

مطالعه و بررسی تأثیر نانو ذرات روی اکسید بر بهبود عملکرد غشاهای نانوفیلتراسیون بر پایه PVDF/PES

فهیمة پرویزیان*، سمانه سعدی، سیدمحسن حسینی و سمانه بنده‌علی
گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۱۲

چکیده

در پژوهش حاضر، غشاهای نانوکامپوزیتی از نانوذرات آبدوست روی اکسید (ZnO) و پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) توسط روش تغییر فاز تهیه شدند. اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات در ساخت غشاها بر عملکرد جداسازی محلول‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت ارزیابی ساختار و شیمی سطح غشاها از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که محتوای آب غشاهای ساخته شده از ۷۷/۹۶٪ در غشای M1 بدون نانوذره به ۷۹/۶۰٪ در غشای M3 شامل ۰/۱٪ وزنی از نانوذرات افزایش می‌یابد و سپس به ۶۶/۵۹٪ در غشای M5 کاهش پیدا می‌کند. بالاترین میزان شار آب خالص عبوری $19/97 \text{ L/m}^2\text{h}$ در ۰/۱٪ وزنی نانوذرات (غشای M3) به دست آمد. لازم به ذکر است که فاکتور پس‌دهی سدیم سولفات در غشاها دارای روند افزایشی-کاهش است و از ۵۹٪ به ۸۲٪ در غشای M3 افزایش و سپس از ۸۲٪ به ۶۲٪ کاهش می‌یابد. بنابراین، نتایج عملکرد بهینه را برای غشای M3 نشان می‌دهند. این مطالعه پتانسیل غشاهای تهیه شده از پلی وینیلیدن فلوراید/ روی اکسید را برای کاربردهای تصفیه فاضلاب نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، نانوذرات اکسیدروی، پلی اتر سولفون، گرفتگی، پلی وینیلیدن فلوراید

مقدمه

می‌روند. امروزه از نانو فیلتراسیون در مراحل مختلف فرآیند تصفیه آب از قبیل کاهش سختی، کاهش مقدار نمک‌های موجود در آب و حذف آلاینده‌های میکروبی و شیمیایی استفاده می‌شود. در فرآیندهای صنعتی نیز از نانوفیلتراسیون به منظور حذف مواد خاص از قبیل مواد رنگی از آب استفاده می‌گردد [۲]. همچنین، از این روش برای جداسازی ذرات آلی شامل آلاینده‌های میکروبی و یون‌های چند ظرفیتی

نانو فیلتراسیون یکی از روش‌های فیلتراسیون غشایی است که دارای اندازه حفرات بین اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس است [۱]. غشاهای نانو فیلتراسیون از پیشرفت‌های اخیر فناوری غشایی به‌شمار

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.3732.2698) f-parvizian@araku.ac.ir

کرده است که در این میان می‌توان به خواص مؤثر ضدباکتریایی و قارچی آن اشاره کرد. به علاوه، روی اکسید نسبت به دیگر نانوذرات مانند TiO_2 و Al_2O_3 از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است. همچنین، استفاده از نانوذرات روی اکسید در تهیه غشاهای می‌تواند باعث بهبود خواص آب‌دوستی و مکانیکی و دیگر خواص و ویژگی‌های جداسازی شود [۱۰ و ۱۴]. پژوهش انجام شده توسط بالتا و همکارانش نشان‌دهنده کاهش قابل توجه مقدار رسوب و انسداد غشاهای نانوفیلتراسیون پس از استفاده از نانوذرات روی اکسید به‌عنوان اصلاح‌گر است. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد افزایش نانوذرات اکسیدروی به غشاهای پلی‌سولفون به‌وسیله اولئیک اسید منجر به کاهش رسوب می‌شود. نتایج پژوهش لیانگ و همکارانش [۱۵] نشان می‌دهد که غشاهای PVDF در ترکیب با نانوذرات روی اکسید می‌تواند خواص ضدگرفتگی غیر قابل بازگشتی را بهبود دهد. افزودن ۰/۱٪ وزنی نانو ذرات اکسیدروی باعث بهبود خواص مکانیکی و دفع محلول آبی غشاهای اولترافیلتراسیون می‌شود. به‌کارگیری نانوذرات ZnO در ساختار غشای نانوفیلتراسیون برپایه پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید تاکنون گزارش نشده است. هدف از این پژوهش، ساخت غشای نانوفیلتراسیون با مقاومت‌های شیمیایی و حرارتی بالاتر و همچنین، بهبود خواص جداسازی غشاهای نانوفیلتراسیون است. برای این منظور از مقادیر مختلف نانوذرات ZnO در ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده شد و جهت بهبود مقاومت مکانیکی، خواص فیزیکی- شیمیایی و جداسازی پلیمر پایه غشایی، ترکیبی از پلی اتر سولفون با پلی وینیلیدن فلوراید مورد استفاده قرار گرفتند و عملکرد غشا برای شار آب خالص عبوری از غشا، مقدار پس‌زنی نمک و همچنین، سایز حفرات، میزان تخلخل، میزان محتوای آب و مقاومت مکانیکی غشاء مورد ارزیابی قرار گرفته است.

