

تصفیه‌ی آب شور توسط فرایند نانو فیلتراسیون با غشای پلی آمیدی اصلاح شده با نانو لوله‌ی کربنی چنددیواره

Original Article

محمد رضا مهدوی (دانشجوی کارشناسی ارشد)

محمد دلناواز* (دانشیار)

وحید وطن پور (دانشیار)

دانشکده‌ی فنی و مهندسی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه خوارزمی

هدف مطالعه‌ی حاضر، ساخت و اصلاح غشاهای نانو فیلتراسیون پلی آمیدی با استفاده از نانو لوله‌های کربنی چنددیواره برای افزایش فلاکس غشاها و کاهش میزان گرفتگی است. برای این منظور نانو لوله‌های کربنی چنددیواره در معرض محلولی شامل اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک قرار گرفتند تا اکسید شوند. سپس سه نوع غشا بدون نانو لوله، حاوی نانو لوله‌ی کربنی ساده، حاوی نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده در غلظت‌های مختلف ساخته و میزان نمک زدایی، گذردهی و مشخصات گرفتگی غشاهای مذکور بررسی شد. نتایج نشان دادند که شار آب عبوری برای غشا با 0.5% وزنی نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده به میزان $65.7 L/m^2 h$ افزایش می‌یابد. عملکرد نمک زدایی غشاها نیز نشان داد که غشا مذکور با 97% نمک زدایی نمک Na_2SO_4 ، بهترین عملکرد را در میان تمام غشاها داشت. می‌توان نتیجه گرفت که افزودن نانو لوله‌ی کربنی چنددیواره، مشخصات نمک زدایی غشاهای نانو فیلتراسیون را در هر سه بخش گرفتگی، نمک زدایی و شار بهبود می‌بخشد.

mohammadr.mahdavi@yahoo.com

delnavaz@khu.ac.ir

vahidvat anpour@khu.ac.ir

واژگان کلیدی: نانو فیلتراسیون، نانو کامپوزیت، نمک زدایی، نانو لوله‌های کربن.

۱. مقدمه

دارند. نانو لوله‌های کربنی همان ورقه‌های گرافن هستند که به صورت لوله درآمده‌اند. از جمله خاصیت‌های نانو لوله‌ی کربنی، مقاومت الکتریکی و هدایت الکتریکی و حرارتی بالاست. نانو لوله‌های کربن به دلیل نانو بودن ذرات آن و آب دوست شدن آن‌ها با اسیدسولفوریک^۱ و اسید نیتریک^۲ می‌توانند در دفع نمک هم بسیار مؤثر باشند. خصوصیات مشخصه فرد نانو لوله‌ها در بخش مکانیکی، گرمایی و الکتریکی، آن‌ها را انتخاب برتر برای تولید غشا ساخته‌اند. نانو لوله‌ها برای تکنولوژی‌های مختلفی به کار برده شده‌اند؛ برای مثال، برای بالا بردن تداخل الکترومغناطیسی (EMI)^۳، بهبود مشخصات مکانیکی فوم کربنی سبک وزن و همچنین بهبود مشخصات مکانیکی و گرمایی غشاهای نانو فیلتراسیون از مهم‌ترین دلایل استفاده از آن‌هاست.^[۴]

نانو لوله‌های کربنی مورد استفاده در غشا با قطر کمتر از $1/6$ نانومتر بسیار مؤثر بوده‌اند. آزمایش‌های دینامیکی مولکول‌های نانو لوله‌ی کربن پیش‌بینی کرده‌اند که شار عبوری آب از غشا به مقدار قابل توجهی زیاد است. همچنین آنالیز مولکول‌ها دلیل افزایش شار را بیان کرده است. ساختار زنجیره‌ی مولکول‌های آب در لوله‌های کربنی نشان می‌دهد که واکنش‌های قوی‌تری بین مولکول‌های آب رخ می‌دهد که این به علت سطح آب دوست نانو لوله‌ی کربنی است. علاوه بر آب دوستی، صافی و همواری اتم‌های نانو لوله باعث سرعت بیشتر در عبور مولکول‌های آب می‌شود. تفاوت‌های مکانیکی و آنتی میکروبیال نانو لوله‌ها باعث مرگ میکروباکتری‌ها و استفاده

با توجه به نیاز بسیار زیاد به آب، باید به دنبال به‌کارگیری فرایندهای نوین بهبود ظرفیت آب و حل مشکل کم‌آبی در کشور بود. استفاده از اسمز معکوس به علت حذف شوری آب، مخصوصاً حذف یون‌های تک‌ظرفیتی و نانو فیلتراسیون (NF)^۱ به واسطه‌ی حذف یون‌های دو ظرفیتی، اهمیت ویژه‌ی دارد. غشاهای^۲ مذکور به علت حفره‌های ریزتر از یون‌های تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی و بزرگ‌تر از مولکول‌های آب مانع از عبور نمک می‌شوند و آب را با خلوص بالا عبور می‌دهند.^[۱]

هزینه‌های سنگین سیستم‌های ذکر شده و پایداری کم آن‌ها در فرایندهای تصفیه، پژوهش در این زمینه را بسیار حائز اهمیت کرده است. غشاهای نانو فیلتراسیون باید طول عمر مناسبی داشته باشند تا از نظر اقتصادی قابل توجه باشند. مهم‌ترین معضل، مشکل گرفتگی غشاهاست که ناشی از زبری سطح غشا است. اگرچه که سطح زبرتر، خیس‌پذیری بیشتری دارد که منجر به گذردهی بیشتر می‌شود، اما همین نکته‌ی مثبت در مسئله‌ی گرفتگی، باعث دردسرهای فراوان می‌شود.^[۲]

انواع مختلف کربن در غشاهای نمک زدایی^۳ استفاده می‌شود و از جمله‌ی آن‌ها، نانو لوله‌های کربن^۴ و گرافیت هستند که هر کدام خواص خاص خود را در تصفیه‌ی آب

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۹۶/۴/۴، اصلاحیه ۱۳۹۶/۹/۱۸، پذیرش ۱۳۹۶/۹/۲۶

DOI:10.24200/J30.2017.2245.2145

سولفون (PSf) که برای تهیه‌ی لایه‌ی پشتیبان استفاده شد، از شرکت BASF آلمان تهیه شد. پیرازین (PIP)^۸، تری‌مسولیل کلرید (TMC)^۹، ان متیل پیرو لیدون (NMP)^{۱۰}، اسیدهای سولفوریک و نیتریک و هگزان از شرکت مرک خریداری شدند.

