نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره یازدهم ، شماره اول، سال ۱۳۹۸ ، صفحه ۱۳-۲۵

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. ۱۱, No. ۱, (۲۰۱۹), pp. ۱۳-۲۵

بررسی عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی PVC/MWCNTs در فیلتراسیون محلول هیومیک اسید

سپیده معصومی [۱و۲]، علیرضا میراولیایی*[۱]، یونس جعفرزاده*[۲و۳]

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران
۲. مرکز تحقیقات فناوری غشا، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۳. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۲ مرداد ۱۳۹۷
دریافت پس از اصلاح: ۱۸ آذر ۱۳۹۷
پذیرش نهایی: ۴ اسفند ۱۳۹۷

کلمات کلیدی:
غشای نانوکامپوزیتی
پلی‌وینیل کلراید
نانولوله کربنی چندجداره
تصفیه آب
هیومیک اسید

چکیده

در این تحقیق، اثر نانو لوله‌های کربنی چندجداره (MWCNTs) بر عملکرد غشای پلی وینیل کلراید (PVC) در فیلتراسیون محلول هیومیک اسید بررسی شد. نتایج FESEM نشان داد که تعداد حفرات سطحی در غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشای PVC بیشتر است. با افزایش MWCNTs تا ۰/۳ درصد وزنی، مقاومت های مکانیکی و سایشی غشاها افزایش یافت. همچنین مشاهده شد که شار آب غشای محتوی ۰/۳ درصد وزنی MWCNTs تا ۴۸۴/۷ L/m^2h افزایش می‌یابد. کاهش زاویه تماس آب از ^{o} ۸۸/۶ برای غشای PVC به ^{o} ۷۰/۲ برای غشای محتوی ۰/۳ درصد MWCNTs نشان داد که آب‌دوستی غشاها با افزودن MWCNTs افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد که پس‌زنی محلول هیومیک اسید با غشاهای محتوی MWCNTs نسبت به PVC بیشتر است. آنالیز مکانیسم گرفتگی غشاها آشکار کرد که مدل تشکیل کیک مکانیسم غالب برای همه غشاها است و مدل فیلتراسیون کیک-گرفتگی کامل داده‌های حجم-زمان را برازش می‌کند.

* عهده دار مکاتبات:
armiroliaei@uma.ac.ir
yjafarzadeh@sut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

فرایند جداسازی غشایی از روش‌های نسبتاً جدید برای تصفیه آب‌های سطحی است که از مزایای زیادی از جمله صرفه‌جویی در مصرف انرژی، نرخ انتقال جرم بالا، انجام‌پذیری در دمای معمولی، هزینه سرمایه‌گذاری کم و راه‌اندازی آسان برخوردار می‌باشد [۱, ۲]. درصد زیادی از غشاهای سنتزی که در تصفیه آب استفاده می‌شوند، غشاهای پلیمری هستند. با این وجود، مشکل گرفتگی این غشاها از مهم‌ترین عوامل محدود کننده کاربرد گسترده این فناوری محسوب می‌شود [۳]. تلاش‌های زیادی برای افزایش مقاومت غشاهای پلیمری در برابر گرفتگی انجام شده است [۴, ۵]. یکی از روش‌های اصلاح خاصیت ضدگرفتگی غشاهای پلیمری، استفاده از نانوذرات در ماتریس آنها می‌باشد. اخیراً استفاده از نانولوله‌های کربنی MWCNTs[۱] در ساخت غشاها رشد چشمگیری داشته است[۶, ۷]. در پژوهشی که توسط ژائو[۲] و همکاران [۸] انجام شد، ساختار و عملکرد غشاهای پلی وینیلدین فلوراید (PVDF[۳]) محتوی MWCNT و گرافن اکساید[۴] (GO) بررسی گردید. نتایج نشان داد که غشاهای ساخته شده دارای تخلخل و سختی سطح بیشتری نسبت به غشاهای PVDF خالص بوده و همچنین غشاهای PVDF/GO دارای حفرات بزرگتر اما سختی سطح کمتر نسبت به غشاهای PVDF/MWCNT می‌باشند. رحیمی و همکاران [۹] از MWCNT اصلاح شده با آمینواسید برای بهبود خاصیت آبدوستی و جلوگیری از گرفتگی بیولوژیکی غشاهای پلی‌اتر سولفون (PES[۵]) استفاده کردند و نشان دادند که آبدوستی غشاها با اضافه کردن MWCNT اصلاح شده افزایش می‌یابد. یکی از مهم‌ترین پلیمرهایی که برای ساخت غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد، پلی‌وینیل کلرید[۶] (PVC) است که به دلیل قیمت نسبتاً پایین و همچنین قابلیت تولید انبوه در کشور، توجه محققین داخلی را به خود جلب کرده است [۱۰]. ربیعی و همکاران [۱۱] نشان دادند که حضور نانوذرات ZnO در ماتریس غشای PVC باعث افزایش گذردهی آب خالص، بازیابی فلاکس، تخلخل و افزایش پس‌زنی محلول سرم آلبومین گاوی (BSA[۷]) می‌شود. بهبودی و همکاران [۱۲] غشاهای PVC/PC[۸] را با ترکیب درصدهای مختلف PC ساخته و مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج ارزیابی آنها نشان دهنده افزایش آب‌دوستی، مقاومت مکانیکی، مقاومت سایشی، گذردهی آب خالص و پس‌زنی محلول BSA با حضور PC بود. مروری بر منابع نشان می‌دهد که اثر نانولوله‌های کربنی در ساختار و عملکرد غشای PVC تاکنون مورد مطالعه قرار نگرفته است. بنابراین، هدف از تحقیق حاضر، ساخت و ارزیابی غشاهای PVC/MWCNT در فرایند اولترافیلتراسیون محلول هیومیک اسید می‌باشد.

۲- مواد و ساخت غشا

۲-۱- مواد

PVC از شرکت پتروشیمی اروند ایران، PEG[۹] با وزن مولکولی ۲۰۰ از شرکت Merck، نرمال متیل پیرولیدون (NMP)[۱۰] از شرکت Daejung، هیومیک اسید از شرکت Merck و نانولوله‌های کربنی چند دیواره با طولی حدود ۱۰ µm و قطری حدود ۳۰-۱۰ nm از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شدند.

۲-۲- ساخت غشا

برای ساخت غشاها از روش جدایش فازی با القای غیر حلال[۱۱](NIPS) استفاده شد [۱۰, ۱۲]. ترکیب درصد غشاهای ساخته شده در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱: اجزای محلول پلیمری برای ساخت غشاها

غشا	ایجاد کننده حفرات،٪	پلیمر و نانوذرات، ٪		حلال، ٪
		PVC	MWCNTS	NMP
PVC	۲/۵	۱۵	۰	۸۲/۵
PVC/MWCNT (۰.۱wt.%)	۲/۵	۱۴/۹	۰/۱	۸۲/۵
PVC/MWCNT (۰.۳wt.%)	۲/۵	۱۴/۷	۰/۳	۸۲/۵
PVC/MWCNT (۰.۵wt.%)	۲/۵	۱۴/۵	۰/۵	۸۲/۵
PVC/MWCNT (۰.۷wt.%)	۲/۵	۱۴/۳	۰/۷	۸۲/۵

۳- تحلیل مکانیسم‌های گرفتگی

مدل‌های گرفتگی معادلاتی هستند که کاهش شار عبوری از غشا را نشان می‌دهند و به دو دسته کلاسیک و مرکب تقسیم