استفاده می‌شود [۳]. به‌طور معمول، هنگامی که فرآیندهای نانو فیلتراسیون، اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون دارای بازده جداسازی یکسانی باشند، استفاده از فرآیند نانوفیلتراسیون ترجیح داده می‌شود، چرا که در اولترافیلتراسیون مقدار آلاینده‌های مصرفی نسبت به حد مجاز بالاتر بوده و در اسمز معکوس، هدف تولید آب با میزان خلوص بالا است که پیامد آن افزایش قیمت این روش است. غشاهای نانو فیلتراسیون ظرفیت متوسطی برای حذف نمک‌های تک ظرفیتی از خود نشان می‌دهند. همچنین قابلیت حذف مؤثر نمک‌ها، فلزات سنگین، رنگ، ویروس، باکتری‌ها و انگل‌ها را از آب و فاضلاب دارند [۲، ۴ و ۵]. در ضمن، شار عبوری غشاهای نانوفیلتراسیون حدود ۱۰ برابر غشاهای اسمز معکوس است [۶]. پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) یکی از گسترده‌ترین و پرکاربردترین مواد پلیمری است که در صنعت به‌دلیل قابلیت منحصر به فرد آن در فرآیندهای جداسازی، مقاومت حرارتی بالا و همچنین، پایداری شیمیایی بالای آن در محیط‌های اسیدی، بازی و... کاربرد دارد [۴، ۶ و ۷]. پلی وینیلیدن فلوراید یک پلیمر آب‌گریز است که این ویژگی به رسوب و انسداد شدید غشا منجر می‌شود و مانعی برای کاربرد آن در فرآیندهای تصفیه آب بوده است [۸]. در این راستا، مطالعات زیادی برای ارتقای آب‌دوستی غشاهای PVDF به‌وسیله تکنیک‌های مختلف مثل پیوندهای فیزیکی و شیمیایی و اصلاح سطحی انجام شده است [۹].

در این میان، افزودن مواد معدنی آب‌دوست یکی دیگر از راه‌حل‌ها جهت افزایش خاصیت آب‌دوستی غشا می‌باشد [۱۰]. از جمله نانوذرات معدنی که برای آماده‌سازی غشاهای PVDF به‌کار رفته است عبارتند از Al_2O_3 [۷، ۱۱ و ۱۲]، ZrO_2 [۱۳] و ZnO. اخیراً نانوذرات روی اکسید به‌عنوان یکی از نانوذرات غیرآلی توجه زیادی را به‌واسطه خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد به خود جلب

مواد و روش تحقیق

غشاهای به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد و سپس محلول پلیمری به دست آمده به کمک یک فیلم کش با ضخامت $150 \mu\text{m}$ روی شیشه صاف پخش شده و فوراً درون حمام غیر حلال (آب بدون یون) قرار داده شد تا مبادله بین حلال و غیر حلال سبب شکل‌گیری غشاء شود. غشاهای به دست آمده توسط آب بدون یون شسته و به مدت ۲۴ h درون ظرف حاوی آب بدون یون جهت استخراج حلال باقی مانده قرار گرفت.

ارزیابی غشاهای

تست FTIR

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR) با استفاده از طیف سنج بروکر (مدل TENSOR 27، آلمان) از غشاهای تهیه شده جهت تأیید حضور نانوذرات روی اکسید در گستره 500 تا 4000 cm^{-1} انجام شد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی

برای تهیه تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Seron Technology Inc، کره) غشاهای تهیه شده، غشاهای را به مدت ۵ min درون نیتروژن مایع قرار داده، سپس شکسته شده و به وسیله یک لایه نازک از طلا، لایه نشانی شدند. در نهایت، تصویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی غشاهای انتخاب شده، مورد بررسی قرار گرفت که از جمله ویژگی‌های استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی می‌توان به بزرگ‌نمایی تصاویر تا حدود 300000 nm اشاره کرد.

پلی اترسولفون با وزن مولکولی 58000 g/mol به همراه پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) با وزن مولکولی 534000 g/mol تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج به عنوان پلیمر پایه غشاء، نانوذرات روی اکسید (ZnO) به عنوان افزودنی به پایه پلیمر غشاء از شرکت مرک آلمان، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)^۱ با وزن مولکولی 25000 g/mol تولید شده از شرکت مرک آلمان به عنوان عامل حفره‌زا، دی متیل استامید (DMAc)^۲ از شرکت مرک آلمان به عنوان حلال به کار گرفته شده‌اند و آب‌یونیزه شده به عنوان غیر حلال (حمام انعقاد) در تمام مراحل آزمایش استفاده شد.

تهیه غشاء

غلظت‌های مختلف از محلول‌های پلی اترسولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات روی اکسید به همراه غلظت ثابت پلی وینیل پیرولیدون توسط حلال دی متیل استامید تهیه گردید. نسبت اجزای این محلول پلیمری مرکب در جدول ۱ نشان داده شده است. برای تهیه غشاهای ابتدا محلول همگنی از PVDF/PES (۵/۰٪ وزنی از PVDF) به همراه مقادیر مختلفی از نانوذرات روی اکسید (ZnO) به همراه پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل حفره‌زا و دی متیل استامید به عنوان حلال با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت 200 rpm به مدت ۵ h در دمای 25°C تهیه گردید. به منظور حذف حباب‌های حل‌شده، محلول

جدول ۱ نسبت اجزای محلول پلیمری

غشاء	پلی اترسولفون + ۵/۰ درصد وزنی پلی وینیلیدن فلوراید	پلی وینیل پیرولیدون (درصد وزنی)	دی متیل استامید (DMAc) (درصد وزنی)	نانو ذره روی اکسید (درصد وزنی)
M1	۱۸	۱	۸۱/۰۰	۰/۰۰
M2	۱۸	۱	۸۰/۹۵	۰/۰۵
M3	۱۸	۱	۸۰/۹۰	۰/۱۰
M4	۱۸	۱	۸۰/۵۰	۰/۵۰
M5	۱۸	۱	۸۰/۰۰	۱/۰۰

