدهیدها هستند. در بسیاری از روغن‌های ضروری، گروه عاملی آلدهید یافت می‌شود و اغلب به مطلوب بودن بوی آنها کمک می‌کند. ترکیبات حاوی گروه عاملی هیدروکسیل درگیر پیوند هیدروژنی هستند، که باعث می‌شود آنها به یکدیگر بچسبند و منجر به ایجاد نقطه جوش و نقطه ذوب بالاتر از ترکیباتی شوند که فاقد این گروه عاملی هستند. ترکیبات آلی که اغلب انحلال‌پذیری آنها در آب ضعیف است، هنگامی که حاوی دو یا چند گروه هیدروکسیل باشند، انحلال‌پذیری آنها افزایش یافته و محلول در آب می‌شوند. به همین دلیل وانیلین به آسانی در آب حل می‌شود. اترها در شیمی آلی و در بیوشیمی شایع‌تر هستند، زیرا پیوندهای متداول در کربوهیدرات‌ها و لیگنین‌ها هستند. پیوند اکسیژن در اترها، الکل‌ها و آب مشابه است و مولکول‌های اتر نمی‌توانند پیوندهای هیدروژن با یکدیگر تشکیل دهند. در نتیجه، نقاط جوش نسبتاً کمتری نسبت به الکل‌های مشابه دارند. اترها کمی قطبی هستند. وجود دو جفت الکترون تنها بر روی اتم های اکسیژن باعث می شود پیوند هیدروژن با مولکول‌های آب امکان‌پذیر شود. اترها ترکیبات شیمیایی کاملاً پایداری هستند که با پایه‌ها، فلزات فعال، اسیدهای رقیق‌کننده، اکسیدکننده‌ها و مواد کاهنده واکنش نمی‌دهند (Powers, Wataha., 2017).



شکل ۱- ساختار گروه‌های عاملی وانیلین (Walton et al., 2003).

بنابراین در این تحقیق، اثر ماده وانیلین بر فرآیند غشایی RO جهت بررسی ایجاد گرفتگی بیولوژیکی با اندازه‌گیری میزان افت شار تراویده، تراوندگی و دفع نمک، هنگامی که به خوراک آب نمک (غلظت ppm ۲۰۰۰) افزوده می‌شود، به مدت ۱۰ روز مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این مطالعه از غشای ترکیبی فیلم نازک پلی آمید تجاری (Dow Chemical Company, Filmtec TW30-1812-50 USA , MI Midland,) استفاده شده است. برای تهیه خوراک، g ۲ کلرید سدیم (NaCl، نمک خوراکی) در ml ۱۰۰۰

آب شهری حل شده و مقدار کل مواد محلول جامد (TDS)[۱۷] در خوراک و تراویده با دستگاه هدایتگر الکتریکی - Extech EC-400 (USA)– اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد، ۰/۰۵ g هیومیک اسید (MP Biomedicals) در ۱ لیتر محلول آب نمک (۲۰۰۰ ppm) به مدت ۴۸ ساعت حل شد. وانیلین تجاری (Vanillin V1104 Sigma-Aldrich CAS Number 121-33-5) به عنوان عامل کنترل گرفتگی بیولوژیکی برای غشای RO دراین مطالعه انتخاب شد. متغیرهای خوراک و افزودنی‌ها و مقادیر حقیقی آنها برای این مطالعه، در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- متغیرهای خوراک و افزودنی‌ها، نماد و مقادیر حقیقی آنها برای آزمایش.

کد	شماره خوراک	غلظت (ppm)
BW+VA 0.1	۱	۲۰۰۰ ppm از نمک و ۱۰۰ ppm از وانیلین
BW+HA	۲	۲۰۰۰ ppm از نمک و ۵۰ ppm از هیومیک اسید
BW+HA+VA 0.1	۳	۲۰۰۰ ppm از نمک ، ۵۰ ppm از هیومیک اسید و ۱۰۰ ppm از وانیلین
BW	۴	۲۰۰۰ ppm از نمک

BW: Brackish water, VA: Vanillin, HA: Humic acid

۲-۲-شرایط آزمایش

تمامی آزمایش‌های اسمز معکوس در این تحقیق به وسیله مجموعه آزمایشگاهی که شماتیک آن در شکل ۲ نمایش داده شده است انجام شدند (Azizi Namaghi et al., 2015). آزمایش‌ها در دمای ۲۵ $^{\circ}C$ و فشار عملیاتی ۷ bar انجام شدند. سطح مؤثر غشاء در مدول غشایی ۲۳ cm^2 بود. میزان شار آب خالص عبوری (تراویده) از غشاء (F) و تراوندگی (P/l) با جمع‌آوری آب عبور کرده از غشاء با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌گردد.

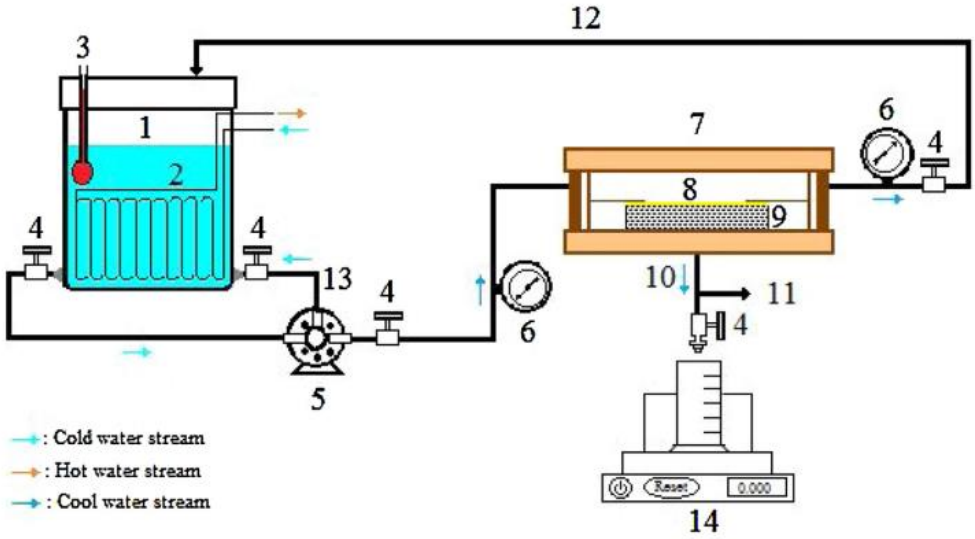
$$F= Q/(A.\Delta t) \quad (۱)$$

$$P/l= Q/(A.\Delta t.p) \quad (۲)$$

در رابطه بالا Q حجم تراویده (L)، A مساحت سطح فعال غشاء (m^2)، Δt زمان فرآیند جداسازی (h) و p فشار نسبی خوراک (bar) است. میزان دفع نمک نیز با فرمول زیر محاسبه می‌گردد.

$$R\ (\%) = [1 - C_P/C_F] \times 100 \quad (۳)$$

C_P و C_F به ترتیب غلظت جزء نمک در فاز تراویده و در خوراک ورودی به سیستم غشایی می‌باشند.



شکل ۲- شماتیک سیستم آزمایشگاهی RO (Namaghi et al., 2015)

(1) مخزن خوراک، (2) مبدل حرارتی، (3) دماسنج، (4) شیر کنترل فشار، (5) پمپ دیافراگمی ، (6) فشارسنج، (7) سلول جریان متقاطع RO، (8) غشای TFC - RO ، (9) دیسک از جنس فولاد زنگ‌نزن متخلخل، (10) تراویده، (11) مسیر برگشت تراویده به مخزن خوراک، (12) جریان ناتراویده، (13) جریان برگشتی پمپ و (14) ترازوی الکترونیکی دیجیتال.

۲-۳- طراحی آزمایش

در سری اول آزمایش‌ها، ابتدا شار تراویده و میزان دفع نمک (بدون هیچ افزودنی) برای غشاها اندازه‌گیری شد. در مرحله‌ی بعدی آزمایش‌ها، وانیلین با مقادیر مختلف به آب نمک (بدون حضور عامل گرفتگی) افزوده شد و شار تراویده و میزان دفع نمک خوراک شماره (۱) از جدول ۱ طی ۲ ساعت، هر ۱۰ دقیقه یک بار اندازه‌گیری شد.