[۱] Multi wall carbon nanotube
[۲] Zhao
[۳] Polyvinylidene fluoride
[۴] Graphen Oxide
[۵] Polyethersulfone
[۶] Polyvinylchloride
[۷] Bovine serum Albumin
[۸] Polycarbonate
[۹] Polyethylene glycol
[۱۰] N-Methyl-۲-pyrrolidone
[۱۱] Non solvent phase inversion

بندی می‌شوند. مدل‌های کلاسیک شامل فیلتراسیون کیک، گرفتگی متوسط، گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل هستند. تغییرات حجم مایع عبور داده شده از یک غشا به طور خاص را می‌توان به شکل معادله دیفرانسیل (۱) در نظر گرفت:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^m \quad (۱)$$

که در آن t زمان، V حجم عبور داد شده، k ضریب مقاومت و m ثابتی است که نوع مدل گرفتگی را معین می‌کند و مقدار آن برای مدل‌های فیلتراسیون کیک، گرفتگی متوسط، گرفتگی استاندارد و گرفتگی کامل به ترتیب برابر ۰، ۱، ۱/۵ و ۲/۵ است. با درنظرگرفتن معادله شار به شکل معادله (۲):

$$J = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} \quad (۲)$$

و تلفیق آن با معادله (۱) می‌توان گفت:

$$\frac{dJ}{dt} = -kJ(AJ)^{2-m} \quad (۳)$$

جواب‌های این معادله دیفرانسیل در جدول (۲) خلاصه شده است. مدل‌های مرکب در واقع ترکیبی از دو مدل کلاسیک هستند و به‌منظور در نظرگرفتن هم زمان سازوکارهای مختلف گرفتگی معرفی شده‌اند. بولتن[۱۲] و همکاران بر اساس معادله دارسی و برای دو حالت عملیاتی فشار و حجم ثابت مدل‌هایی ارائه داده‌اند که معادلات آن برای حالت فشارثابت در جدول (۳) خلاصه شده است [۱۳].

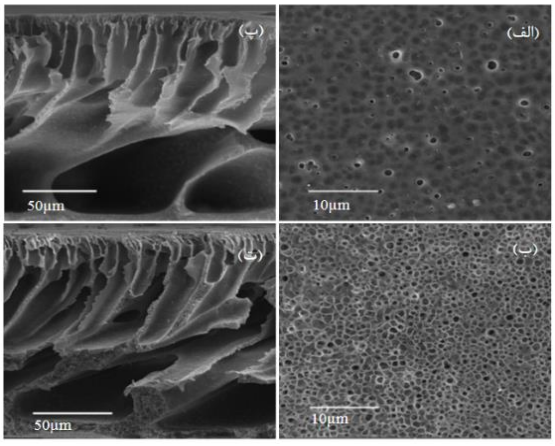
۴- نتایج و بحث

۴-۱- ارزیابی ساختار غشاها با تصاویر FESEM

برای مطالعه ساختار غشاها، از میکروسکوپ الکترونی پویشی مجهز به تفنگ الکترونی گسیل میدانی مدل MIRA ساخت شرکت Tescan استفاده شد. تصاویر FESEM غشاهای PVC خالص و غشای محتوی ۰/۳ درصد وزنی MWCNT در شکل (۱) نشان داده شده است. این شکل سطح صاف و یکنواختی را برای غشای خالص PVC نشان می‌دهد که این نتیجه پیش‌تر نیز توسط محققان دیگر به دست آمده است [۱۰, ۱۴].

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در سطح غشای محتوی ۰/۳ درصد وزنی MWCNT تعداد حفرات نسبت به غشای خالص PVC افزایش و شعاع آن‌ها کاهش یافته است.

این نتیجه را می‌توان توسط افزایش انتقال جرم حلال در حمام انعقاد بواسطه MWCNT و همچنین برهمکنش اجزا با یکدیگر و سینتیک وارونگی فازی تفسیر کرد. به محض قرار گرفتن محلول پلیمری داخل حمام انعقاد، سطح مشترک محلول پلیمری و آب به سرعت جامد می‌شود. انعقاد سریع در سطح بالایی پلیمر، تنش شدیدی به سطح اعمال می‌کند و باعث تشکیل نقاط شکست در سطح بالایی پلیمر می‌شود که این نقاط، پس از تکمیل فرآیند وارونگی فازی، حفرات غشا را شکل می‌دهند. افزودن MWCNT به محلول پلیمری، سرعت انعقاد در هنگام وارونگی فازی را افزایش می‌دهد که سبب ایجاد تنش بیشتری در سطح غشا می‌شود. در نتیجه تعداد حفرات در سطح غشا افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، غشاهای ساخته شده دارای ساختاری نامتقارن می‌باشند. سطح مقطع هر دو نوع غشای ساخته شده از سه لایه تشکیل شده است. لایه بیرونی یک لایه چگال حاوی حفرات بسیار ریز است که عبور دهی غشا و پس‌زنی آن را کنترل می‌کند. لایه دوم شامل حفرات انگشتی بوده و آخرین لایه غشا شامل ماکروحفرات می‌باشد که به وسیله ساختارهای اسفنجی به یکدیگر متصل می‌شوند. مشاهده می‌شود که حضور MWCNT باعث افزایش ضخامت ناحیه اسفنجی و کاهش شعاع حفرات انگشتی می‌شود [۱۴].



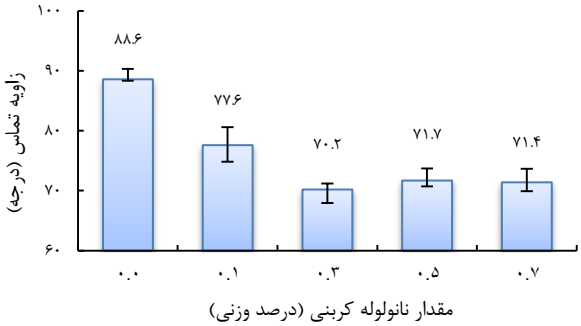
شکل ۱: تصاویر FE-SEM. تصویر سطحی (الف) غشای PVC (ب) غشای (۰.۳ wt.%) PVC/MWCNT. تصویر سطح مقطع (پ) غشای PVC (ت) غشای (۰.۳ wt. %) PVC/MWCNT.

۴-۲- آزمون زاویه تماس

برای مطالعه میزان آب‌دوستی سطح غشاها، زاویه تماس بین قطره ساکن و سطح غشا اندازه گیری شد [۱۵]. نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس در شکل (۲) آورده شده است. همانطور

[۱۲] Bolton

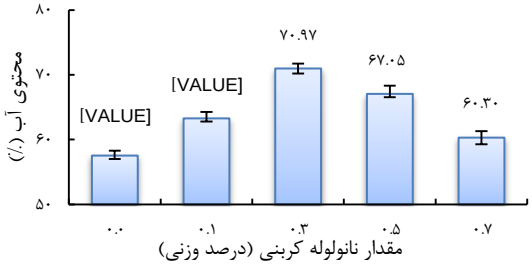
که مشاهده می‌شود، تمامی غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشای خالص از آبدوستی بیشتری برخوردار هستند. همچنین زاویه تماس آب برای غشاهای نانوکامپوزیتی، با افزودن MWCNT تا ۰/۳ درصد وزنی کاهش و پس از آن با افزایش بیشتر MWCNT افزایش می‌یابد. بهبود در خاصیت آب‌دوستی غشاهای نانوکامپوزیتی را می‌توان به حضور MWCNT نسبت داد. همچنین تخلخل سطحی نیز در تعیین زاویه تماس مؤثر است. به این صورت که هر چه تخلخل سطح غشا بیشتر باشد، قطره آب بر اساس نیروی موئینگی، به تدریج داخل حفرات غشا نفوذ کرده که منجر به کاهش زاویه تماس می‌شود.