۲.۲. ساخت نانولوله‌ی کربنی اکسید شده

در ابتدا نانولوله‌ی خام با استفاده از اسیدسولفوریک و اسیدنیتریک با نسبت ۱ به ۳ اکسید شد. بدین صورت که ۴۳/۲ گرم آب در ظرفی ریخته و به آرامی، ۲۷/۸ گرم اسیدسولفوریک در حال هم زدن به آن اضافه شد. سپس ۹/۲ گرم اسیدنیتریک در حال هم زدن زیر هود اضافه شد. در ادامه، ۳/۵ گرم نانولوله‌ی کربنی وزن به محلول اضافه شد و ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. بعد سیستم رفلکس بسته شد و محلول داخل بالن آن ریخته و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۹۰ °C حرارت داده شد تا بجوشد. محلول به دست آمده به آرامی هم زده شد و داخل یک لیتر آب مقطر قرار گرفت. بعد از این مرحله، محلول با استفاده از غشاهای اولترا فیلتراسیون (UF)^{۱۱} فیلتر شدند و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C آن گذاشته شدند تا کاملاً خشک شوند.^۹

۳.۲. ساخت غشا

اولین مرحله در فرایند چندمرحله‌ی ساخت غشا، تهیه کردن محلول اولیه‌ی لایه‌ی پشتیبان اولترا فیلتراسیون برای ساخت غشا است. محلول ذکر شده با نسبت ۱۹٪ وزنی پلی سولفون^{۱۲} و ۸۱٪ وزنی NMP به عنوان حلال با هم ترکیب و به مدت ۲۴ ساعت در همزن برقی برای تشکیل یک مایع همگن در دمای ۵۰ °C هم زده شدند. بعد از ۲۴ ساعت، محلول به مدت ۱۰ دقیقه برای از بین بردن حباب‌های ناشی از هم زدن در آن گذاشته شد تا در هوای اتاق خنک شود. سپس پارچه‌ی پلی‌استر بافته نشده در ابعاد مناسب بریده و روی صفحه‌ی شیشه‌ی گذاشته شد تا آماده برای تهیه‌ی لایه‌ی پشتیبان شود. مایع آماده شده روی پارچه ریخته و با سرعت مناسبی توسط فیلم‌کش لایه‌ی با ضخامت ۱۷۰ μm کشیده شد. پس از کشیدن مایع بر روی پارچه، به سرعت برداشته و در حمام آب انداخته شد، تا فرایند تغییر فاز انجام شود. در مرحله‌ی بعد، لایه‌ی پشتیبان اولترا فیلتراسیون برای استفاده و تبدیل به غشاهای نانوفیلتراسیون آماده شد. غشاهای آماده شده در ظرف پر از آب مقطر نگه‌داری شدند تا خشک نشوند. مدت زمان نگه داشتن غشاهای در آب مقطر متفاوت است که در پژوهش حاضر برای تبدیل غشاهای UF به نانوفیلتراسیون (NF)، زمان ۲۰ ساعت انتخاب شد. بعد از ۲۰ ساعت، برای ساخت غشاء NF، مقدار ۱٪ وزنی پیرازین^{۱۳} در آب مقطر به عنوان حلال به همراه ۲٪ وزنی تری اتیل آمین (TEA)^{۱۴} حل شد. دومین محلول مورد نیاز، حاوی ۰/۴٪ وزنی TMC و هگزان به عنوان حلال بود. بعد از ساخت محلول‌ها، آن‌ها در ظرفی ریخته شدند تا غشاهای اولترا فیلتراسیون (UF) را بتوان در آن غوطه‌ور کرد. غشاء در ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اول، که محتوی محلول پیرازین بود، غوطه‌ور و سپس توسط لوله‌ی پلاستیکی اضافه‌های روی آن گرفته شد و چند ثانیه‌ی در هوا نگه داشته شد تا سطح آن کاملاً خشک به نظر آید. سپس غشاء در حمام دوم که TMC بود، به مدت ۱ دقیقه گذاشته شد. در ادامه، پس از خارج کردن غشاء، با هگزان به مدت ۲ دقیقه شستشو داده شد تا سطح غشاء از زائده‌ها پاک شود. سپس غشاء به مدت ۱۰ دقیقه در آن با دمای ۷۰ °C خشک شد، تا لایه‌ی پلی‌آمیدی کاملاً تشکیل شود و در آب مقطر تا زمان انجام آزمون‌های لازم نگهداری شد.^۹

از نانولوله‌ها به عنوان یک سیستم فیلتراسیون می‌شوند. همچنین نانولوله‌های کربنی، پتانسیل بالای نمک‌زدایی از خود نشان داده‌اند.^{۱۵}

