

تهیه غشاهای نانوامیزه‌ای فیلم نازک اصلاح شده با زئولیت X و بررسی عملکرد آن در نمک زدایی و حذف فلزات سنگین به روش اسمز مستقیم

مجتبی امینی^{۱*}، محمد نیکخوا^۲، مجتبی باقرزاده^۳ و فرزاد صیدی^۴

^۱دانشکده شیمی، گروه شیمی معدنی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی، وزارت علوم تحقیقات و فناوری، تهران، ایران

^۳دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

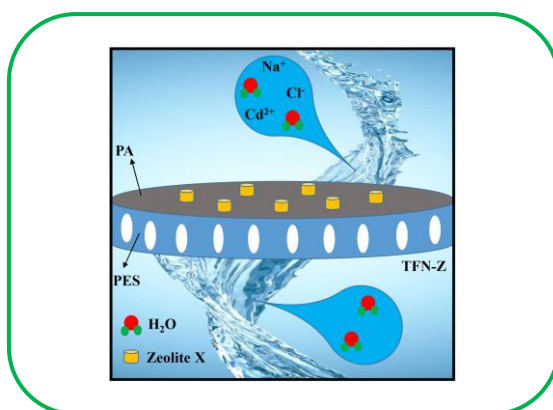
^۴ Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources and International Innovation Center for Forest Chemicals and Materials, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

تاریخ پذیرش: ۳۱ اردیبهشت ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: ۱۴ اردیبهشت ۱۴۰۴

چکیده: طراحی غشاهای کارآمد برای نمک زدایی و هم چنین حذف یون‌های فلزات سنگین به منظور کمک به کاهش بحران کمبود آب موضوع مطالعه‌های مختلف بوده است. در این مطالعه، ذرات زئولیت X به عنوان یک ماده آب دوست و متخلخل انتخاب و سطح غشاهای آمیزه لایه نازک با آن‌ها اصلاح شد و نوع جدیدی از غشاهای نانوامیزه لایه نازک با استفاده از آنها ساخته شد. سپس عملکرد غشاهای تهیه شده در فرآیند اسمز مستقیم مورد مطالعه قرار گرفت و در ادامه قابلیت غشای بهینه اصلاح شده در حذف یون‌های Cd^{2+} از محلول آبی بررسی شد. اثر ذرات زئولیت بر ریخت، ساختار شیمیایی، آب دوستی و توپولوژی لایه فعال پلی‌امید با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف سنجی زیرقرمز، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و زاویه تماس آب بررسی شد. در نهایت، با مقایسه نتایج به دست آمده، شار آب و گزینش پذیری به ترتیب از $19/25$ LMH و $0/49$ g/L برای غشای اصلاح نشده به $28/14$ LMH و $0/46$ g/L برای غشای حاوی $0/025$ درصد وزنی ذرات اصلاح کننده رسید. هم چنین این غشا توانست میزان حذف یون‌های Cd^{2+} از محلول آبی برای غشای اصلاح نشده را از $96/64$ به $97/09$ درصد برساند.

کلید واژه: اسمز مستقیم، حذف فلزات سنگین، زئولیت X، غشای نانوامیزه‌ای فیلم نازک، نمک زدایی



بحران آب هستند [۱]. پیش بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۵، بیش از ۶۰ درصد از جمعیت جهان با کمبود آب مواجه شوند [۲-۴]. جوامع با نیاز روزافزونی برای رسیدگی

۱- مقدمه

کمبود منابع آب، تغییرات اقلیمی، نیاز به گسترش کشاورزی و افزایش جمعیت جهان از عوامل کلیدی تشدید

تیتانیوم دی‌اکساید و مولیبدن دی‌سولفید با این روش در ساختار غشا وارده شده و در فرآیند نمک زدایی مورد بررسی قرار گرفته اند. وجود نانومواد در لایه پلی‌آمید فعال می‌تواند بر عملکرد غشا تاثیر مستقیم بگذارد. بسته به خواص ساختاری آن، نانومواد ممکن است خواص جدیدی به غشا اضافه کرده و عملکرد قبلی آن را بهبود بخشد.