1. Polyvinylpyrrolidone (PVP)

2. Dimethyl Acetamide (DMAc)

گردیده است [۱۸ و ۱۹]:

$$F = Q / A(t) \quad (3)$$

که F شار آب خالص برحسب Q ، $L/m^2.h$ حجم فلاکس نفوذ کرده برحسب L ، A مساحت سطح فعال غشاء برحسب m^2 و t زمان فرآیند جداسازی برحسب h است. در مرحله بعد، میزان فلاکس نمک سدیم سولفات در فشار 4 bar بار و هر 10 min توسط رابطه ۳ محاسبه شد. برای محاسبه انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده از رابطه زیر استفاده می‌کنیم [۲۰]:

$$\text{درصد پس‌دهی} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (4)$$

در این رابطه C_f و C_p به ترتیب غلظت محلول نمک سدیم سولفات در محلول عبور کرده از غشاء و محلول خوراک ورودی است. محلول سولفات سدیم با غلظت اولیه 1000 mg/L مورد استفاده قرار گرفت. غلظت نمک‌ها با استفاده از دستگاه هدایت سنج (Ohaus Corporation, S/N B143385306, and USA) اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

ارزیابی غشاهای با استفاده از آنالیز FTIR و تصاویر

SEM

آزمون‌های متفاوتی جهت بررسی غشاهای تهیه شده انجام شد. طیف‌های FT-IR غشاهای پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید/ نانو ذرات روی اکسید جهت تأیید حضور نانوذرات روی اکسید در شکل ۱ نشان داده شده است. مقایسه تغییرات در نمودارهای شکل ۱ نشان‌دهنده پیک در محدوده عدد موج $1485-1404 \text{ cm}^{-1}$ است که به دلیل وجود گروه عاملی CH_2 است و پیک در محدوده 561 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی ZnO است که دلیلی بر حضور نانوذرات ZnO در غشاهای ساخته شده است [۲۱]. ارتعاش‌های پیوندی در اعداد موج 1275 cm^{-1} و 1178 cm^{-1} به ترتیب به کشش متقارن و نامتقارن CF_2 مربوط است.

محتوای آب و زاویه تماس

برای اندازه‌گیری درصد محتوای آب، نمونه‌های غشاهای تهیه شده با سطح $(2 \times 2 \text{ cm})$ به مدت 24 h درون آب بدون یون قرار داده شدند و وزن خیس آنها اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد، غشاهای به مدت 4 h درون آون حرارتی با درجه حرارت 70°C قرار داده شد و سپس، وزن خشک غشاهای ثبت گردید. برای کم شدن خطای اندازه‌گیری، برای هر غشاء این مراحل را سه بار تکرار کرده و سپس مقدار میانگین آنها گزارش گردید [۱۶].

$$\text{درصد محتوای آب} = \frac{(w_w - w_d)}{w_w} \times 100 \quad (1)$$

که w_w و w_d وزن خشک و خیس غشاهای هستند.

همچنین آنالیز زاویه تماس آب توسط یک ابزار اندازه‌گیری زاویه تماس (G10, Kruss, Germany) برای به دست آوردن میزان آب‌دوستی غشاهای نانوفیلتراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

درصد تخلخل غشاهای

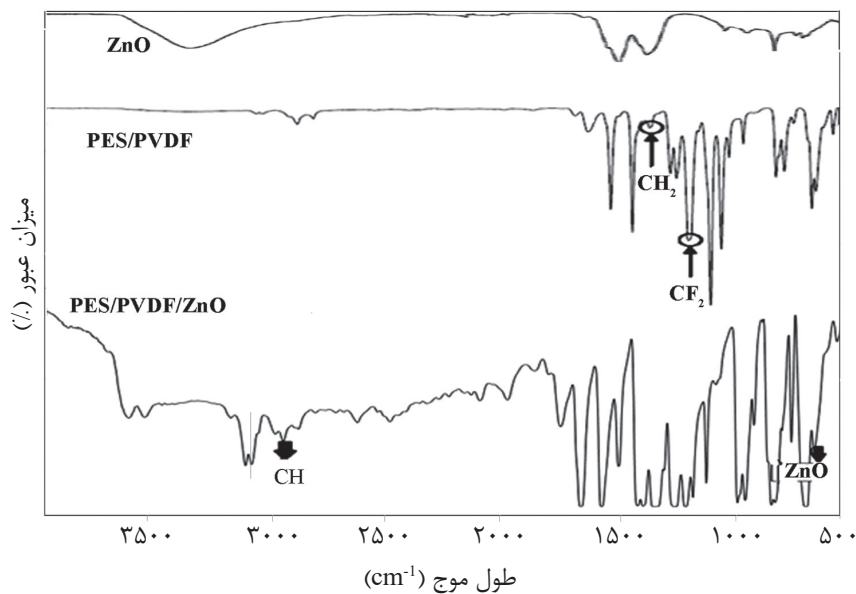
تخلخل کلی غشاء با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۷]:

$$\text{درصد تخلخل} = \left(\frac{w_w - w_d}{\rho_f V_m}\right) \times 100 \quad (2)$$

که V_m حجم قطعات کوچک غشاء (cm^3) و ρ_f دانسیته آب است.