وانگ و همکاران (۲۰۱۵).^{۱۶} غشاهای پلی اتروسولفون / نانولوله‌ی کربنی را با استفاده از روش جدایش فازی برای کاربرد نانوفیلتراسیون تهیه کردند و نانولوله‌های کربوکسیل شده با قطرها و غلظت‌های مختلف در ساختار پلیمری استفاده شدند، تا عملکرد غشاها بهبود یابند. دو نوع نانولوله با قطر ۲۰ و ۴۰ (nm) برای بررسی قطر نانولوله بر عملکرد غشا انتخاب شدند، ضمناً تأثیر غلظت نیز با استفاده از غلظت‌های ۱/۰ تا ۱ درصد وزنی برای انجام آزمون‌ها بررسی و در نهایت نتیجه‌گیری شد که غشاهای حاوی نانولوله به طور کلی شار و نمک‌زدایی بیشتری نسبت به غشاهای خام دارند و همچنین استفاده از نانولوله‌های نازک‌تر، کمک بیشتر در بهبود مشخصات غشاهای آماده شده داشته است. روی و همکاران (۲۰۱۱).^{۱۷} نیز به بررسی ساخت غشا با استفاده از پلیمریاسیون سطحی پرداختند که روشی ساده برای تولید غشاهای نانوفیلتراسیون پر بازده توسط کامپوزیت‌های نانولوله‌ی کربنی است. ایشان برای لایه‌ی پشتیبان غشاها از فیلمی تخت با ضخامت ۲ μm آب‌گریز استفاده کرده بودند. پلی اتر سولفون با سایز حفره‌های ۰/۳ میکرون و ضخامت ۱۰۲ μm بود. غشاهای نانوفیلتراسیون محتوی نانولوله‌های چنددیواره با استفاده از پلی‌پروپیلن متخلخل با موفقیت آب‌دوست شدند. نمک‌زدایی محلول‌های سافرانین O و blue R از محلول متانول‌شان، قابل قیاس با غشاهای قبلی بدون نانولوله بود. هر چند که شار عبوری به مقدر قابل توجهی بیشتر بود. غشاهای نانوفیلتراسیون همچنین با استفاده از لایه‌ی پلی‌اتروسولفون تهیه شدند. وقتی که نتایج با غشاهای تجاری نانوفیلتراسیون موجود در بازار مقایسه و مشاهده شد که نمک‌زدایی بهبود یافته و شار به مراتب افزایش داشته است.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، برای بهبود عملکرد غشاها و غلبه بر ساختار ذاتی آن‌ها در داشتن گروه‌های عاملی آب‌گریز، نانولوله‌های کربنی را می‌توان با استفاده از اسیدهای نیتریک و سولفوریک، آب‌دوست کرد. با اکسید کردن نانولوله‌های کربنی، قله‌های جدیدی در ساختار FTIR نشان داده می‌شود که بیانگر ظهور گروه‌های عاملی مختلفی مانند کربونیل (C=O)، کربوکسیل (-COOH) و هیدروکسیل (O-H) است. حضور گروه‌های عاملی مذکور، توزیع نانولوله‌ی اکسید شده را بهبود می‌بخشند و به سبب بالا بودن مشخصات آب‌دوستی در محلول پیرازین، باعث بالا رفتن خاصیت آب‌دوستی غشا نیز می‌شوند.^{۱۸}

در پژوهش حاضر، برای بهبود مشخصات آب‌دوستی غشا و بررسی عملکرد گرفتگی آن از نانولوله‌ی کربنی ساده و اکسید شده استفاده شده است. از این رو آب‌دوستی غشاها به همراه کاهش زبری سطح آن‌ها، که منجر به کاهش گرفتگی می‌شود، اصلاح شد. نانولوله‌ی کربنی ابتدا با استفاده از محلول اسیدهای نیتریک و سولفوریک، اکسید شد و سپس غشاهای با غلظت‌های مختلف نانولوله‌ی ساده یا اکسید شده ساخته شدند. غلظت نانولوله‌ها از ۰/۱ تا ۰/۱ درصد وزنی بود. بعد از ساخت غشاهای ذکر شده، عملکرد آن‌ها در گرفتگی، نفوذپذیری و نمک‌زدایی بررسی شد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد

نانولوله‌ی کربنی چنددیواره‌ی خام (با قطر (nm) ۳۰-۲۰ و خلوص ۹۵٪ از شرکت نانو متریال آمریکا تهیه و اندازه‌ی آن‌ها با استفاده از آزمایش FTIR تأیید شد. پلی

۴.۲. آزمایش‌های انجام شده بر روی غشا

برای آزمون غشاهای ساخته شده توسط دستگاه آزمون غشاهای صفحه‌ای، این متغیرها بررسی و سنجش شدند:

۱. دما (در هر آزمون باید دما چک شود تا شرایط یکسان در طول آزمایش‌ها حاکم باشد)؛

۲. نمک (متغیر نمک برای اندازه‌گیری و مقایسه‌ی غشاء در میزان دفع نمک و NaSO_4 بررسی شد)؛

pH .۳

۴. گرفتگی غشا (با استفاده از ماده‌ی چربی بون سریم گاوی (BSA)^{۱۵}، گرفتگی غشا و راندمان آن بررسی شد).

دستگاه آزمون از یک پمپ، مخزن غذا و سل ساخته شده است که غشاء در سل قرار می‌گیرد و آب به صورت چرخشی از روی غشا عبور می‌کند و به مخزن بر می‌گردد. شکل ۱، تصویری از دستگاه آزمون را نشان می‌دهد. میزان آب عبوری از غشا از طریق لوله‌یی که در انتهای سل قرار دارد، وارد ظرف مخصوص اندازه‌گیری حجم آب می‌شود و شار عبوری آب^{۱۶} از طریق رابطه‌ی ۱ تعیین می‌شود:

$$J = \frac{V_p}{A \times t} \quad (1)$$

که در آن، J شار عبوری آب برحسب $V_p, L/(m^2h)$ ، حجم آب عبوری از غشا برحسب لیتر، A سطح مؤثر غشا بر حسب m^2 و t زمان آب عبوری در حجم مشخص اندازه‌گیری شده است که بر حسب ساعت است. تغییرات شار هر ۳۰ دقیقه با اندازه‌گیری مدت زمان پُر شدن یک استوانه‌ی مدرج ۲۰ میلی‌لیتری و تبدیل آن به شار اندازه‌گیری شد. سطح مؤثر غشا در داخل سل $9 \times 4 \text{ cm}^2$ و میزان سرعت جریان خوراک 120 L/h بود. همچنین تلاش شد که دمای مخزن خوراک در طول آزمایش ثابت بماند و در حدود دمای اتاق باشد. زمانی که مخزن دستگاه با آب مقطر پر شد، توسط دستگاه هدایت‌سنج، هدایت الکتریکی، و دمای آب مخزن ثبت و در صورت نیاز، سیستم خنک‌کننده جهت کنترل دمای دستگاه روشن شد. دستگاه برای مدت ۱۵ دقیقه در فشار ۱۵ بار برای رسیدن به شرایط پایا، روشن شد و بعد از ۱۵ دقیقه و فشردگی مناسب غشاها، فشار به تدریج از ۱۵ بار به ۱۰ بار کاهش یافت. در فشار مذکور، شار آب از طریق زمان پُر شدن ظرف ۱۰ میلی‌لیتری تراوش یافته از غشا اندازه‌گیری شد، که عمل مذکور ۴ بار و هر ۳۰ دقیقه یک بار انجام شد.



شکل ۱. دستگاه آزمون غشاهای اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون.