شکل ۲: تست زاویه تماس غشاها

۴-۳- محتوی آب

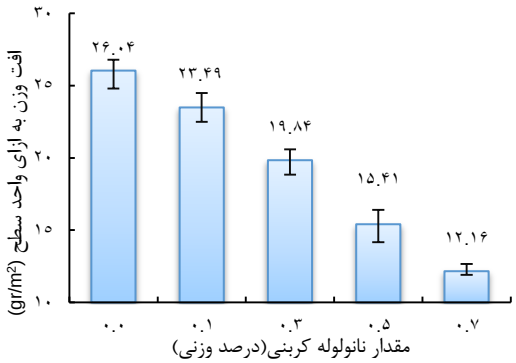
آب جذب شده در غشاها با استفاده از اختلاف وزن غشاهای خیس و کاملاً خشک اندازه گیری [۱۶] و نتایج در شکل (۳) نشان داده شده است. درصد محتوی آب برای غشای خالص برابر با ۱۴۹/۵ درصد است که با افزایش MWCNT تا ۰/۳ درصد وزنی، افزایش و پس از آن با افزایش MWCNT تا ۰/۷ درصد وزنی، کاهش می‌یابد. افزودن MWCNT باعث بهبود خاصیت آب‌دوستی و افزایش تخلخل غشا شده است که باعث می‌شود غشا مقدار بیشتری آب را در خود نگه دارد. علت کاهش میزان محتوی آب برای غشاهای نانوکامپوزیتی در ۰/۵ و ۰/۷ درصد وزنی را می‌توان به کلوخه شدن نانوذرات نسبت داد.



شکل ۳: محتوی آب غشاها

۴-۴- مقاومت سایشی

مقاومت سایش غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی با استفاده از دوغاب ۱۰ درصد وزنی از ذرات سلیکا در محدوده ۷۵-۳۲ میکرومتر محاسبه شد [۱۷]. شکل (۴) کاهش وزن غشاها به ازای واحد سطح را نشان می‌دهد. در حضور MWCNT افت وزن غشای PVC کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه MWCNT از سختی بالایی برخوردار است، لذا افزودن آن به ماتریس غشا نیز باعث بهبود مقاومت سایش می‌شود. لای[۱۳] و همکاران با افزودن نانوذرات خاک رس به غشای PVDF، نشان دادند وجود این نانوذرات در غشاهای نانوکامپوزیتی باعث بهبود مقاومت سایشی غشاها شده است [۱۲, ۱۸].



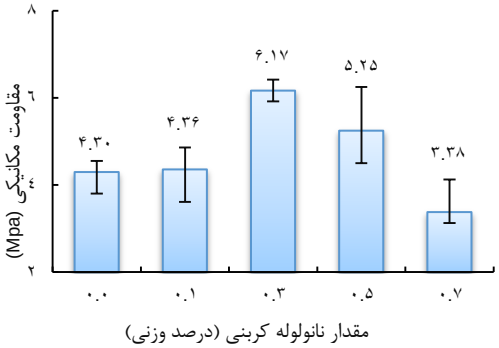
شکل ۴: تأثیر نانولوله‌های کربنی بر روی مقاومت سایشی غشاها

۴-۵- مقاومت مکانیکی

برای ارزیابی مقاومت مکانیکی غشاهای ساخته شده از دستگاه تست مقاومت استفاده شد [۱۲]. نتایج آزمون مقاومت مکانیکی در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده، نشان می‌دهد که با افزایش غلظت MWCNT تا ۰/۵ درصد وزنی، مقاومت مکانیکی غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش و به مقدار MP ۶/۱۷ رسیده است و پس از آن با افزودن بیشتر MWCNT، مقاومت مکانیکی کاهش یافته است. این بهبود مقاومت مکانیکی را می‌توان به برهم‌کنش مناسب بین نانوذرات و ماتریس پلیمری نسبت داد. بطوری‌که حضور MWCNT به‌عنوان یک عامل تقویت‌کننده[۱۴] در ماتریس پلیمری عمل کرده و از این طریق سبب افزایش استحکام زنجیره پلیمری و مقاومت مکانیکی غشای نانوکامپوزیتی شده است. کاهش مقاومت مکانیکی در مقادیر بالای MWCNT

[۱۳] Lai
[۱۴] Reinforecment

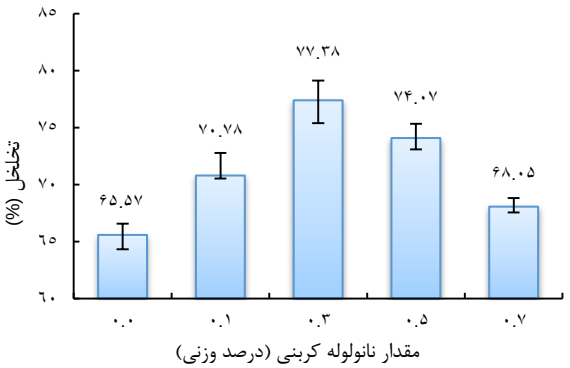
ناشی از کلوخه شدن این ذرات و عدم پراکندگی یکنواخت آنها در ماتریس پلیمر می‌باشد.



شکل ۵: تأثیر نانولوله‌های کربنی بر روی مقاومت مکانیکی غشاها

۴-۶- تخلخل

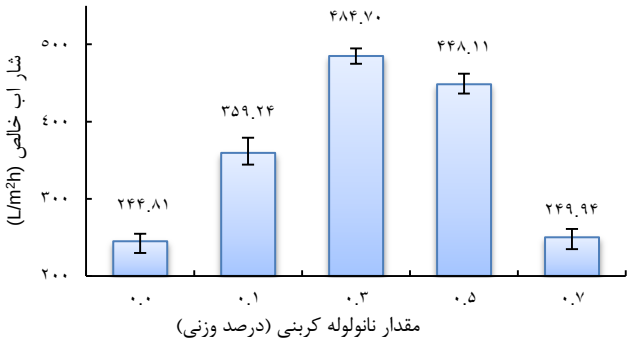
تخلخل غشاهای ساخته شده با استفاده از اختلاف وزن غشاهای خیس شده و غشاهای کاملاً خشک اندازه گیری شد [۱۶] و نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که غشاهای نانوکامپوزیتی تخلخل بیشتری نسبت به غشای PVC دارند. با افزودن نانوذرات تا غلظت ۰/۳ درصد وزنی به محلول پلیمری، تخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش یافته و پس از آن با افزودن بیشتر نانوذرات، تخلخل غشاها کاهش یافته است. در توجیه این مطلب می‌توان چنین اذعان داشت که با افزودن نانوذرات آب‌دوست به محلول پلیمری، فاصله بین زنجیره‌های پلیمر و سرعت تعویض حلال و غیرحلال در فرآیند جدایش فازی افزایش یافته که در نهایت منجر به افزایش تخلخل غشا شده است. همچنین این احتمال نیز وجود دارد که با افزایش بیشتر نانوذرات که منجر به کلوخه شدن آنها می‌شود، ویسکوزیته محلول پلیمری نیز افزایش یابد که باعث کاهش سرعت تعویض حلال و غیرحلال در فرآیندجدایش فازی می‌شود در نتیجه تخلخل غشا کاهش می‌یابد. کاهش تخلخل غشاهای نانوکامپوزینی در درصدهای بالای ۰/۳ درصد را می‌توان به افزایش میزان کل مواد جامد در غشا نیز نسبت داد.