فلاکس و پس‌دهی غشاهای

میزان فلاکس عبوری و پس‌دهی غشاهای تهیه شده با استفاده از ماژول انتها بسته مورد ارزیابی قرار گرفت که قطر داخلی ماژول $4/5 \text{ cm}$ و مساحت سطح فعال غشاء $11/94 \text{ cm}^2$ بود. برای تست، غشاهای به صورت تکه‌های دایره‌ای شکل برابر قطر خارجی سل درون ماژول قرار داده شدند. سپس، غشاهای به مدت 10 min با فشار 5 bar در تماس با آب بدون یون قرار داده شدند تا فشرده شوند. بعد از گذشت 10 min فشار به 4 bar کاهش داده شد. میزان شار آب خالص عبوری از غشاء با جمع‌آوری آب عبور کرده از غشاء در یک استوانه مدرج شیشه‌ای با فشار 4 bar و با استفاده از فرمول زیر محاسبه



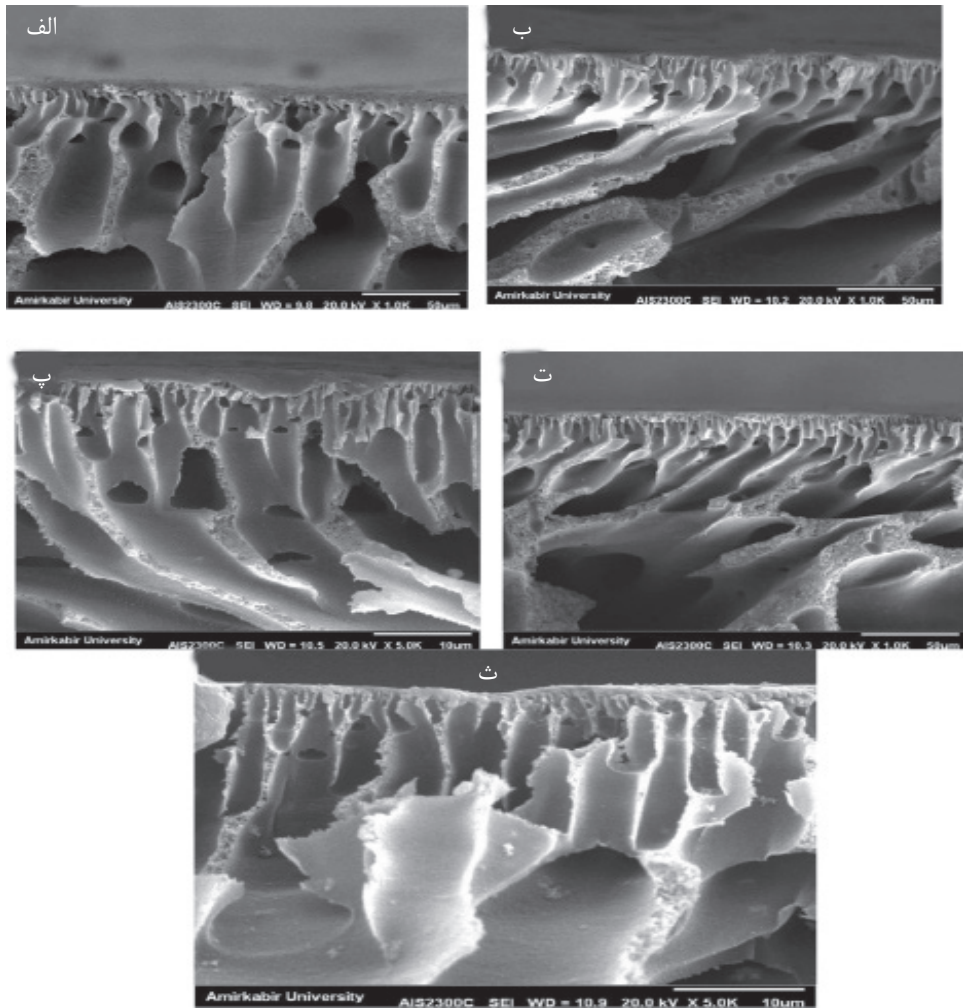
شکل ۱ تبدیل فوریه طیف مادون قرمز از نانوذرات اکسیدروی، پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید، پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید/ نانو ذرات اکسیدروی

به پیوند میان پلیمر- نانوذرات کاهش می‌یابد. بنابراین، سرعت تبادل فازی افزایش می‌یابد که منجر به افزایش اندازه حفرات و فضاهای خالی بیشتر و درنهایت، شار می‌شود [۲۳ و ۲۴].