بعد از ۹۰ دقیقه و اندازه‌گیری شار، نمک Na_2SO_4 به مخزن اضافه شد و غلظت محلول داخل مخزن به 2000 ppm رسانیده شد. این قسمت از آزمون مربوط به اندازه‌گیری شار محلول نمک و پس‌زنی غشا است. برای حصول به هدف ذکر شده، در طول ۹۰ دقیقه به صورت هر ۳۰ دقیقه یک بار، میزان عبور ۲۰ میلی‌لیتر آب تراوش یافته از غشا اندازه‌گیری و هدایت الکتریکی آن با استفاده از هدایت‌سنج مشخص شد. برای تعیین میزان دفع نمک با استفاده از هدایت‌سنج الکتریکی، غلظت یون نمک در مخزن و همچنین آب تصفیه شده پس از عبور از غشا اندازه‌گیری و از طریق رابطه‌ی ۲ تعیین شد:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن، C_p میزان غلظت یون نمک در آب خالص و C_f میزان غلظت یون در محلول آب نمک است.

برای گرفتگی غشا پس از انجام آزمون گذردهی آب مقطر و آزمون پس‌زنی نمک از مخلوط 100 ppm از BSA به همراه 2000 ppm Na_2SO_4 استفاده شد. بعد از اتمام آزمایش‌های قبل، BSA مورد نیاز به مخزن اضافه شد. آزمون مذکور به مدت ۲۴ ساعت تغییرات شار غشاها را با همان روش عبور ۱۰ میلی‌لیتر آب تراوش یافته اندازه‌گیری کرد. شایان ذکر است که در آزمایش، زمان اندازه‌گیری به ۱ ساعت افزایش یافت و تعداد آن در ۴ ساعت ابتدایی و ۴ ساعت انتهایی اندازه‌گیری شد. در هنگام آزمایش گرفتگی، فشار در طول زمان ممکن است تغییر کند که باید با شیر روی دستگاه، کنترل و تنظیم شود. دستگاه خنک‌کننده نیز باید در تمام مدت آزمایش روشن باشد، زیرا که دمای محلول در مخزن تمایل به بالا رفتن دارد. سپس با استفاده از روابط ۱ و ۲، شار آب عبوری و پس‌دهی نمک و با استفاده از رابطه‌ی ۳، میزان گرفتگی غشا محاسبه شد:

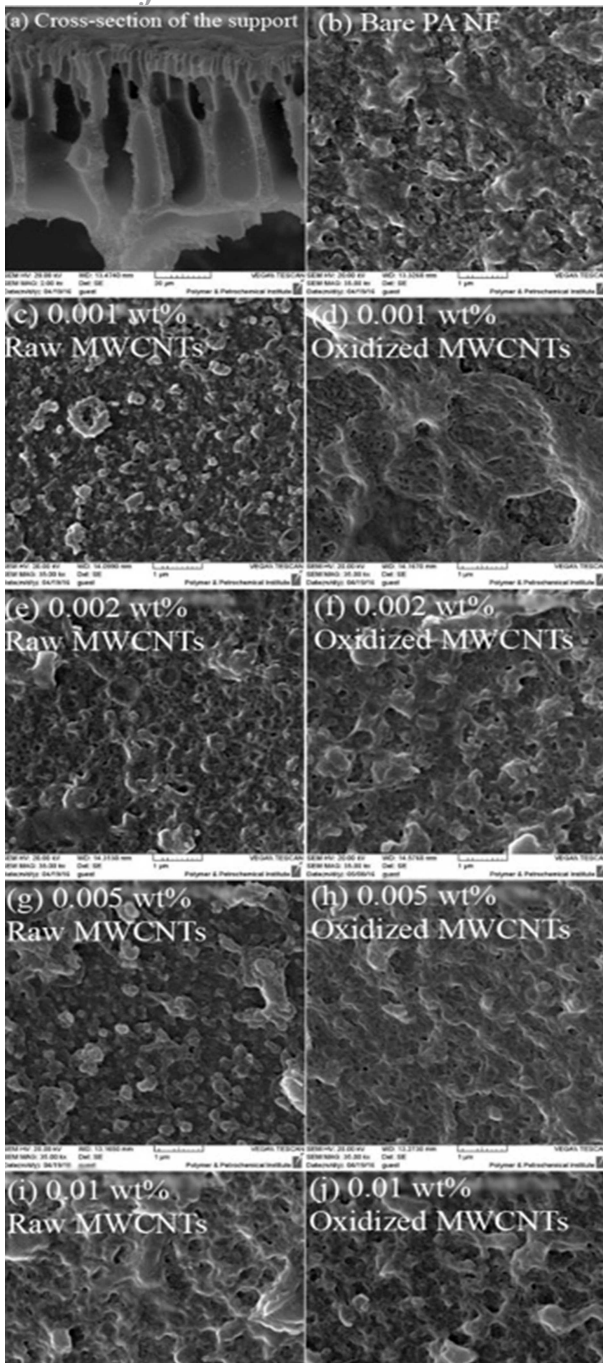
$$\text{میزان گرفتگی غشا} = \frac{J}{J_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن، J گرفتگی در زمان m آزمون و J_0 گرفتگی در زمان اول آزمون است.

۳. تحلیل نتایج

۳.۱. مشخصات نانو لوله‌های کربنی چند دیواره‌ی اکسید شده

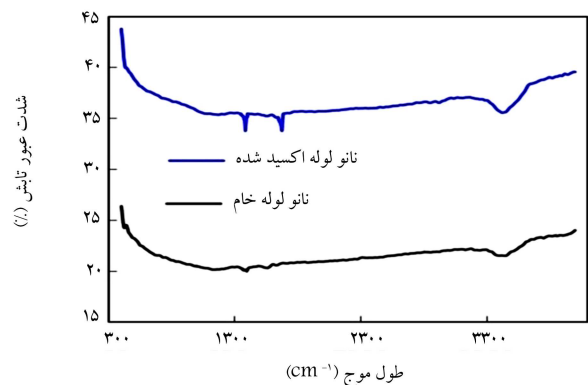
طیف FTIR مربوط به نانو لوله‌های کربنی ساده و اکسید شده ساخته شده در پژوهش حاضر در شکل ۲ مشاهده می‌شود که مطابق آن قله‌های جدیدی برای نانو لوله‌های کربنی اکسید شده ایجاد شده است که بدین معنی است که گروه‌های عاملی بسیاری به سطح نانو لوله‌های اکسید شده در فرآیند عملیات اسیدی با موفقیت نشانده شده‌اند. ظهور قله‌ی جدید در 1674 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} به ترتیب به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) و کربوکسیل (-COOH) مربوط می‌شود.^[۱۰] همچنین، شدت قله‌ها در نزدیکی 3300 cm^{-1} افزایش پیدا کرده است که نشان‌دهنده‌ی افزایش گروه هیدروکسیل (O-H) روی سطح نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده است.^[۱۱] حضور این گروه‌های عاملی، توزیع نانو لوله‌های اکسید شده را به سبب بالا بودن مشخصات آب‌دوستی افزایش می‌دهد و در نهایت منجر به توزیع مناسب نانو لوله‌ی اکسید شده در محلول آبی پیپرازین و تولید غشاهای با خاصیت آب‌دوستی بیشتری می‌شود.