شکل ۶:تأثیر نانولوله‌های کربنی بر روی تخلخل غشاها

۴-۷- شار آب خالص

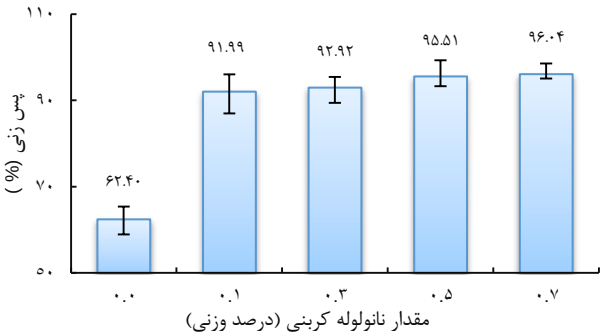
جهت اندازه گیری شار آب خالص، از سامانه انتها بسته با سطح مؤثر ۴/۹ cm^2 استفاده شد [۱۲] و نتایج در شکل (۷) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که غشاهای اصلاح شده دارای شار آب خالص بالاتری نسبت به غشای خالص می‌باشند. کمترین شار آب خالص عبوری مربوط به غشای PVC و برابر ۲۴۴/۸ L/m^2h می‌باشد که این مقدار با افزودن MWCNT افزایش یافته و به مقدار ۴۸۴/۷ L/m^2h برای غشای محتوی ۰/۳ درصد وزنی MWCNT رسیده است. با مقایسه نتایج شار آب و زاویه تماس، مشاهده می‌شود که هرچه آبدوستی غشا بیشتر باشد، میزان شار آب خالص آن نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر آن، با دقت در تصاویر FESEM مشاهده می‌شود که علی رغم کاهش شعاع حفرات سطحی، تعداد آن‌ها در سطح غشاهای محتوی MWCNT بیشتر از غشای خالص می‌باشد که باعث افرایش گذردهی آب خالص شده است.



شکل ۷: نمودار گذردهی آب خالص غشاها

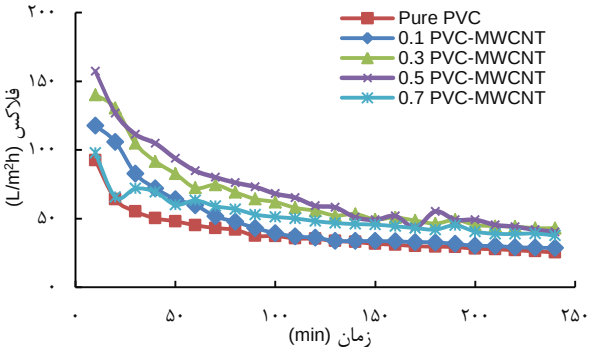
۴-۸- فیلتراسیون و پس‌زنی محلول هیومیک اسید

غشاهای ساخته شده جهت فیلتراسیون محلول هیومیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفتند [۱۲] و نتایج پس‌زنی هیومیک اسید در شکل (۸) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که میزان پس‌زنی غشاهای نانوکامپوزیتی افزایش چشمگیری نسبت به غشای خالص دارند. این پس زنی بالای ٪۹۶ حاکی از توانایی بالای غشاهای ساخته شده در پس زنی محلول هیومیک اسید و ممانعت از عبور مولکول‌های هیومیک اسید از عرض غشا می‌باشد. افزایش پس زنی غشاهای اصلاح شده ناشی از کاهش شعاع حفرات سطحی غشا می‌باشد.



شکل ۸: تأثیر نانولوله‌های کربنی برروی پس‌زنی غشاها

شکل (۹) تغییرات شار عبوری از غشاها را طی ۲۴۰ دقیقه فیلتراسیون محلول هیومیک اسید نشان می‌دهد. برای همه نمونه‌ها کاهش شار عبوری با گذشت زمان مشاهده می‌شود که ناشی از گرفتگی غشاها در طول زمان فیلتراسیون است. همان طور که ملاحظه می‌شود نمودار فلاکس مربوط به غشای PVC پایین‌تر از غشاهای اصلاح شده می‌باشد. همچنین ملاحظه می‌شود که در زمان‌های اولیه فیلتراسیون اختلاف فلاکس بین غشاهای اصلاح شده و اصلاح نشده زیاد و قابل توجه است ولی با گذشت زمان و پیشرفت فرآیند فیلتراسیون این اختلاف کمتر شده است. با این وجود، حضور MWCNT سبب افزایش مقاومت در برابر گرفتگی غشاها می‌شود. با توجه به اینکه حضور MWCNT باعث افزایش آبدوستی غشاها می‌شود، لایه‌ای از مولکول‌های آب بر روی غشاهای نانوکامپوزیتی ایجاد و از نزیک شدن مولکول های هیومیک اسید به سطح آن ممانعت می‌کند [۱۹]. به دلیل ماهیت هیومیک اسید که به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواد آلی طبیعی آب‌گریز موجود در آب‌های سطحی شناخته شده است، برهمکنش هیومیک اسید با سطوح آبدوست کمتر است. بنابراین میزان گرفتگی در این غشاها در مقایسه با غشاهای PVC کاهش می‌یابد.



شکل ۹: نمودار شار- زمان مربوط به غشاها

برای بررسی بیشتر گرفتگی غشاها می‌توان از پارامترهای گرفتگی استفاده کرد. میزان گرفتگی کل (TFR)، گرفتگی برگشت‌پذیر (RFR)، گرفتگی برگشت‌ناپذیر (IFR) و بازیابی فلاکس (FR) برای تمامی غشاهای ساخته شده به روش بیان شده در مرجع (۱۲) محاسبه و در شکل (۱۰) نشان داده شده است. گرفتگی غشاها شامل دو بخش گرفتگی برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر می‌باشند. در گرفتگی برگشت‌پذیر، عواملی گرفتگی[۱۵] به‌طور ضعیفی به غشا می‌چسبند، به‌طوری‌که با شستشوی فیزیکی به‌راحتی از غشا جدا می‌شوند. اما در گرفتگی برگشت‌ناپذیر عوامل گرفتگی با ماتریس غشا پیوند قوی تشکیل داده و تنها با شستشوی شیمیایی از غشا جدا می‌شوند. کم‌ترین مقدار TFR و بیشترین مقدار FR نشان‌دهنده بهترین خاصیت ضدگرفتگی برای غشاها است و بالعکس. همان‌طور که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود، میزان گرفتگی کل در غشای خالص PVC ٪۶۱/۴۸ بوده که با افزودن MWCNT این مقدار به تدریج کاهش‌یافته تا در غشای ۰/۵ درصد PVC/MWCNT به کمترین مقدار یعنی ٪۳۵/۴۵ رسیده است. از طرفی بخش اعظم گرفتگی در غشای نانوکامپوزیتی از نوع برگشت‌پذیر بوده که با شست‌وشوی فیزیکی قابل‌رفع می‌باشد. بیشترین مقدار گرفتگی برگشت‌پذیر مربوط به غشای ۰/۷ درصد PVC/MWCNT با مقدار ٪۸۲/۶ است که این افزایش برگشت‌پذیری به دلیل وجود MWCNT آب‌دوست می‌باشد. همچنین افزایش بازدهی فلاکس نشان‌دهنده بهبود خاصیت ضدگرفتگی غشا است. روند افزایش میزان بازیابی فلاکس تقریباً مطابق روند افزایش آبدوستی سطح غشا می‌باشد و غشاهای نانوکامپوزیتی به دلیل داشتن MWCNT دارای بازیابی فلاکس بیشتری می‌باشند.