میکروارگانیسم‌ها به طور معمول فرآورده‌های اسیدی تولید می‌کنند که روی سطح غشایی متمرکز شده و می‌توانند بیشترین گرفتگی را ایجاد کنند (Al-Ahmad et al., 2000). با توجه به غشای RO تجاری مورد استفاده در مطالعه (Redondo1 & Lomax, 1997)، بهترین انتخاب به عنوان عامل گرفتگی در فرآیند اسمز معکوس، اسید هیومیک[۱۸] است. در نتیجه سری دوم آزمایش‌ها به همراه اسید هیومیک (به عنوان عامل گرفتگی برای خوراک شماره (۱)) انجام شد. آزمایش اولیه وانیلین مطابق با مقدار وزنی استفاده شده در مطالعه (Kappachery et al., 2010) انجام شد. در سری اول، شار تراویده و میزان دفع نمک خوراک شماره (۱) طی ۲ ساعت، هر ۱۰ دقیقه یک بار اندازه‌گیری شد. در گام بعدی، غشاء مجدد تعویض شده و میزان شار تراویده و میزان دفع نمک خوراک شماره (۲) طی ۲ ساعت، هر ۱۰ دقیقه یک بار اندازه‌گیری شد. در ادامه، محلول خوراک شماره (۳) به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی با سرعت rpm ۷۰۰ همزده شد. به همین ترتیب، در آزمایش سوم، همانند دو آزمایش گذشته، شار تراویده و میزان دفع نمک خوراک شماره (۳) اندازه‌گیری شد (این مرحله، سه مرتبه تکرار شد). در مسیر بعدی آزمایش‌ها در حضور وانیلین با مقادیر وزنی مختلف در خوراک شماره (۲)، نرخ افت شار تراویده اندازه‌گیری شد. سرانجام، با توجه به نتایج مطالعه حاضر، غلظت مؤثر و بهینه وانیلین ۰/۱g/L (۱۰۰ ppm) به دست آمد.

۳- نتایج و بحث

نرخ افت شار آب نمک‌زدایی شده (تراویده)، میزان دفع نمک و همچنین افزایش نرخ افت فشار دو طرف غشاء می‌توانند شاخص‌های خوبی برای ارزیابی گرفتگی بیولوژیکی باشند (Al-Ahmad et al., 2000). با توجه به خواص اثبات شده وانیلین جهت مهارکنندگی درک حد نصاب (Kamat et al., 2011) مقدار شار تراویده، تراوندگی و میزان دفع نمک برای خوراک‌های (۱) و (۲) به ترتیب در حضور و عدم حضور وانیلین (VA) با غلظت g/L ۰/۱ اندازه‌گیری و در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داده است که میزان نرخ افت شار تراویده در فرایند (RO) در صورتی که غلظت وانیلین در دامنه ۰/۲ تا g/L ۰/۵ (و بالاتر) باشد، افزایش می‌یابد؛ زیرا غلظت خوراک افزایش می‌یابد.

مطابق با جدول ۲، طی ۱۲۰ دقیقه، با افزایش زمان، مقدار شار تراویده خوراک (۱)، خوراک (۲) و خوراک (۳) به دلیل تشکیل گرفتگی بیولوژیکی کاهش می‌یابد. نرخ افت شار تراویده در محیط حاوی وانیلین (در غلظت g/L ۰/۱) نسبت به آزمایش کنترل، مقدار کمتری را نشان می‌دهد. درصد بهبود شار تراویده و تراوندگی برای خوراک (۳) با حضور وانیلین در مقایسه با عدم حضور وانیلین (خوراک ۲) به ترتیب با ٪۳۰/۲ و ٪۲۴/۷ همراه بود. همچنین، هنگامی که وانیلین به خوراک (۲) اضافه شد، در مقایسه با آزمایش کنترل، میزان دفع نمک کمی تغییر کرده است که می‌توان آن را نادیده گرفت.