شکل ۳. تصاویر SEM از غشاهای نانو فیلتراسیون با درصد وزنی‌های مختلف نانو لوله‌ی کربنی ساده و اکسید شده.

۳.۳. عملکرد غشاهای نانو فیلتراسیون

ارزیابی آب‌دوستی غشاهای نانو فیلتراسیون ساخته شده، توسط آزمایش زاویه‌ی تماس انجام شد. شکل ۴ نشان می‌دهد که غشاء ساده که فاقد نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده است، نسبتاً زاویه‌ی تماس بالایی دارد. اگرچه، در مقایسه با غشا نانو لوله‌ی کربنی ساده، زاویه‌ی تماس آن کمتر بود. زاویه‌ی تماس بالای غشاهای نانو لوله‌ی ساده را می‌توان به دلیل خواص طبیعی پایه‌ی کربن نانو لوله‌ی کربنی دانست. لایه‌ی پلی‌آمیدی، گروه‌های کربونیل و N-H دارد که می‌تواند مشخصات آب‌دوستی

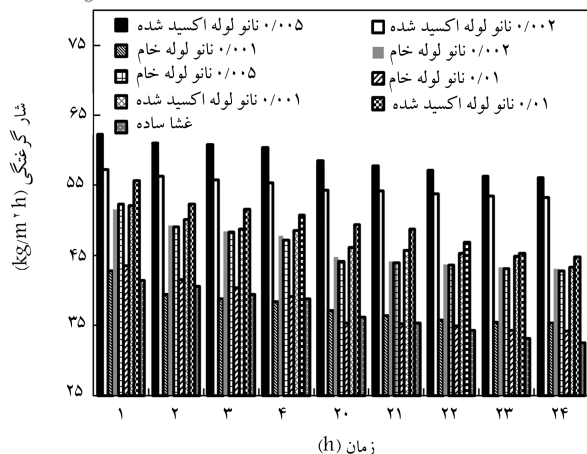


شکل ۲. طیف FTIR نانو لوله‌های ساده و اکسید شده.

۲.۳. مشخصات غشاها

برای پژوهش در رابطه با ساختار سطح و برش عرضی غشاءها از تصاویر SEM استفاده شد. شکل ۳ (a)، ریخت‌شناسی برش عرضی یک غشاء را نشان می‌دهد، که مطابق آن لایه‌ی پشتیبان PSF/NMP زیرلایه‌ی متخلخل دارد که لایه‌ی چگال بالایی را پشتیبانی می‌کند. مسئله‌ی حاضر وجود حفره‌های انگشت‌مانند به ابعاد ماکرو در ساختار نامتقارن را ثابت می‌کند. لایه‌ی انگشت‌مانند متخلخل در پارچه‌ی بافته نشده با ضخامت حدودی $80 \mu m$ ساخته شدند. طبق نظرات وانگ و همکاران،^[۶] برای داشتن شار نفوذی بهتر غشاء، سلول‌های بسته‌ی کمتری در داخل غشاءها مورد نیاز است. نانو لوله‌های کربنی آب‌دوست، مشخصه‌ی مطلوب ذکر شده را فراهم می‌کنند.^[۱۳،۱۲] بنابراین با نگاهی به نتایج مطالعه‌ی حاضر، این مطلب قابل دریافت است که غشاءهای حاوی نانو لوله، عملکرد بهتری در شار نفوذی نسبت به غشاء ساده نشان دادند.

تصویر ریخت‌شناسی سطح نیز روشی برای توضیح بعضی خصوصیات غشاء است. تصاویر سطح SEM غشاءهای نانو کامپوزیتی پلی‌آمیدی حاوی مقادیر مختلف نانو لوله‌ی کربنی ساده و اکسید شده در شکل‌های ۳ (b الی j) نمایش داده شده است. با توجه به تصاویر سطح می‌توان دریافت که عمل پلیمریزاسیون باعث شکل‌گیری یک لایه‌ی سخت فعال که سطح غشا را پوشش می‌دهد، شده است. سختی بیشتر غشا ساده، یک خاصیت ذاتی است که با توجه به عکس‌های غشاءهای حاوی نانو لوله‌ها مشخص است که با استفاده از نانو لوله‌ی کربنی می‌توان بر این خاصیت ذاتی غلبه کرد. با مقایسه‌ی نانو لوله‌ی ساده و اکسید شده، می‌توان مشاهده کرد که با اضافه کردن نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده، سطح صاف‌تر شده است. با افزایش مقدار نانو لوله‌ی کربنی، قلّه‌ها و نقطه‌ها یک سطح متصل به هم را تشکیل می‌دهند و به وسیله‌ی بزرگ کردن سطوح مذکور، زبری سطح کاهش می‌یابد.^[۱۴-۱۶] با توجه به سطح غشاهای حاوی 0.001% وزنی نانو لوله‌ی ساده و اکسید شده، تغییر در زبری کاملاً محسوس است. در غشاهای حاوی 0.002% وزنی نانو لوله‌ی ساده و اکسید شده همین تغییر با کمی اختلاف مشاهده می‌شود، که گرچه بیشتر به هم متصل شده‌اند و همین امر سبب داشتن شار بهتر شده است. اگرچه بهبود زبری در این مقدار جاسازی در غشا رخ داد، اما اضافه کردن بیشتر نانو لوله‌ی کربنی تا 0.005% وزنی باعث شد تا گرچه بیشتر متصل شوند و سطح صاف بهتری به دست آید.^[۱۷-۲۰] نفوذ پیرازین در محلول TMC سطح غشاها را گرد و گره‌مانند و زبر کرده است. این تفاوت با مقایسه‌ی تصاویر غشاهای محتوی نانو لوله‌ی کربنی با غشای ساده آشکارتر است.