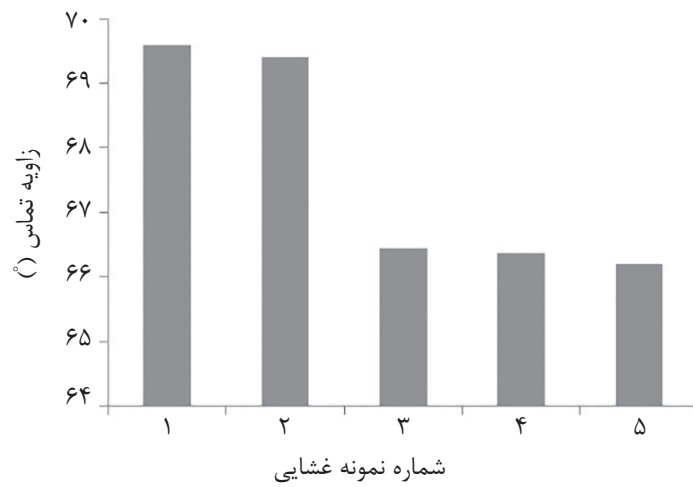
ارزیابی آب‌دوستی سطح غشاهای

جهت بررسی آب‌دوستی سطح غشاء از تست زاویه تماس استفاده شده است. به این ترتیب که تکه‌هایی از غشاهای آماده شده بریده شده و یک قطره آب بدون یون روی آن چکانده شده است. نتایج مربوط به زاویه تماس اندازه‌گیری شده در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، کاهش زاویه تماس در اثر افزودن نانو ذرات روی اکسید به محلول پلیمری مشخص است. مطالعات نشان می‌دهد هرچه خاصیت آب‌دوستی بیشتر باشد، تمایل غشاء به سمت کاهش زاویه تماس است. با توجه به خاصیت آب‌دوستی پلی اتر سولفون و نانو ذرات روی اکسید و آب‌گریزی پلی وینیلیدن فلوراید و با نگاه به نتایج یعنی کاهش زاویه تماس متوجه غلبه خاصیت آب‌دوستی بر آب‌گریزی پلیمر شده و بنابراین، غشاهای به سمت کاهش زاویه تماس پیش رفته‌اند [۲۷].

همچنین، اعداد موج 1675 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی گروه کربونیل $\text{C}=\text{O}$ است [۲۱ و ۲۲]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع عرضی غشاهای M4، M3، M2، M1 و M5 در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از تصاویر SEM مشخص است، همه غشاهای ساخته شده دارای ساختاری نامتقارن شامل یک لایه چگال به‌عنوان لایه گزینشی و یک لایه متخلخل به‌عنوان لایه نگهدارنده و همچنین، یک ساختار مویین شکل در زیر لایه‌ها هستند که دلیلی بر تهیه غشاهای به روش تغییر فاز است. با توجه به شکل، با افزایش غلظت نانوذرات داخل شبکه پلیمری ساختار غشاء تغییر کرده است و میزان تخلخل در لایه نگه دارنده افزایش یافته و ساختار تخلخل‌ها در غشاء از حالت اسفنجی به کانال‌های بهم پیوسته تغییر کرده است. همچنین، افزایش غلظت نانوذرات منتهی به تشکیل لایه متراکم‌تر و ضخیم‌تر در سطح غشاء می‌شود زیرا با افزودن نانوذرات روی اکسید به محلول پلیمری، سرعت تبادل میان حلال و غیرحلال تغییر پیدا می‌کند و پیوند میان زنجیره‌های پلیمری به دلیل حضور نانوذرات نسبت



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع عرضی نمونه غشاهای الف (M1، ب) M2، پ) M3، ت) M4 و ث) M5

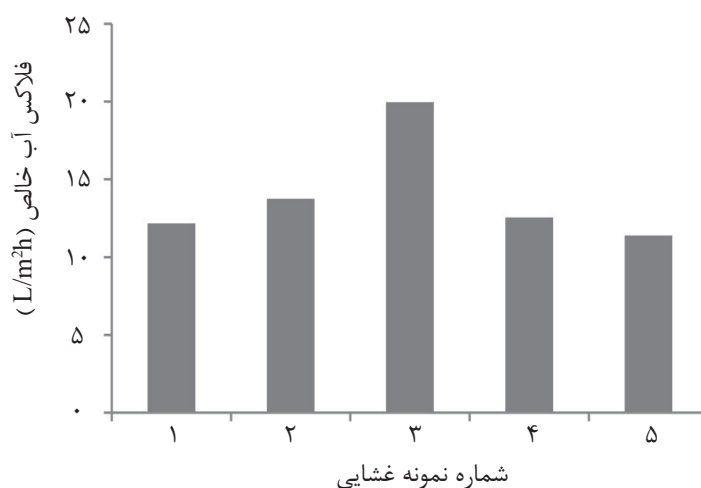


شکل ۳ تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر زاویه تماس

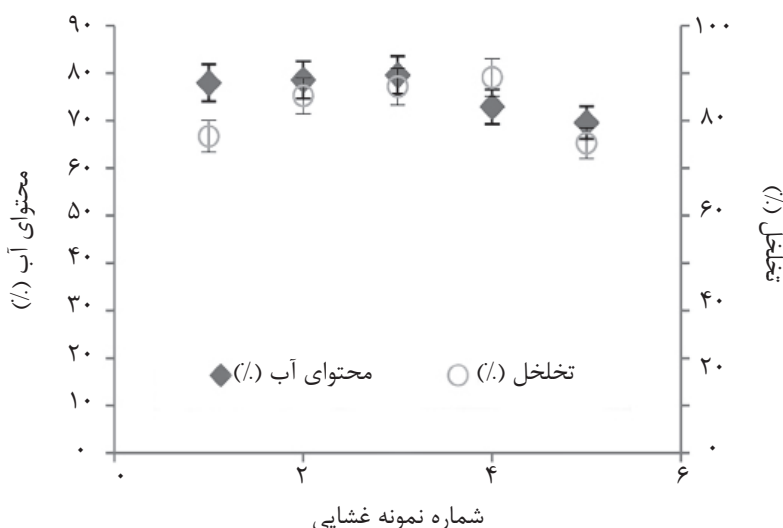
بررسی عملکرد فیلتراسیون غشایی

افزایش میزان نانوذرات تا ۰/۱٪ وزنی میزان تخلخل و محتوای آب غشاها افزایش می‌یابد. همچنین، دلیل کاهش فلاکس در غلظت‌های بالای نانوذرات می‌تواند به دلیل کلوخگی نانوذرات و پرشدن حفرات توسط آنها باشد. بنابراین، با کوچک‌تر شدن اندازه حفرات در غشاء، مسیر عبور آب تنگ‌تر می‌شود و شار عبوری کاهش می‌یابد که مطابق با کاهش تخلخل و محتوای آب می‌باشد. افزایش تخلخل و حفرات سطحی باعث افزایش میزان شار عبوری از غشاء می‌شود. به‌طور کلی، شار عبوری از غشاء به دلیل افزایش در تخلخل و افزایش اندازه حفرات سطحی، نسبت به حالت اول افزایش یافته است.