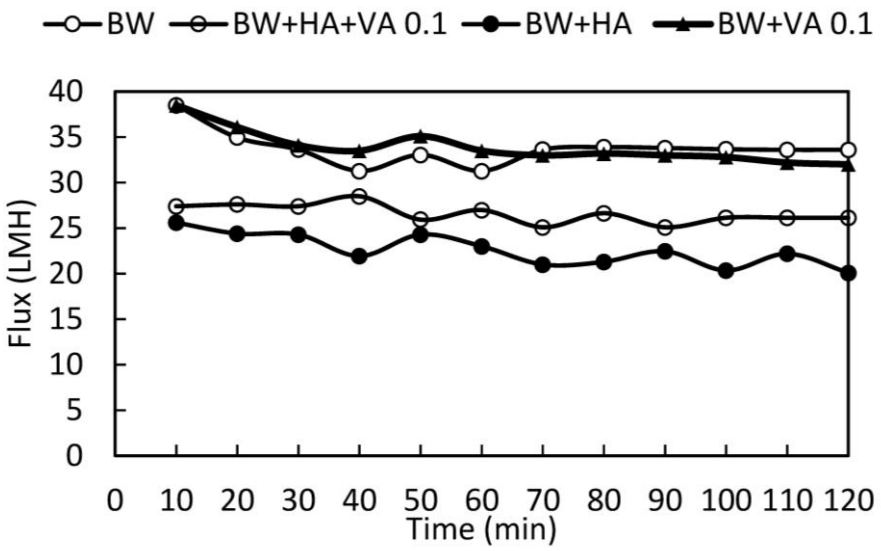
جدول ۲- نتایج آزمایشگاهی (تجربی) ۴ خوراک مربوط به این مطالعه

زمان (min)	شار تراویده (LMH)				تراوندگی ($L/m^2.h.bar$)		درصد بهبود (BW+HA) در مقایسه با (BW+HA+VA0.1)		دفع نمک (%)		
	BW	BW+HA	BW +VA0.1	BW+ HA+VA0.1	BW+HA+VA0.1	BW+HA	شار	تراوندگی	BW	BW+HA	BW+HA+VA0.1
۱۰	۳۸/۵	۲۵/۶۱	۳۸/۵	۲۷/۴	۳/۹۲	۳/۶۵	۳۰/۲	۲۴/۷	۸۵	۸۰	۸۱
۲۰	۳۴/۹	۲۴/۴	۳۶/۱	۲۷/۶	۳/۹۶	۳/۴۸			۸۵	۸۰	۸۱
۳۰	۳۳/۶	۲۴/۳	۳۴/۱	۲۷/۴	۳/۹۲	۳/۴۶			۸۶	۸۰	۸۵
۴۰	۳۱/۲	۲۱/۹۳	۳۳/۵	۲۸/۵	۴/۰۷	۳/۱۳			۸۶	۸۱	۸۲
۵۰	۳۳/۰۵	۲۴/۳	۳۵/۱	۲۵/۹۳	۳/۷	۳/۴۶			۸۶	۸۱	۸۲
۶۰	۳۱/۲۷	۲۳/۰۱	۳۳/۵	۲۶/۹۹	۳/۸۵	۳/۲۸			۸۶	۸۱	۸۳
۷۰	۳۳/۶۳	۲۱	۳۳	۲۵/۰۹	۳/۸۵	۳			۸۷	۸۱	۸۳
۸۰	۳۳/۹	۲۱/۳	۳۳/۲	۲۶/۶۴	۳/۸	۳/۰۴			۸۷	۸۲	۸۳
۹۰	۳۳/۸	۲۲/۴۶	۳۳	۲۵/۰۹	۳/۵۸	۳/۲			۸۸	۸۲	۸۴
۱۰۰	۳۳/۶۶	۲۰/۳۵	۳۲/۸	۲۶/۱۴	۳/۷۳	۲/۹			۸۸	۸۲	۸۴
۱۱۰	۳۳/۶	۲۲/۱۹	۳۲/۲	۲۶/۱	۳/۷۲	۳/۱۷			۸۸	۸۲	۸۴
۱۲۰	۳۳/۶	۲۰/۰۹	۳۲	۲۶/۱	۳/۷۲	۲/۸۷			۸۸	۸۲	۸۴

با مقایسه داده‌های ستون‌های ۲ و ۳ از جدول ۲، تاثیر اسید هیومیک بر تسریع شکل‌گیری گرفتگی مشاهده می‌شود. همچنین با گذشت زمان، اختلاف میزان شار تراویده با حضور اسید هیومیک در مقایسه با عدم حضور آن افزایش می‌یابد. هنگامی که وانیلین به خوراک (۲) اضافه می‌شود، چرخه جریان خوراک ایجاده شده توسط پمپ، باعث می‌شود وانیلین در مدت زمان کوتاهی روی غشاء بنشیند و مانع ارتباط و گفتگو بین باکتری‌ها شود و از تشدید گرفتگی بیولوژیکی جلوگیری کند (Kappachery et al., 2010). با مقایسه داده‌های ستون‌های ۳ و ۵ از جدول ۲، اثر مثبت وانیلین در

افزایش مقدار ماکزیمم و مینیمم شار تراویده و کاهش اختلاف بین اعداد شار تراویده در مقایسه با عدم حضور آن مشاهده می‌شود. به طور مشابه، با مقایسه ستون‌های ۶ و ۷، اثر حضور وانیلین در میزان تراوندگی در مقایسه با عدم حضور آن مشاهده می‌شود.

همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، در ابتدای فرآیند منحنی BW+ HA و BW + HA + VA 0.1 به یکدیگر نزدیک هستند. اما با گذشت زمان، فاصله بین این دو منحنی به دلیل وجود وانیلین در خوراک افزایش می‌یابد و بعد از ۱۲۰ دقیقه منحنی BW + HA + VA 0.1 تقریباً ثابت می‌شود، اما منحنی BW + HA همچنان نزولی است و شار آن با گذشت زمان کاهش می‌یابد. هنگامی که وانیلین به محلول BW + HA اضافه شد، نرخ افت شار تراویده بهبود یافت. در نتیجه، شیب منحنی شار به طرز چشمگیری کاهش یافت. این نشان می‌دهد که وانیلین با افزودن به خوراک (۲) می‌تواند گرفتگی بیولوژیکی را کنترل کند. با مقایسه دو نمودار شار تراویده BW و BW+VA 0.1 می‌توان نتیجه گرفت که افزودن وانیلین در دامنه غلظت پایین (۰/۱ g/L) به خوراکی که حاوی عامل گرفتگی نباشد، تاثیر مثبتی در روند افت شار تراویده ایجاد نخواهد کرد. به عبارت دیگر، وقتی که خوراک حاوی عامل گرفتگی باشد، باکتری‌ها خودالقاگرهای خود را زودتر از وقت موعود منتشر می‌کنند و سیستم درک حد نصاب آنها، فعال می‌شود. در این زمان است که حضور وانیلین در خوراک تاثیرگذار است؛ چرا که با گذشت زمان، ذرات وانیلین روی سطح غشاء می‌نشینند و باعث می‌شوند ارتباط بین باکتری‌ها قطع شده و باکتری دیگر نتواند خودالقاگری دریافت کند. درنتیجه حد نصاب رشدش خاتمه می‌یابد.



شکل ۳ – مقایسه شار تراویده بین ۴ خوراک مختلف در فرآیند غشایی اسمز معکوس RO.

۴- جمع‌بندی

عملکرد وانیلین در سیستم غشایی RO با افزودن آن به خوراک مورد بررسی قرار گرفت و از سه منظر از جمله شار تراویده، تراوندگی و میزان دفع نمک مورد ارزیابی قرار گرفت. براساس نتایج قبلی، وانیلین به عنوان یک مهارکننده درک حد نصاب انتخاب شد و طی چندین آزمایش، وزن بهینه وانیلین جهت افزودن به خوراک به دست آمد. نتایج نشان داد افزودن وانیلین به خوراک (۱) در غیاب عامل گرفتگی، تأثیر مثبتی در شار تراویده ندارد. اما در حضور عامل گرفتگی، افزودن وانیلین به محلول، از تشدید گرفتگی بیولوژیکی جلوگیری می‌کند و نرخ افت شار تراویده در مدت زمان کوتاهی به مقدار مینیمم خود می‌رسد و سپس ثابت می‌شود. بنابراین اگر وانیلین به خوراک فرآیند RO افزوده شود، قابلیت جلوگیری از تشدید گرفتگی بیولوژیکی را دارد و میزان شار تراویده را بهبود می‌بخشد، بدون آن که میزان دفع نمک را کاهش دهد. از طرفی با توجه به میزان هزینه مصرفی اندک جهت تهیه وانیلین (به ازای هر گرم ۳۰۰ تومان - در بازار امروزی ایران) و مقدار بهینه مورد استفاده از آن (۱۰۰ ppm) می‌توان اختلاف بالای هزینه مصرفی از این ماده نسبت به هزینه‌های مشابه برای تامین مواد شیمیایی و فرآیندهای دیگر از این قبیل (جهت بهبود عملکرد غشاء) را به راحتی مقایسه کرد. بنابراین مطالعه حاضر یک راهکار مناسب برای جلوگیری از گرفتگی بیولوژیکی در سیستم‌های اسمز معکوس را نوید می‌دهد که بکارگیری آن باعث کاهش هزینه مصرفی، افزایش ذخیره‌سازی انرژی مصرفی، کاهش میزان خوردگی، افزایش عمر غشاء و افزایش فشار خوراک و ... می‌شود.