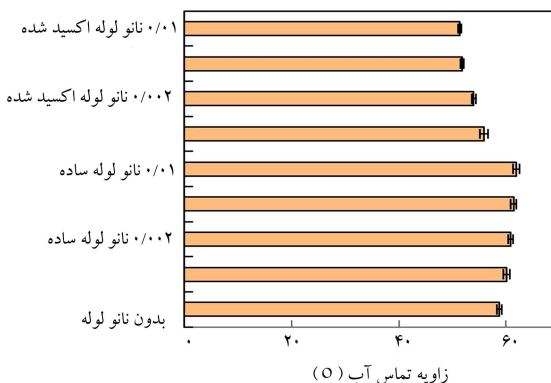
شکل ۶. گرفتگی غشاهای در برابر محلول گرفتگی در مدت ۲۴ ساعت فیلتراسیون.

لوله‌ی اکسیدشده افزایش پیدا کرد، گرچه این افزایش شار در ۰/۰۰۵٪ وزنی متوقف شد و بعد از این غلظت با اضافه کردن بیشتر نانو لوله‌ی کربنی اکسیدشده، نرخ شار کاهش پیدا کرد. این مسئله می‌تواند به دلیل تجمع نانو لوله‌ها و ایجاد یک ساختار فشرده‌تر باشد که منجر به مسدود کردن حفره‌ها و کاهش شار شود. آزمایش نفوذپذیری در فشار ۱۰ بار انجام شد و همان‌طور که پیشتر عنوان شده بود، غشاهای مورد یک پیش‌فشار در فشار ۱۵ بار برای جلوگیری از تأثیر فشرده‌گی قرار گرفتند.

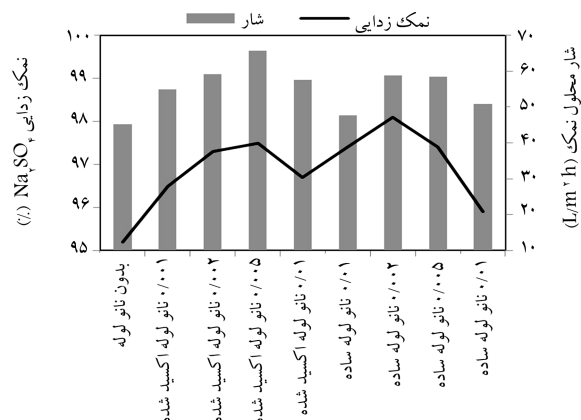
برای آزمون عملکرد نمک‌زدایی غشاهای آماده شده، از خوراک محلول Na_2SO_4 استفاده شد. عامل نمک‌زدایی برای غشا ساده با ۹۵/۷٪ نمک‌زدایی از میانگین بعضی مطالعات بالاتر بود. [۲۸-۲۶] اگرچه، اضافه کردن هر دو نانو لوله‌ی ساده و اکسید شده باعث رشد در نمک‌زدایی شدند. شکل ۵، نمک‌زدایی سه نوع غشا تهیه شده ساده، نانو لوله‌ی کربنی ساده و اکسیدشده با درصد وزنی‌های ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۱ را نشان می‌دهد. با توجه به نانو لوله‌ی کربنی ساده می‌توان مشاهده کرد که افزایش مقدار نانو لوله‌ی کربنی تا ۰/۰۰۲٪ وزنی در بالا بردن ظرفیت نمک‌زدایی مؤثر بود، اگرچه افزایش بیشتر نانو لوله‌ی کربنی بعد از این مرحله منجر به کاهش در نمک‌زدایی می‌شود. این امر به دلیل انباشتگی نانو لوله‌ها در سطح غشا است که این انباشتگی باعث بروز نقص در مشخصات بالای گرفتگی غشاهای می‌شود. برای نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده نیز غلظت بهینه برای نمک‌زدایی به میزان ۰/۰۰۵٪ وزنی به دست آمد. دلیل این امر نیز بالا بودن مشخصه‌ی نمک‌زدایی غشاهای نانو فیلتراسیون است. [۲۹] با اضافه کردن نانو لوله‌ی اکسید شده به لایه‌ی پلی‌آمید، به سبب حضور گروه‌های عاملی در ساختار نانو لوله‌ی کربنی، بار منفی به سطح غشاء القا می‌شود. به طور کلی می‌توان گفت که اضافه کردن نانو لوله‌ی کربنی، گذردهی آب را بدون کاهش در نمک‌زدایی افزایش داده است.

۴.۳. آزمون گرفتگی

از زمان ظهور تکنولوژی غشا، تلاش‌های زیادی برای بهبود خصوصیات و حذف نقص‌های آن انجام شده است. یکی از بزرگ‌ترین مشکل‌ها که پژوهش‌های زیادی را به خود اختصاص داده است، گرفتگی غشا است. برای ارزیابی ظرفیت مقاومت گرفتگی غشاهای، محلول $\text{BSA}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ استفاده شد. شکل ۶، شار غشاهایی که به مدت ۲۴ ساعت در معرض محلول گرفتگی قرار گرفته‌اند، را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شار عبوری برای همه‌ی غشاهای در طی فیلتراسیون



شکل ۴. زاویه‌ی تماس سطح غشاهای نانو فیلتراسیون محتوی نانو لوله‌ی کربنی.



شکل ۵. شار عبوری و درصد دفع نمک از نانو لوله‌های خام پوشش داده با پیروول.

بهتری نسبت به ساختار C-C نانو لوله‌ی کربنی داشته باشد. با استفاده از نانو لوله‌ی اکسید شده، زاویه‌ی تماس به طور چشم‌گیری کاهش پیدا کرد و در نتیجه آب‌دوستی به سبب همین موضوع افزایش پیدا کرد. [۲۱] قابل مشاهده است که زاویه‌ی تماس غشا با ۰/۰۰۱٪ وزنی نانو لوله‌ی کربنی ساده، ۶۱/۸° و برای نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده، ۵۱/۴° است. مسئله‌ی حاضر با توجه به حضور گروه‌های عاملی COOH - و OH - منطقی به نظر می‌رسد، زیرا که خاصیت آب‌دوستی خود را به سطح غشا منتقل می‌کنند. [۲۲]

ارزیابی عملکرد نانو فیلتراسیون با اندازه‌گیری پارامترهایی همچون شار نفوذی و دفع نمک امکان‌پذیر است. تخلخل لایه‌ی فعال و آب‌دوستی سطح منجر به تعیین شار آب خالص می‌شود. [۲۳] اغلب، سایز حفره‌ها، غشاهای نانو فیلتراسیون در حدود ۱ nm و قطر مولکول‌های آب ۰/۲۷ nm است، پس مولکول‌های آب به راحتی می‌توانند از غشا عبور کنند. [۲۴]