[۱۵] Fouling agents

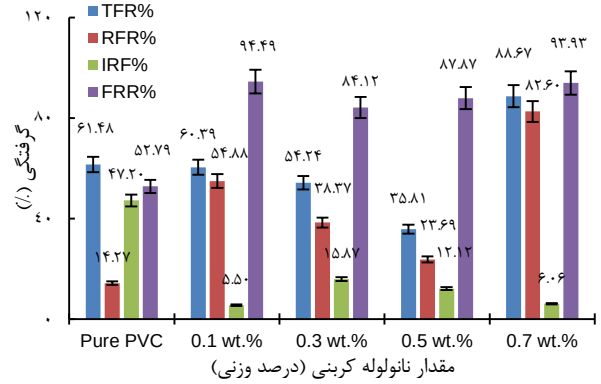
شکل ۱۰: نمودار پارامترهای گرفتگی غشاها

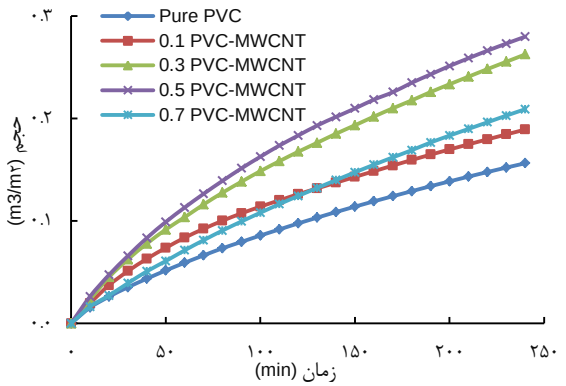
۹-۴- تعیین مکانیسم‌های گرفتگی با استفاده از مدل کلاسیک

نتایج حاصل از برازش داده‌های شار-زمان غشاها با استفاده از مدل‌های کلاسیک گرفتگی در جدول (۴) بیان شده است. همچنین مقدار فلاکس برای هر مکانیزم با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. شکل (۱۱) شان‌دهنده نتایج مربوط به مکانیزم‌های گرفتگی مدل هرمیا برای غشای خالص و غشاهای نانوکامپوزیتی است. در این شکل‌ها m ثابتی است که مقدار آن نوع گرفتگی را مشخص می‌کند. علاوه بر این، مقدار ثابت مقاومت در برابر گرفتگی (k) و ضریب همبستگی[۱۶] (R^2) برای تمام محاسبات رگراسیون در جدول (۴) خلاصه شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند تشکیل لایه کیک به عنوان مکانیزم گرفتگی برای همه غشاهای ساخته‌شده، وجود دارد. دلیل این امر را می‌توان در استفاده از سیستم انتها بسته برای آنالیزهای فیلتراسیون دانست. در واقع با توجه به انتها بسته بودن سیستم مورد استفاده، تشکیل لایه کیک بر روی سطح غشا کاملاً بدیهی است. لازم به ذکر است که لایه کیک جزو گرفتگی‌های برگشت‌پذیر است که می‌توان آن را با روش‌های تمیزکاری فیزیکی از بین برد.

۱۰-۴- تعیین مکانیسم گرفتگی با استفاده از مدل بولتن

به‌منظور بررسی دقیق‌تر رفتار گرفتگی غشاها از مدل‌های گرفتگی ترکیبی (جدول ۳) برای تحلیل مکانیسم‌های حاکم بر گرفتگی غشاها استفاده شد. برای این منظور ابتدا حجم خوراک فیلتر شده توسط غشاها بر حسب زمان محاسبه شد و نتایج آن در شکل (۱۲) نشان داده شده است. پارامترهای برازش با استفاده از روش کوچک‌ترین مجموع مربعات محاسبه و به همراه ضریب همبستگی (R^2) و مقدار خطای محاسباتی[۱۷] (SSE) برای غشاها در جدول (۵) آورده شده است. مدل‌های ترکیبی بکار رفته عبارتند از: مدل فیلتراسیون کیک-انسداد کامل حفرات (CFCBM)، فیلتراسیون کیک-انسداد جزئی حفرات (CFIBM)، فیلتراسیون کیک-انسداد استاندارد (CFSBM)، انسداد کامل-انسداد استاندارد (CBSBM) و انسداد جزئی-انسداد استاندارد (IBSBM).





شکل ۱۲: نمودار حجم- زمان مربوط به غشاها

مطابق شکل (۱۳) و جدول (۵) مشاهده می‌شود که گرفتگی مربوط به غشای PVC از نوع فیلتراسیون کیک-انسداد استاندارد است. در این نوع گرفتگی مقداری از مولکول‌های خوراک وارد حفرات غشا شده و مقداری از آنها بر روی غشا رسوب کرده که گرفتگی لایه کیک را ایجاد می‌کنند. گرفتگی استاندارد جز گرفتگی برگشت‌ناپذیر بوده و با شست‌وشوی فیزیکی قابل رفع نمی‌باشد. با اضافه کردن MWCNT به تدریج شعاع حفرات سطحی غشا کاهش یافته و بخش بیشتری از مولکول‌های هیومیک بر روی سطح غشا رسوب می‌کنند. در نتیجه مکانیسم گرفتگی از نوع فیلتراسیون کیک-انسداد کامل می‌باشد. گرفتگی فیلتراسیون کیک-انسداد کامل جزء گرفتگی‌های برگشت‌پذیر بوده و با شست‌وشوی غشا قابل رفع می‌باشد.

۵-نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی اثر MWCNT بر ساختار و عملکرد غشای PVC در تصفیه محلول هیومیک اسید پرداخته شد. نتایج بدست آمده نشان داد که حضور MWCNT در ماتریس

[۱۶] Correlation coefficient
[۱۷] Sum of squared errors

غشاهای PVC باعث افزایش تعداد حفرات سطحی غشاها و کاهش میانگین اندازه حفرات می‌شود که سبب افزایش میزان شار عبوری و افزایش پس‌زنی هیومیک اسید شد. علاوه بر آن مشخص شد که میزان آبدوستی غشاها به دلیل حضور MWCNT افزایش یافته است. افزایش آبدوستی باعث افزایش مقاومت غشاها در برابر گرفتگی می‌شود و نتایج تحلیل مکانیسم‌های گرفتگی غشاها نشان داد که میزان گرفتگی برگشت‌پذیر در غشاهای PVC/MWCNT بیشتر از غشاهای PVC است. این نتایج نشان داد که غشاهای PVC/MWCNT قابلیت استفاده در تصفیه آب را دارند.