۵- پی‌نوشت

1- Reverse Osmosis
2- Permeate
3- Pretreatment
4- Biofilm
5- Permeance
6- N-Halamine
7- Biocide
8- Ecological
9- Toxicological
10- Autoinducers
11- Quorum sensing
12- Quorum Sensing Inhibitors
13- Cinnamaldehyde
14- Vanillin
15- 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde
16- Anti Carcinogen
17- Total dissolved solids
18- Humic Acid

۶- مراجع

Al-Ahmad, M., Aleem, F.A.A., Mutiri, A., and Ubaisy, A., (2000), "Biofuoling in RO membrane systems Part 1: fundamentals and control", Desalination 132, 173–179.

Azizi Namaghi, H., Haghighi Asl, H., Pourafshari Chenar, M., (2015), "Identificatio n and optimization of key parameters in preparation of thin film composite membrane for water desalination using multi-step statistical method", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 31, 61-73.

Beuchat, L.R., Golden, D.A., (1989), "Antimicrobials occurring naturally in foods", Food Technolgy, 43, 134-142.

Bassler, B., (2009), "How Bacteria talk", Viewed 19 June 2019, https://www.ted.com/

Brackman, G., Defoirdt, T., Miyamoto, C., Bossier, P., Van Calenbergh, S., Nelis, H., and Coenye, T., (2008). "Cinnamaldehyde and cinnamaldehyde derivatives reduce virulence in Vibrio spp. by decreasing the DNA-binding activity of the quorum sensing response regulator LuxR", BMC Microbiology, 8, 149.

Cartwright, P. S. (2002). Fouling Phenomena-Clearing Up the Confusion. Water Conditioning and Purification International, 36-39.

Elvers, K.T., Leeming, K., Lappin-Scott, H.M., (2002), "Binary and mixed population biofilms: time-lapse image analysis and disinfection with biocides", Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 29, 331–338.

Evans, J.D., Martin, S.A., (2000), "Effects of thymol on ruminal microorganisms", Current Microbiology, 4, 336-340.

Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., (2001), "Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes", Water Research, 35 (18), 4455-4463.

Gryta, M., (2006), "Water purification by membrane distillation process", Separation Science and Technology, 41 (9), 1789-1798.

Gutman, J., Herzberg, M., Walker, S.L., (2014), "Biofouling of reverse osmosis membranes: positively contributing factors of *Sphingomonas*", Environmental Science & Technology, 48, 13941-13950.

Hocking, M.B., (1997), "Vanillin: synthetic flavoring from spent sulfite liquor", Journal of Chemical Education, 74, 1055-1059.

Kappachery, S., Paul, D., Yoon, J., Kweon, J.H., (2010), "Vanillin, a potential agent to prevent biofouling of reverse osmosis membrane", Biofouling, 26, 667-672.

Kim, S.R., Oh, H.S., Jo, S.J., Yeon, K.M., Lee, C.H., Lim, D.J., Lee, C.H., Lee, J.K., (2013), "Biofouling control with bead-entrapped quorum quenching bacteria in membrane bioreactors: Physical and biological effects", Environmental Science & Technology, 47, 836.

Kim, T.H., Kim, Y.S., Choi, Y.H., Kweon, J.H., Song, J.H., Gang, N.W., (2009), "Biofilm formation and its effect on biofouling in RO membrane process for waste water reuse", Desalination and Water Treatment, 2, 70–74.

Kim, S.J.; Lee, S.Y.; Hong, S.K.; Oh, Y.S.; Seoul, M.J.; Kweon, J.H.; Kim, T.H., (2009), Biofouling of reverse osmosis membranes: Microbial quorum sensing and fouling propensity. Desalination, 247, 303–315.

Kramer, J.F., Tracey, D.A., (1995), "The solution to reverse osmosis biofouling", In: Proceedings of IDA World Congress on Desalination and Water Reuse, Abu Dhabi, UAE, vol. IV, pp: 33-44.

Kronmiller, D.L., Dunham, S.R., (1996), "The inherent risks of using generic chemicals in RO applications", Professional Water Technologies, www.pwtinc.com.