شکل ۵، فلاکس محلول نمکی غشاهای را نشان می‌دهد. تمام غشاهای نانو لوله‌ی ساده و اکسید شده شار بالاتری نسبت به غشاء ساده نشان دادند. این مطلب تأثیر اختلاط نانو لوله‌ی کربنی در تولید غشاهای با تخلخل بالا را تأیید می‌کند. [۲۵] اگرچه، این افزایش برای نانو لوله‌ی کربنی اکسید شده با یک مقدار معین بیشتر از نانو لوله‌ی ساده است. یک عامل بسیار مهم در نفوذپذیری غشاهای آب‌دوستی است. شکل ۴ نشان می‌دهد که حضور نانو لوله‌ی اکسید شده در لایه‌ی پلی‌آمیدی باعث تأثیر در زاویه‌ی تماس آب و در نتیجه آب‌دوستی بیشتر شده است. نانو لوله‌ی اکسید شده، تأثیر بیشتری در شار عبوری از غشا دارد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، شار عبوری با افزایش میزان نانو

Archive of SID

غشاهای، روند گرفتگی منجر به تغییر شگرفی شد. نتایج نشان داد که غشاهای حاوی ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۵ درصد وزنی نانوذرات کربنی اکسید شده، بهترین غشاهای در مقابل گرفتگی هستند. با اضافه کردن ۰/۰۰۱ یا ۰/۰۰۱ درصد وزنی نانوذرات کربنی اکسید شده، مشخصات گرفتگی چندان برجسته نبود تا آنجایی که گرفتگی غشاهای ۰/۰۰۱ وزنی نانوذرات کربنی ساده به میزان غشاهای ساده بود. افزایش میزان نانوذرات کربنی موجب انسداد حفره‌ها و پدیده‌ی انباشتگی می‌شود که به‌عنوان کاهش در مشخصات گرفتگی عنوان می‌شوند. [۳۴-۳۲]

۴. نتیجه‌گیری

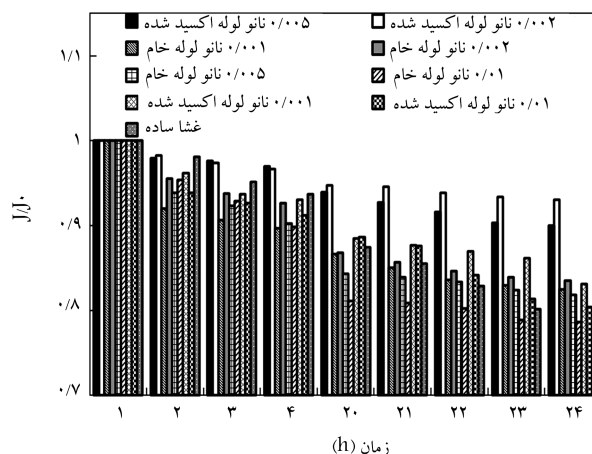
در پژوهش حاضر، عملکرد ۳ نوع مختلف غشاهای در شرایط نمک‌زدایی، گذردهی آب، و ظرفیت ضد گرفتگی ارزیابی شدند. غشاهای ساده جهت مقایسه‌ی سایر غشاهای ساخته شده با ۴ غلظت متفاوت با نانوذرات کربنی ساده و اکسید شده استفاده شد. هر دو غشا با نانوذرات کربنی ساده و اکسید شده تأثیر افزایشی در شار عبوری داشتند، اگرچه تأثیر نانوذرات کربنی اکسید شده چشمگیرتر بود، به طوری که غشاهای حاوی ۰/۰۰۵٪ وزنی نانوذرات کربنی اکسید شده بیشترین عبوردهی را داشت. تصاویر SEM نشان داد که با اضافه کردن نانوذرات کربنی اکسید شده، سطح غشاهای صاف‌تر می‌شود. از این رو، سطح در مقابل گرفتگی BSA مقاوم‌تر می‌شود. علاوه بر این، اضافه کردن تا ۰/۰۰۲٪ وزنی از نانوذرات کربنی مشخصات ضد گرفتگی را بهبود بخشید، اما اضافه کردن بیش از این غلظت باعث کاهش مشخصه‌ی ذکر شده شد. نمک‌زدایی با Na_2SO_4 در همه‌ی غشاهای قابل قبول بود، اما اضافه کردن نانوذرات کربنی به افزایش نمک‌زدایی کمک کرد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از ستاد توسعه‌ی فناوری نانو و دانشگاه خوارزمی برای حمایت از پژوهش حاضر قدردانی می‌شود.

پانویسها

1. nano filtration
2. membrane
3. salt rejection
4. carbon nano tubes
5. H_2SO_4
6. HNO_3
7. electro magnetic interference
8. PIPerazine
9. Tri Mesoyl Chloride
10. N-Methyl Pyrrolidone
11. ultra filtration
12. Poly Sulfone
13. Piperazine
14. Tri Ethyl Amine
15. bovine serum albumin



شکل ۷. شار عبوری نرمال شده در مدت ۲۴ ساعت فیلتراسیون.

کاهش یافته است. اگرچه، این کاهش برای غشاهای حاوی نانوذرات کربنی کمتر بود. به‌عنوان یک انتظار کلی، غشاهای ساده که کمترین شار و همچنین نمک‌زدایی را دارند، بیشترین گرفتگی را نشان داد. غشاهای با نانوذرات کربنی اکسید شده با بیشترین شار میان همه‌ی غشاهای، کمترین گرفتگی را تجربه کردند، هر چند که می‌توان مشاهده کرد که غشاهای با نانوذرات کربنی ساده نیز مقاومت قابل توجهی از خود نشان دادند، اما مانند مقاومت غشاهای با نانوذرات کربنی اکسید شده نبود. این موضوع ممکن است به این دلیل باشد که غشاهای با نانوذرات کربنی اکسید شده به علت داشتن سطح گسترده‌ی از گروه‌های عاملی سطح آب‌دوست بیشتری دارند. [۳۱،۳۰] با بررسی مجدد شکل ۳ (آزمایش زاویه‌ی تماس)، نیز این مطلب قابل دریافت است که عموماً غشاهای با زاویه‌ی تماس کمتر، گرفتگی کمتری دارند.