جدول ۲: حل معادله ۷ برای مدل‌های مختلف گرفتگی هرمیا

مکانیسم‌های گرفتگی	m	معادله فلاکس	فرم خطی معادله فلاکس	پارامترهای قابل‌محاسبه از طریق برازش
لایه کیک	۰	$J=\frac{J_0}{(1+J_0^2kt)^{1/2}}$	$\frac{1}{J^2}=\frac{1}{J_0^2}+kt$	معادله حجم عبوری برحسب زمانی
گرفتگی جزئی حفرات	۱	$J=\frac{J_0}{1+J_0kt}$	$\frac{1}{J}=\frac{1}{J_0}+kt$	
گرفتگی استاندارد	۱/۵	$J=\frac{J_0}{(1+J_0^{1/2}kt)^2}$	$\frac{1}{\sqrt{J}}=\frac{1}{\sqrt{J_0}}+kt$	
گرفتگی کامل حفرات	۲	$J=J_0\exp(-kt)$	$\ln(\frac{1}{J})=\ln(\frac{1}{J_0})+kt$	

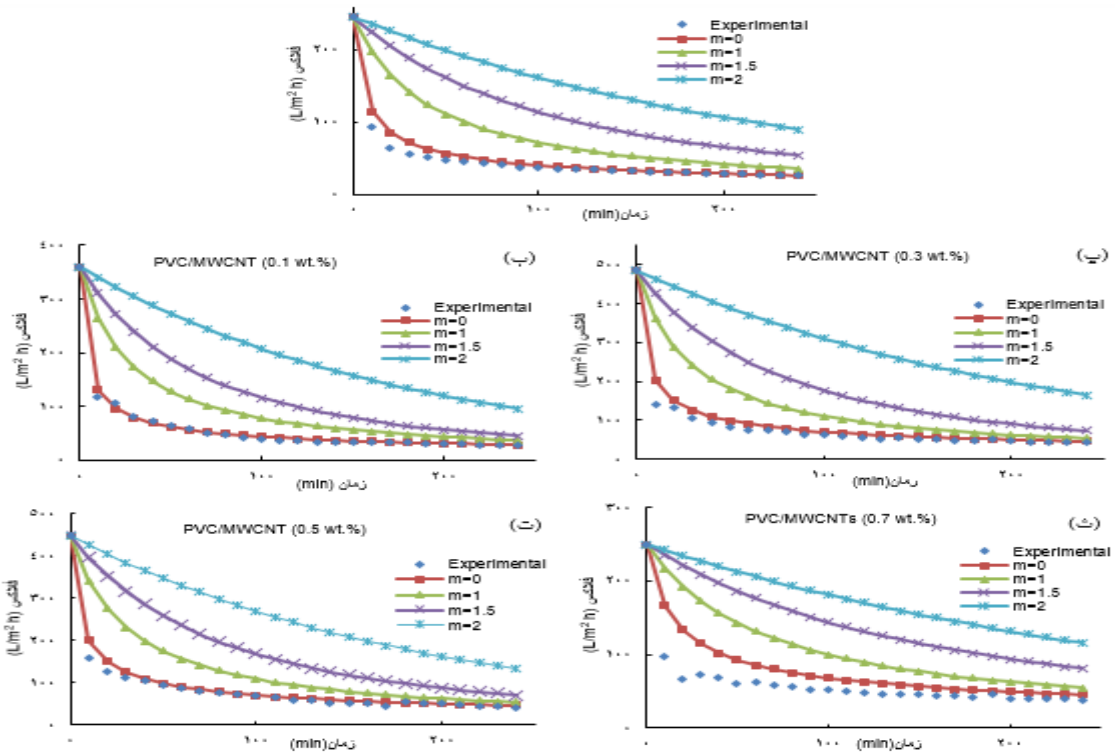
جدول ۳: برخی از مدل‌های مرکب در فشار ثابت ارائه شده توسط بولتن و همکاران [۱۳]

مدل‌های گرفتگی ترکیبی	معادله حجم عبوری برحسب زمانی	پارامترهای قابل‌محاسبه از طریق برازش
تشکیل لایه کیک به همراه گرفتگی کامل حفرات[۱۸] (CFCBM)	$V=\frac{J_0}{Kb}\left(1-\exp\left(\left(\frac{-Kb}{Kc*(J_0)^2}\right)\left(\sqrt{(1+2Kc(J_0)^2*t)}-1\right)\right)\right)$	Kc (s/m^2), Kb (s^{-1})
تشکیل لایه کیک به همراه گرفتگی متوسط[۱۹] (CFIBM)	$V=\left(\frac{1}{ki}\right)\ln\left(1+\left(\frac{ki}{KcJ_0}\right)*\left(\sqrt{1+2Kc(J_0^2)t}-1\right)\right)$	Kc (s/m^2), Ki (m^{-1})
گرفتگی کامل به همراه گرفتگی استاندارد[۲۰] (CBSBM)	$V=\left(\frac{J_0}{Kb}\right)*\left(1-\exp\left(\left(\frac{-2Kbt}{2+KsJ_0t}\right)\right)\right)$	Kb (s^{-1}), Ks (m^{-1})
گرفتگی متوسط به همراه گرفتگی استاندارد[۲۱] (IBSBM)	$V=\left(\frac{1}{ki}\right)\ln\left(1+\frac{2kiJ_0t}{2+KsJ_0t}\right)$	Ki (m^{-1}), Ks (m^{-1})
تشکیل لایه کیک به همراه گرفتگی استاندارد[۲۲] (CFSBM)	$V=\left(\frac{2}{ks}\right)\left(\beta\cos\left(\frac{2\pi}{3}-\frac{1}{3}\arccos(\alpha)\right)+\frac{1}{3}\right)$ $\beta=\sqrt{\frac{4}{9}+\frac{4Ks}{3J0Kc}+\frac{2Ks^2t}{3Kc}}$ $\alpha=\left(\frac{8}{27\beta^3}+\frac{}{2\beta^2KcJ_0}-\frac{4Ks^2t}{3Kc\beta^2}\right)$	Kc (s/m^2), Ks (m^{-1})

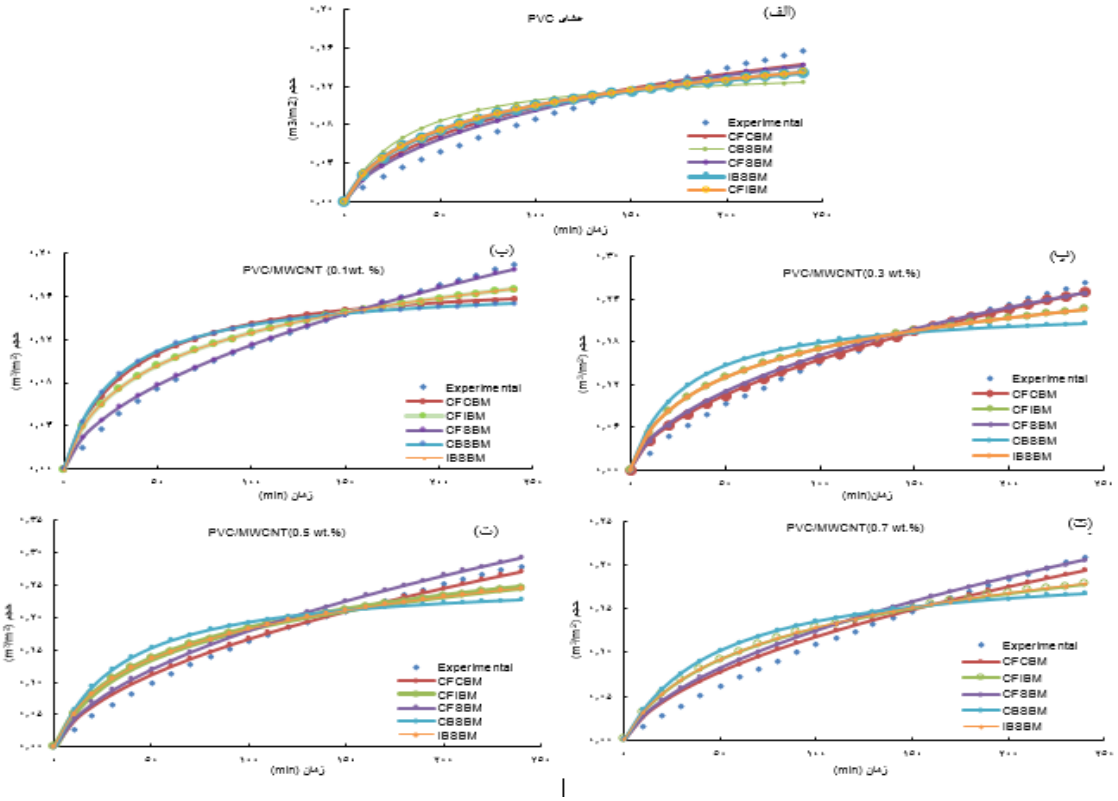
[۱۸] Cake filtration and complete blocking mechanisms
[۱۹] Cake filtration and intermediate blocking mechanisms
[۲۰] Complete blocking and standard blocking mechanisms
[۲۱] Intermediate blocking and standard blocking mechanisms
[۲۲] Cake filtration and standard blocking mechanisms