Lade, H., Pual, D., Kweon, J.H., (2014), "*N*-acyl homoserine lactone-mediated quorum sensing with special reference to use of quorum quenching bacteria in membrane biofouling control", BioMed Research International, 2014, 1-25, Article ID 162584.

Katebian, L. (2016). "Mitigating Seawater Desalination Membrane Biofouling using Quorum Sensing Inhibitors", PhD dissertation, UC Irvine.

Lee, C.H., Park, P.K., Lee, W.N., Hwang, B.K., Hong, S.H., Yeon, K .M., Oh, H.S., Chang, I.S., (2008), "Correlation of biofouling with the bio-cake architecture in an MBR", Desalination, 231 (1-3), 115-123.

Li, Q., Elimelech, M., (2004), "Organic fouling and chemical cleaning of nanofitration membranes: measurements and mechanisms", Environmental Science & Technology, 38, 4683–4693.

Walton, N.J., Mayer, M.J., Narbad, A., (2003), "Molecules of interest: Vanillin", Phytochemistry, 63, 505–515.

Miller, M.B., Bassler, B., (2001), "Quorum sensing in bacteria", Annual Review of Microbiology, 55, 165–199.

Niu, C., Afre, S., Gilbert, E., (2006), "Subinhibitory concentrations of cinnamaldehyde interfere with quorum sensing", Letters in Applied Microbiology, 43 (5), 489-494.

Pasmore, M., Todd, P., Smith, S., Baker, D., Silverstein, J., Coons, D., Bowman, C.N., (2001), "Effects of ultrafiltration membrane surface properties on Pseudomonas aeruginosa biofilm initiation for the purpose of reducing biofouling", Journal of Membrane Science, 194, 15–32.

Powers, J.M., Wataha, J.C., (2017), "Dental Materials: Properties and Manipulation", 11th Edition, Mosby.

Redondo, J.A., Lomax, I., (1997), "Experiences with the pretreatment of raw water with high fouling potential for reverse osmosis plant using FILMTEC membranes", Desalination, 110, 167-182.

Tan, K., Obendorf, S.K., (2007), "Development of an antimicrobial microporous polyurethane membrane", Journal of Membrane Science, 289 (1-2) 199-209.

Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T., Matsuo, T., (1989), "Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank", Water Science & Technology, 21, 43-54.

Zhang, M., Jiang, S., Tanuwidjaja, D., Voutchkov, N., Hoek, E.M.V., Cai, B.L., (2011), "Composition and variability of biofouling organisms in seawater reverse osmosis desalination plants", Applied and Environmental Microbiology, 77, 4390-4398.

Control of Membrane Biofouling in the RO Systems Using the Quorum Sensing Inhibitors

Mohsen Rouhi[*1], Mahdi Pourafshari Chenar[2], Bahareh Tanhaei[3] , Hamed Azizi Namaghi [4]

1- Master of Science student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, mhs_moh3n@yahoo.com

2- Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, pourafshari@um.ac.ir

3- Assistant professor, Department of Chemical Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Iran, b.tanhaei@qiet.ac.ir

4- Master of Science in Water and Wastewater Processes, Toossab Consulting and Engineering Company, Mashhaad, Iran hamedazizi6648@gmail.com

Abstract

This study aimed to improve the performance of reverse osmosis (RO) separation against biofouling by adding vanillin to the RO process (Brackish water) feed. One of the most important causes of biofouling can be the Quorum Sensing (QS) of bacteria. One way to inhibit the quorum sensing is to add materials with antibacterial properties to the RO process feed. In this study, experiments were performed in 2 steps by adding vanillin to the feed in the absence of fouling agent for 7 days and in the presence of a fouling agent for 3 days. The results showed that adding vanillin to the feed containing fouling agent significantly reduced the permeate flux drop rate. But adding vanillin at low concentration to the feed without fouling agent did not have a positive effect on the permeate flux drop rate. At higher concentrations, it increased feed concentration and permeate flux drop rate. In the next step, vanillin with different mass fraction (in the presence of fouling agent) was added to the feed and the permeate flux drop rate of each sample was investigated. The results showed that the optimum and effective concentration of vanillin to improve process performance (permeate flux) is 100 pmm. The percentage of improvement in flux of the process, compared to the presence and absence of vanillin (100 ppm) in the feed (in the presence of fouling agent) was 30.2.

Keywords: Biofouling, Reverse osmosis Membrane, Vanillin, Quorum Sensing.