جهت بررسی عملکرد فیلتراسیون غشایی از تست شار عبوری از غشاء و پس‌دهی نمک استفاده شد. در شکل ۴ اثر افزودن نانوذرات روی اکسید در ساختار غشاها بر فلاکس آب خالص نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فلاکس آب خالص تا ۰/۱٪ وزنی از نانوذرات روی اکسید افزایش و سپس، کاهش می‌یابد. علت این افزایش را می‌توان از یک سو به افزایش فضای خالی (تخلخل) و افزایش اندازه حفرات سطحی و از سوی دیگر، به افزایش میزان آب‌دوستی نسبت داد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است با



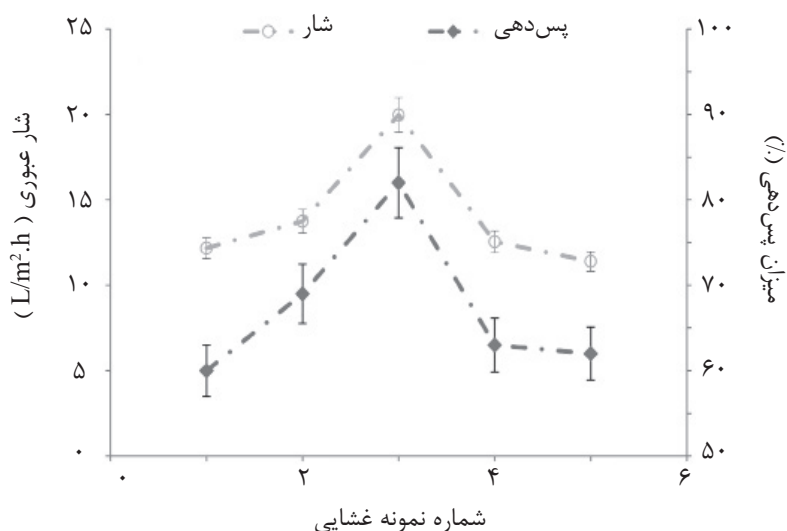
شکل ۴ تاثیر نانو ذرات اکسیدروی بر فلاکس آب خالص



شکل ۵ تاثیر نانو ذرات اکسیدروی بر تخلخل و محتوای آب نمونه غشاهای ساخته شده

[۲۵]. همچنین، حضور گروه‌های منفی هیدروکسیل در سطح نانوذرات اکسیدروی منتهی به نیروی‌های دافعه الکترواستاتیکی میان یون‌های SO_4^{2-} و سطح غشاء می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت کاهش خاصیت آب‌گریزی، بهبود خواص ضدگرفتگی و نیروهای دافعه الکترواستاتیک منجر به افزایش میزان پس‌دهی نمک می‌گردد. همچنین، باید توجه داشت که با تسریع سرعت تبادل فازی در نتیجه حضور نانوذرات اکسیدروی، مهاجرت نانوذرات به سطح غشاء رخ می‌دهد، به طوری که لایه‌ای با تراکم بیشتر در سطح غشاء ایجاد می‌شود و تشکیل لایه متراکم‌تر با ضخامت بیشتر، یک عامل مؤثر برای افزایش پس‌دهی یون‌های نمک است. با افزایش میزان نانوذرات روی اکسید از پس‌دهی نمک کاسته شده است. این کاهش در پس‌دهی نمک به افزایش ویسکوزیته غشاها در اثر افزایش میزان نانوذرات و گرفتگی حفرات توسط نانوذرات و کاهش ضخامت لایه متراکم مربوط می‌شود [۲۶]. به علاوه، در غلظت‌های بالای نانوذرات، با تجمع نانوذرات در سطح غشاء و افزایش زبری سطح مواجه هستیم که در کاهش میزان پس‌دهی غشاء نقش به‌سزایی دارند.

با توجه به شکل ۴ مشخص است در ابتدا با افزایش میزان نانو ذرات تا ۱٪ وزنی، شار عبوری از $12/17 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ به $19/97 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ بهبود یافته است. این روند صعودی به دلیل افزایش محتوای آب و همچنین، افزایش تخلخل است. در ادامه شار عبوری از $19/97 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ به $11/14 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$ کاهش می‌یابد که دلیل آن تجمع نانوذرات روی سطح غشاء و بسته شده حفره‌های غشاء توسط نانوذرات در غلظت‌های بالا است. از سوی دیگر، اثر افزایش نانوذرات روی اکسید در غشاهای ساخته شده بر پایه پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید بر پس‌دهی نمک در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش میزان نانوذرات روی اکسید تا ۱٪ وزنی پس‌دهی غشاء از مقدار ۶۰٪ برای غشای بدون نانوذره به مقدار ۸۲٪ در غشای M3 افزایش می‌یابد. از آنجایی که نانوذرات ZnO دارای خاصیت آب دوستی هستند با اضافه شدن آن‌ها به ساختار غشاء تمایل غشاء به جذب آب بیشتر می‌شود و جذب آب تسهیل می‌شود. از سوی دیگر، با کاربرد نانوذرات زبری سطح کاهش پیدا می‌کند که منجر به کاهش تجمع یون‌ها و دیگر مواد محلول در سطح غشاء و در نتیجه بهبود فاکتور پس‌دهی نمک سدیم سولفات می‌شود



شکل ۶ تأثیر نانو ذرات اکسیدروی بر شار عبوری و پس‌دهی

۰/۱٪ وزنی نانوذرات روی اکسید با پس‌دهی بالا و شار عبوری مناسب، عملکرد مناسب‌تری نسبت به سایر غشاها دارد. نتایج حاصل از مقایسه پژوهش حاضر با دیگر پژوهش‌های انجام شده جدول ۲ توانایی نانوذرات روی اکسید را در جداسازی سولفات سدیم نشان می‌دهد.