جدول ۴: مقادیر k و ضریب همبستگی (R^2) به‌دست‌آمده برای مکانیسم‌های گرفتگی حاصل از مدل‌های هرمیا برای غشاهای PVC خالص، PVC/MWCNT

غشا	m=۰		m=۱		m=۱.۵		m=۲	
	k	R^2	k	R^2	k	R^2	k	R^2
Pure PVC	۰/۰۰۰۰۰۶	۰/۹۹۴۳	۰/۰۰۰۱	۰/۹۶۶۳	۰/۰۰۳	۰/۹۲۳۳	۰/۰۰۴۲	۰/۸۶۴۷
PVC/MWCNT (۰.۱ wt%)	۰/۰۰۰۰۰۵	۰/۹۶۹۸	۰/۰۰۰۱	۰/۹۲۴۲	۰/۰۰۰۴	۰/۸۸۴۵	۰/۰۰۵۵	۰/۸۳۲۵
PVC/MWCNT (۰.۳ wt%)	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۹۸۳۸	۰/۰۰۰۰۷	۰/۹۴۸۷	۰/۰۰۰۳	۰/۹۱۳۹	۰/۰۰۴۵	۰/۸۶۶۹
PVC/MWCNT (۰.۵ wt%)	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۹۴۸۲	۰/۰۰۰۰۷	۰/۹۳۹۸	۰/۰۰۰۳	۰/۹۳۶۱	۰/۰۰۵۱	۰/۹۰۶۲
PVC/MWCNT (۰.۷ wt%)	۰/۰۰۰۰۰۲	۰/۹۷۲۲	۰/۰۰۰۰۶	۰/۹۴۹	۰/۰۰۰۲	۰/۹۲۳۵	۰/۰۰۳۲	۰/۸۸۷۳



شکل ۱۱: تطابق شار عبوری از غشاهای PVC/MWCNT با مکانیسم‌های مختلف گرفتگی مدل هرمیا: (الف) غشای خالص PVC (ب) ۰/۱ درصد وزنی (پ) ۰/۳ درصد وزنی (ت) ۰/۵ درصد وزنی (ث) ۰/۷ درصد وزنی.



شکل ۱۳: تطابق شار عبوری با مکانیسم‌های مختلف گرفتگی بولتن: (الف) غشای PVC و غشاهای PVC/MWCNT (ب) ۰/۱ درصد وزنی (پ) ۰/۳ درصد وزنی (ت) ۰/۵ درصد وزنی (ث) ۰/۷ درصد وزنی.

جدول ۵: مقادیر k و ضریب همبستگی (R^2) و سایر ضرایب معادلات به‌دست‌آمده برای مکانیسم‌های گرفتگی بولتن

نمونه‌های غشایی	مدل‌های ترکیبی	K_b (min^{-1})	K_c (min/m^2)	K_i (min^{-1})	K_g (min^{-1})	R^2	SSE
Pure PVC	CFCBM	E -۰۲ ۱/۴۱	۱/۰۰ E +۰۴			۰/۹۳۹۲	۰/۰۰۳۰۳
	CFIBM		۰/۰۰۰۰۰۲۶۴	۲/۳۸ E +۰۱		۰/۸۸۶۱	۰/۰۰۵۶۵
	CFSBM		۱/۲۶ E +۰۴		۹/۰۹	۰/۹۴۹۷	۰/۰۱۱۳۸
	CBSBM	E -۰۵ ۸/۶۵			۱۴/۰۷	۰/۷۷۰۷	۰/۰۱۱۳۸
	IBSBM			۲۳/۷۹	۲/۲۲ E -۱۴	۰/۸۸۶۱	۰/۰۰۵۶۵۴
PVC/MWCNT (۰.۱ wt%)	CFCBM	E -۰۲ ۳/۵۷	۱/۵۰ E +۰۳			۰/۸۲۲۳	۰/۰۱۲۱۷
	CFIBM		۴/۴۱ E -۰۹	۲/۰۵ E +۰۱		۰/۹۱۵۴	۰/۰۰۵۸
	CFSBM		۱/۲۱ E +۰۴		۰/۵۴۶۱	۰/۹۹۵۴	۰/۰۰۰۳۱۷۶
	CBSBM	E -۰۷ ۴/۴۷			۱۱/۶۸	۰/۷۹۲۹	۰/۰۱۴۱۹
	IBSBM			۲۰/۵۳	۴/۸۰ E -۰۹	۰/۹۱۵۴	۰/۰۰۵۸
PVC/MWCNT (۰.۳ wt%)	CFCBM	E -۱۰ ۲/۵۰	۶/۶۸ E +۰۳			۰/۹۸۳۸	۰/۰۰۲۲۴
	CFIBM		۵/۳۲ E -۰۴	۱/۵۲ E +۰۱		۰/۸۸۰۹	۰/۰۱۶۴۶
	CFSBM		۵/۲۵ E +۰۳		۴/۸۲	۰/۹۷۳۹	۰/۰۰۳۶۱
	CBSBM	۰/۰۰۰۵۷			۸/۵۹۸	۰/۷۴۸۳	۰/۰۳۴۸
	IBSBM			۱۵/۲۲	E -۱۱ ۹/۰۲	۰/۸۸۰۹	۰/۰۱۶۴۶
PVC/MWCNT (۰.۵ wt%)	CFCBM	E -۱۳ ۲/۱۶	۵/۵۴ E +۰۳			۰/۹۸۸۲	۰/۰۰۱۸۷
	CFIBM		۲/۸۸ E -۰۸	۱/۳۰ E +۰۱		۰/۹۰۶۶	۰/۰۱۴۸۸
	CFSBM		۴/۵۲ E +۰۴		۱/۰۰۹	۰/۹۵۴۳	۰/۰۰۷۲۸۴
	CBSBM	۰/۰۰۰۳۲			۷/۶۲۷	۰/۷۹۸۳	۰/۰۳۲۱۴
	IBSBM			۱۲/۹۷	E -۱۰ ۲/۰۲	۰/۹۰۶۶	۰/۰۱۴۸۸
PVC/MWCNT (۰.۷ wt%)	CFCBM	E -۱۴ ۲/۳۴	۱/۰۳ E +۰۴			۰/۹۶۷۵	۰/۰۰۳۰۳
	CFIBM		۹/۹۹ E +۰۴	۱۵/۸۳		۰/۸۸۵۵	۰/۰۱۰۶۸
	CFSBM		۸/۸۰ E +۰۳		۰/۱۲۰۲	۰/۹۵۲۶	۰/۰۰۴۴۱۸
	CBSBM	E -۰۷ ۵/۵۷			۹/۹۶۹	۰/۷۹۴۶	۰/۰۱۹۸۹
	IBSBM			۱۵/۸۴	۴/۹۷ E -۱۲	۰/۸۸۵۵	۰/۰۱۰۶۸

مراجع

[۱] J. Mulder (۲۰۱۲) *Basic principles of membrane technology*, Springer Science & Business Media.