در شکل ۷، شار نرمال شده‌ی تمام غشاهای برای درک و مشاهده‌ی بهتر روند گرفتگی نشان داده شده است. شار غشاهای ساده با اضافه کردن محلول گرفتگی به مخزن، افت شدید از خود نشان داد. اگرچه، با اضافه کردن نانوذرات کربنی به

16. flux

منابع (References)

1. Hai, F.I. and Yamamoto, K. "Membrane biological reactors", In P. Wilderer (Eds.), *Treatise on Water Science*, pp. 571-613, UK, Elsevier (2011).
2. Kuzmenko, D., Arkhangelsky, E., Belfer, S. and et al. "Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA", *Desalination*, **179**(1), pp. 323-333 (2005).
3. Zaib, Q. and Fath, H. "Application of carbon nano-materials in desalination processes", *Desalination and Water Treatment*, **51**(1-3), pp. 627-636 (2013).
4. Kim, S., Chen, L., Johnson, J.K. and et al. "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed ma-

- trix membranes for gas separation: Theory and experiment", *Journal of Membrane Science*, **294**(1), pp. 147-158 (2007).
5. Wu, H., Tang, B. and Wu, P. "Novel ultrafiltration membranes prepared from a multi-walled carbon nanotubes/polymer composite", *Journal of Membrane Science*, **362**(1), pp. 374-383 (2010).
 6. Wang, L., Song, X., Wang, T. and et al. "Fabrication and characterization of poly ether sulfone/carbon nano tubes (PES/CNTs) based mixed matrix membranes (MMMs) for nano filtration application", *Applied Surface Science*, **330**, pp. 118-125 (2015).
 7. Roy, S., Ntim, S.A., Mitra, S. and et al. "Facile fabrication of superior nano filtration membranes from interfacially polymerized CNT-polymer composites", *Journal of Membrane Science*, **375**(1), pp. 81-97 (2011).
 8. Chung, T.S., Jiang, L.Y., Li, Y. and et al. "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Progress in Polymer Science*, **32**(4), pp. 483-507 (2007).
 9. Farahbaksh, J., Delnavaz, M. and Vatanpour, V. "Investigation of raw and oxidized multi-walled carbon nano tubes in fabrication of reverse osmosis poly amide membranes for improvement in desalination and antifouling properties", *Desalination*, **410**, pp. 1-9 (2017).
 10. Yang, S., Li, J., Shao, D. and et al. "Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA", *Journal of Hazardous Material*, **166**(1), pp. 109-116 (2009).
 11. Madaeni, S.S., Derakhshandeh, K., Ahmadi, S. and et al. "Effect of modified multi-walled carbon nanotubes on release characteristics of indomethacin from symmetric membrane coated tablets", *Journal of Membrane Science*, **389**, pp. 110-116 (2012).
 12. Majeed, S., Fierro, D., Buhr, K. and et al. "Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, **403**, pp. 101-109 (2012).
 13. Daraei, P., Madaeni, S.S., Ghaemi, N. and et al. "Enhancing antifouling capability of PES membrane via mixing with various types of polymer modified multi-walled carbon nanotube", *Journal of Membrane Science*, **444**, pp. 184-191 (2013).
 14. Kwak, S.Y., Jung, S.G., Yoon, Y.S. and et al. "Details of surface features in aromatic polyamide reverse osmosis membranes characterized by scanning electron and atomic force microscopy", *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, **37**(13), pp. 1429-1440 (1999).
 15. Rajaeian, B., Rahimpour, A., Tade, M.O. and et al. "Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO₂ nanoparticles", *Desalination*, **313**, pp. 176-188 (2013).
 16. Jin, L., Yu, S., Shi, W. and et al. "Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO₂ nanoparticles for oily wastewater desalination", *Polymer*, **53**(23), pp. 5295-5303 (2012).
 17. Nan Shen, J., Yu, C., Ruan, H. and et al. "Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly (methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization", *Journal of Membrane Science*, **442**, pp. 18-26 (2013).
 18. Wang, Z., Yu, H., Xia, J. and et al. "Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes", *Desalination*, **299**, pp. 50-54 (2012).
 19. Sun, H. Liu, S. Zhou, G. and et al. "Reduced graphene oxide for catalytic oxidation of aqueous organic pollutants", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**(10), pp. 5466-5471 (2012).
 20. Lee, S.Y., Kim, H.J., Patel, R. and et al. "Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties", *Polymers for Advanced Technologies*, **18**(7), pp. 562-568 (2007).
 21. Sun, M., Su, Y., Mu, C. and et al. "Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica- PVP nanocomposite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**(2), pp. 790-796 (2009).
 22. Choi, J.H., Jegal, J. and Kim, W.N. "Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes", *Journal of Membrane Science*, **284**(1), pp. 406-415 (2006).
 23. Yu, H.Y., Xu, Z.K., Yang, Q. and et al. "Improvement of the antifouling characteristics for polypropylene microporous membranes by the sequential photoinduced graft polymerization of acrylic acid", *Journal of Membrane Science*, **281**(1), pp. 658-665 (2006).
 24. Zinadini, S., Zinatizadeh, A., Rahimi, M. and et al. "Novel high flux antifouling nanofiltration membranes for dye removal containing carboxymethyl chitosan coated Fe₃O₄ nanoparticles", *Desalination*, **349**, pp. 145-154 (2014).
 25. Jin, J.B., Liu, D.Q., Zhang, D. and et al. "Preparation of thin-film composite nanofiltration membranes with improved antifouling property and flux using 2, 2'-oxybisethylamine", *Desalination*, **355**, pp.141-146 (2015).
 26. Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R. and et al. "Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multi-walled Carbon Nano Tube/Poly Ether Sulfone nanocomposite", *Journal of Membrane Science*, **375**(1), pp. 284-294 (2011).
 27. Zhao, F.Y., An, Q.F., Ji, Y.L. and et al. "A novel type of polyelectrolyte complex/MWCNT hybrid nanofiltration membranes for water softening", *Journal of Membrane Science*, **492**, pp. 412-421 (2015).
 28. Madaeni, S., Zinadini, S. and Vatanpour, V. "Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane", *Separation & Purification and Separations Technology*, **111**, pp. 98-107 (2013).
 29. Liu, M., Yao, G., Cheng, Q. and et al. "Acid stable thin-film composite membrane for nanofiltration prepared from Naphthalene-1, 3, 6-Tri Sulfonyl Chloride (NTSC) and PIPerazine (PIP)", *Journal of Membrane Science*, **415**, pp. 122-131 (2012).