بنابراین، میزان پس‌دهی نمک در غشاء وابسته به پارامترهای مختلفی مانند نیروی‌های دافعه الکترواستاتیک، زبری سطح و میزان ضخامت لایه متراکم در روی سطح غشاء و همچنین شرایط عملیاتی است. در پایان، مقایسه نتایج مربوط به غشاهای مختلف نشان می‌دهد که غشای شماره سه، محتوی

جدول ۲ مقایسه نتایج حاصل از پژوهش حاضر با دیگر پژوهش‌های انجام شده

مرجع	پس‌دهی (%)	PWF (L/m ² h)	فشار (Bar)	غلظت خوراک (mg/L)	غلظت (درصد وزنی)	نانوذره	غشاء
[۲۷]	-	۱۳/۹	۵	۱۰۰۰	۰/۵	گرافن اکساید	پلی اتر سولفون
[۲۸]	۱۷	۶۵	۲	-	۰/۷۸	TiO ₂	پلی اتر سولفون
[۲۹]	۹۱/۱۸	۱۱/۰۲	۱۰	-	۰/۱۵	UiO-66	پلی اتر سولفون
[۳۰]	۷۵	۲۵	۴	۱۰۰۰	-	-	پلی اتر سولفون/ پلی وینیلیدن فلوراید (۰/۵٪ وزنی)
مطالعه حاضر	۸۲	۱۹/۹۷	۴	۱۰۰۰	۰/۱	ZnO	پلی اتر سولفون

به افزایش فضای خالی (تخلخل) و افزایش اندازه حفرات سطحی و از سوی دیگر، به افزایش میزان آب‌دوستی نسبت داد. بررسی اثر افزودن نانوذرات روی اکسید بر شار عبوری نشان می‌دهد افزایش تخلخل و حفرات سطحی باعث افزایش میزان شار عبوری از غشاء می‌شود. به‌طور کلی، شار عبوری از غشاء به‌دلیل افزایش در تخلخل و افزایش اندازه حفرات سطحی، نسبت به حالت اول افزایش یافته است. در کل می‌توان گفت که بهینه‌ترین غشاء در میان غشاهای ساخته شده در اثر افزودن نانو ذرات روی اکسید، غشای شماره ۳ است زیرا نسبت به حالت بدون نانو ذره میزان پس‌دهی بیشتری دارد و البته میزان شار عبوری آن نسبت به سایر غشاهای ساخته شده بیشتر است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، غشای نانو فیلتراسیون به‌وسیله نانوذرات روی اکسید اصلاح شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در حالت کلی استفاده از نانوذرات روی اکسید در ساختار غشاء سبب تقلیل محتوای آب از ۷۷/۹۶ به ۶۵/۵۹٪ گردیده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از مقطع عرضی غشاهای اصلاح شده با نانوذرات روی اکسید نشان می‌دهد تمام غشاها دارای ساختاری نامتقارن، لایه فعال متراکم و کانال‌های مویین، در لایه نگه دارنده هستند. بررسی نمودارهای تغییرات مقدار نانوذرات روی اکسید در ساختار غشاها بر شار آب نشان می‌دهد که شار آب خالص تا مقدار ۰/۱٪ وزنی از نانوذرات روی اکسید افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت این افزایش را می‌توان از یک سو

مراجع

- [1]. Rahimpour A., "UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties," *Desalination*, Vol. 265, Issue 1-3, pp. 93-101, 2011.
- [2]. Schäfer A. I., Fane A. G. and Waite T. D., "Nanofiltration: principles and applications," Elsevier, 2005.
- [3]. Seader J. D. and Henley E. J., "Separation process principle," 2nd ed., John Wiley & Sons, pp. 493-574, New Jersey, 2006.
- [4]. Ji Y., Qian W., Yu Y., An Q., Liu L., Zhou Y. and Gao C., "Recent developments in nanofiltration membranes based on nanomaterials," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, Issue. 11, pp. 1639-1652, 2017.
- [5]. Xu L., Du L. S. and He J., "Effects of operating conditions on membrane charge property and nanofiltration," *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, Vol. 5, Issue. 4, pp. 492-499, 2011.
- [6]. Paul M. and Jons S. D., "Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review," Vol. 103, pp. 417-456, 2016.
- [7]. Yan L., Li Y. S. and Xiang C. B., "Preparation of poly (vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al_2O_3) and its antifouling research," *Polymer*, Vol. 46, Issue. 18, pp. 7701-7706, 2005.
- [8]. Yu L. Y., Xu Z. L., Shen H. M. and Yang H., "Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method," *Journal of Membrane Science*, Vol. 337, Issue. 1-3, pp. 257-265, 2009.
- [9]. Li N., Xiao C., An S. and Hu X., "Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes," *Desalination*, Vol. 250, Issue 2, pp. 530-537, 2010.
- [10]. Cui A., Liu Z., Xiao C. and Zhang Y., "Effect of micro-sized SiO₂-particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS," *Journal of Membrane Science*, 360, Issue. 1-2, pp. 259-264, 2010.
- [11]. Yan L., Li Y. S., Xiang C. B. and Xianda S., "Effect of nano-sized Al₂O₃-particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance," *Journal of Membrane Science*, Vol. 276, Issue. 1-2, pp. 162-167, 2006.
- [12]. Yan L., Hong S., Li M. L. and Li Y. S., "Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research," *Separation and Purification Technology*, Vol. 66, Issue 2, pp. 347-352, 2009.
- [13]. Hou D., Wang J., Qu D., Luan Z. and Ren X., "Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation," *Separation and Purification Technology*, Vol. 69, Issue 1, pp. 78-86, 2009.
- [14]. Bagheripour E., Moghadassi A. and Hosseini S. M., "Preparation of mixed matrix PES-based nanofiltration membrane filled with PANI-co-MWCNT composite nanoparticles," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 33, Issue 4, pp. 1462-1471, 2016.
- [15]. Liang S., Xiao K., Mo Y. and Huang X., "A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling," *Journal of Membrane Science*, Vol. 394, pp. 184-192, 2012.
- [16]. Hosseini S., Madaeni S., Heidari A. and Moghadassi A., "Preparation and characterization of polyvinyl chloride/styrene butadiene rubber blend heterogeneous cation exchange membrane modified by potassium perchlorate," *Desalination*, Vol. 279, Issue 1-3, pp. 306-314, 2011.