[۲] M. Sancho, J. Arnal, G. Verdú, J. Lora and J. Villaescusa (۲۰۰۶) "Ultrafiltration and reverse osmosis performance in the treatment of radioimmunoassay liquid wastes", *Desalination*, ۲۰۱, ۲۰۷-۲۱۵.

[۳] K.C. Khulbe, C. Feng and T. Matsuura (۲۰۰۸) Synthetic polymeric membranes: characterization by atomic force microscopy, Springer Science & Business Media.

[٤] A. Rahimpour, S. Madaeni, A. Taheri and Y. Mansourpanah (۲۰۰۸) "Coupling TiO۲ nanoparticles with UV irradiation for modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, ۳۱۳, ۱۵۸-۱٦۹.

[٥] S.B. Teli, S. Molina, E.G. Calvo, A.E. Lozano and J. de Abajz (۲۰۱۲) "Preparation, characterization and antifouling property of polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes", *Desalination*, ۲۹۹, ۱۱۳-۱۲۲.

[٦] F.C. Chiu (۲۰۱٤) "Comparisons of phase morphology and physical properties of PVDF nanocomposites filled with organoclay and/or multi-walled carbon nanotubes", *Materials Chemistry and Physic*s, ۱٤۳, ٦۸۱-٦۹۲.

[۷] P. Daraei, S.S. Madaeni, N. Ghaemi, H.A. Monfared and M.A. Khadivi (۲۰۱۳) "Fabrication of PES nanofiltration membrane by simultaneous use of multi-walled carbon nanotube and surface graft polymerization method: comparison of MWCNT and PAA modified MWCNT", *Separation and Purification Technology*, ۱۰٤, ۳۲-٤٤.

[۸] Y. Zhao, Z. Xu, M. Shan, C. Min, B. Zhou, Y. Li, B. Li, L. Liu and X. Qian (۲۰۱۳) "Effect of graphite oxide and multi-walled carbon nanotubes on the microstructure and performance of PVDF membranes", *Separation and Purification Technology*, ۱۰۳, ۷۸-۸۳.

[۹] Z. Rahimi, A. Zinatizadeh and S. Zinadini (۲۰۱٥) "Preparation of high antibiofouling amino functionalized MWCNTs/PES nanocomposite ultrafiltration membrane for application in membrane bioreactor", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, ۲۹, ۳٦٦-۳۷٤.

[۱۰] A. Behboudi, Y. Jafarzadeh and R. Yegani (۲۰۱٦) "Preparation and characterization of TiO۲ embedded PVC ultrafiltration membranes", *Chemical Engineering Research and Design*, ۱۱٤, ۹٦-۱۰۷.

[۱۱] H. Rabiee and V. Vatanpour (۲۰۱٥) "M.H.D.A. Farahani, H. Zarrabi, Improvement in flux and antifouling properties of PVC ultrafiltration membranes by incorporation of zinc oxide (ZnO) nanoparticles", *Separation and Purification Technology*, ۱٥٦, ۲۹۹-۳۱۰.

[۱۲] A. Behboudi, Y. Jafarzadeh and R. Yegani (۲۰۱۷) "Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment", *Journal of Membrane Science*, ٥۳٤, ۱۸-۲٤.

[۱۳] G. Bolton, D. LaCasse and R. Kuriyel (۲۰۰٦) "Combined models of membrane fouling: development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids", *Journal of Membrane Science*, ۲۷۷, ۷٥-۸٤.

[۱٤] E. Demirel, B. Zhang, M. Papakyriakou, S. Xia and Y. Chen (۲۰۱۷) "Fe۲O۳ nanocomposite PVC membrane with enhanced properties and separation performance", *Journal of Membrane Science*, ٥۲۹, ۱۷۰-۱۸٤.

[۱٥] Y. Jafarzadeh, R. Yegani (۲۰۱٥) "Thermal, mechanical, and structural properties of ZnO/polyethylene membranes made by thermally induced phase separation method", *Journal of Applied Polymer Science*, ۱۳۲ (۳۰).

[۱٦] J. Dasgupta, S. Chakraborty, J. Sikder, R. Kumar, D. Pal, S. Curcio and E. Drioli (۲۰۱٤) "The effects of thermally stable titanium silicon oxide nanoparticles on structure and performance of cellulose acetate ultrafiltration membranes", *Separation and Purification Technology*, ۱۳۳, ٥٥-٦۸.

[۱۷] J. Ji, S. Zhou, C.Y. Lai, B. Wang and K. Li (۲۰۱٥) "PVDF/palygorskite composite ultrafiltration membranes with enhanced abrasion resistance and flux", *Journal of Membrane Science*, ٤۹٥, ۹۱-۱۰۰.

[۱۸] C.Y. Lai, A. Groth, S. Gray and M. Duke (۲۰۱٤) "Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)/nanoclay nanocomposite flat sheet membranes for abrasion resistance" , *Water research*, ٥۷, ٥٦-٦٦.

[۱۹] G. Arthanareeswaran, T.S. Devi and M. Raajenthiren (۲۰۰۸) "Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I" , *Separation and Purification Technology*, ٦٤, ۳۸-٤۷.

A study on performance of PVC/MWCNTs nanocomposite membranes in humic acid solution filtration

Sepideh Masoumi[۱,۲], Ali Reza Miroliaei[۱,*], Yoones Jafarzadeh[۲,۳]

۱. Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran.
۲. Membrane Technology Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.
۳. Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

ABSTRACT

In this research, the effect of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) on the performance of polyvinyl chloride (PVC) membrane in the filtration of humic acid solution was investigated. The FESEM results showed that the number of surface pores in nanocomposite membranes is more than that of PVC membrane. The tensile strength and abrasion resistance of membranes increased with increasing MWCNTs up to ۰.۳ wt.%. It was also observed that water flux of membrane containing ۰.۳ wt.% MWCNTs increases up to ٤٨٤.٧ L/m^{۲}h. The decrease of water contact angle from ۸۸.٦° for PVC membrane to ۷۰.۲° for ۰.۳ wt.% MWCNTs membrane showed that the hydrophilicity of membranes increases with increasing MWCNTs. It was also found that the rejection of humic acid solution with MWCNTs membranes is more than that of PVC membrane. The analysis of fouling mechanism of membranes revealed that the cake formation model is dominant mechanism for all membranes and cake filtration-complete blockage model fits the volume-time data.

ARTICLE INFO

Article history:
Received: July ۲٤, ۲۰۱۸
Received in revised form: December ۹, ۲۰۱۸
Accepted: February ۲۳, ۲۰۱۹

Key words:
Nanocomposite membrane
Polyvinyl chloride
Multiwall carbon nanotube
Water treatment
Humic acid

All right reserved.

* Corresponding authors
armiroliaei@uma.ac.ir
yjafarzadeh@sut.ac.ir