- [17]. Hamid N., Ismail A., Matsuura T., Zularisam A., Lau W., Yuliwati E. and Abdullah M., "Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal," *Desalination*, Vol. 273, Issue 1, pp. 85-92, 2011.
- [18]. Han R., Zhang S., Liu C., Wang Y. and Jian X., "Effect of NaA zeolite particle addition on poly (phthalazinone ether sulfone ketone) composite ultrafiltration (UF) membrane performance," *Journal of Membrane Science*, Vol. 345, Issue 1-2, pp. 5-12, 2009.
- [19]. Vatanpour V., Madaeni S. S., Moradian R., Zinadini S. and Astinchap B., "Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite," *Journal of Membrane Science*, Vol. 375, Issue. 1-2, pp. 284-294, 2011.
- [20]. Lee H. S., Im S. J., Kim J. H., Kim H. J., Kim J. P. and Min B. R., "Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles," *Desalination*, Vol. 219, Issue 1-3, pp. 48-56, 2008.
- [21]. Ashkenov N., Mbenkum B., Bundesmann C., Riede V., Lorenz M., Spemann D., Kaidashev E., Kasic A., Schubert M. and Grundmann M., "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, Issue 1, pp. 126-133, 2003.
- [22]. Gholami A., Moghadassi A., Hosseini S., Shabani S. and Gholami F., "Preparation and characterization of polyvinyl chloride based nanocomposite nanofiltration-membrane modified by iron oxide nanoparticles for lead removal from water," *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 20, Issue 4, pp. 1517-1522, 2014.
- [23]. Daraei P., Madaeni S. S., Ghaemi N., Salehi E., Khadivi M. A., Moradian R. and Astinchap B., "Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu (II) removal from water," *Journal of Membrane Science*, Vol. 415, pp. 250-259, 2012.
- [24]. Bagheripour E., Moghadassi A., Hosseini S., Ray M., Parvizian F. and Van der Bruggen B., "Highly hydrophilic and antifouling nanofiltration membrane incorporated with water-dispersible composite activated carbon/chitosan nanoparticles," *Chemical Engineering Research Design*, Vol. 132, pp. 812-821, 2018.
- [25]. Chang X., Wang Z., Quan S., Xu Y., Jiang Z. and Shao L., "Exploring the synergetic effects of graphene oxide (GO) and polyvinylpyrrolidone (PVP) on poly (vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane performance," *Applied Surface Science*, Vol. 316, pp. 537-548, 2014.
- [26]. Rajabi H., Ghaemi N., Madaeni S. S., Daraei P., Khadivi M. A. and Falsafi M., "Nanoclay embedded mixed matrix PVDF nanocomposite membrane: preparation, characterization and biofouling resistance," *Applied surface science*, Vol. 313, pp. 207-214, 2014.
- [27]. Gholami N. and Mahdavi H., "Nanofiltration composite membranes of polyethersulfone and graphene oxide and sulfonated graphene oxide," *Advances in Polymer Technology*, Vol. 37, Issue 8, pp. 3529-3541, 2018.
- [28]. Zhang Q., Fan L., Yang Z., Zhang R., Liu Y. N., He M., Su Y. and Jiang Z., "Loose nanofiltration membrane for dye/salt separation through interfacial polymerization with in-situ generated TiO₂ nanoparticles," *Applied Surface Science*, Vol. 410, pp. 494-504, 2014.
- [29]. He Y., Tang Y. P., Ma D. and Chung T. S., "UiO-66 incorporated thin-film nanocomposite membranes for efficient selenium and arsenic removal," *Journal of Membrane Science*, Vol. 541, pp. 262-270, 2017.

[30]. Wang Y., Zhu J., Dong G., Zhang Y., Guo N. and Liu J., "Sulfonated halloysite nanotubes/polyethersulfone nanocomposite membrane for efficient dye purification," Separation Purification Technology, Vol. 150, pp. 243-251, 2015.

[۳۱]. پرویزبان ف.، موسوی مطهر م. س.، س. حسینی م. و باقری پور ا.، "ساخت و ارزیابی غشای ترکیبی نانوفیلتراسیون به منظور تصفیه پساب بر پایه پلی اترسولفون/پلی وینیلیدن فلوراید،" پژوهش نفت، جلد ۱۰۳، صفحه ۶۸-۷۹، ۱۳۹۷.