ژئولیت، به عنوان یک ترکیب آلومینوسیلیکات با یک چارچوب متخلخل سه بعدی، مورد توجه محققان در فرآیند نمک زدایی، به ویژه در روش اسمز معکوس قرار گرفته است [۲۳ و ۲۴]. ویژگی‌های جذاب این ماده معدنی، مانند آب دوستی، تخلخل بالا، گزینش پذیری و مقاومت شیمیایی و زیستی مناسب، آن را به گزینه مناسبی برای استفاده در فرآیندهای نمک زدایی مبتنی بر غشا تبدیل کرده است [۲۷-۲۵]. علاوه بر ویژگی‌های گفته شده، وجود گروه‌های آب دوست SiOH روی سطح ژئولیت نیز می‌تواند توانایی ضد گرفتگی غشا را بهبود بخشد [۲۸]. به نظر می‌رسد که نفوذ پذیری و دفع یون‌های محلول توسط غشا را می‌توان با اصلاح سطح و منافذ ژئولیت افزایش داد. این ترکیبات دارای حفره‌های منظمی هستند که از $0/3$ تا 1 نانومتر طبقه بندی می‌شوند، هم چنین نسبت Si/Al در ساختار ژئولیت سنجه ای است که می‌توان از آن برای تنظیم آب دوستی آن استفاده کرد [۲۹]. در نهایت، حذف بر اساس اندازه یون‌های آب پوشیده و دافعه الکترواستاتیکی در ورودی منافذ بین بلوری، دو سازوکاری هستند که می‌توان آنها را به عنوان مهم ترین سازوکارهای جداسازی موثر بر عملکرد ژئولیت در فرآیند نمک زدایی و حذف یون‌های محلول ارائه داد [۳۰ و ۳۱].

هدف اصلی این مطالعه، استفاده از ذرات ژئولیت X به عنوان یک ماده متخلخل و آب دوست ارزان برای ساخت یک غشای نانوامیزه لایه نازک-اسمز مستقیم جدید و موثر در نمک زدایی و حذف یون‌های فلزات سنگین است. این امر شامل گنجاندن ذرات ژئولیت آبدوست در ماتریس لایه پلی‌آمید خواهد بود. هدف از این تحقیق، ارزیابی چگونگی تاثیر ادغام و غلظت ذرات بر نفوذ پذیری آب، گزینش پذیری، خواص ضد گرفتگی و حذف فلزات سنگین غشاهای نانوامیزه لایه نازک-اسمز مستقیم در مقایسه با غشای اصلاح نشده است. نتایج این تحقیق در بخش‌های بعدی به تفصیل ارائه و مورد بحث قرار گرفته است.

به مسائل مربوط به آب آلوده ناشی از کمبود آب آشامیدنی سالم و لزوم حذف یون‌های فلزات سنگین از فاضلاب قبل از دفع مواجه هستند. آلاینده‌های فلزات سنگین مانند جیوه (II)، کادمیوم (II)، کروم (III)، سرب (II)، آرسنیک (III) و روی (II) معمولاً در آب‌ها یافت می‌شوند و خطرهای قابل توجهی برای سلامتی ایجاد می‌کنند [۷-۵]. بنابراین، با توجه به فراوانی منابع آب شور و آلوده، بررسی روش‌های مختلف برای تامین آب شیرین، از جمله نمک‌زدایی، ضروری است. روش‌های تصفیه متعددی برای مقابله با آلودگی آب ناشی از فلزات سنگین پیشنهاد شده است که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارند [۱۰-۸]. در میان این رویکردها، فناوری‌های نمک زدایی مبتنی بر غشا به عنوان راه حل‌های موثر ظهور کرده‌اند. اسمز مستقیم، یک روش نمک زدایی مبتنی بر غشا است که به دلیل مزایای آن از جمله مصرف انرژی کم، حداقل گرفتگی غشا و گزینش پذیری بالا، توجه محققان را به خود جلب کرده است [۱۴-۱۱]. این مزایا ناشی از حذف فشار هیدرولیکی در فرآیند اسمز است، جایی که اختلاف فشار اسمزی بین محلول‌ها، انتقال مولکول‌های آب را از طریق غشای نیمه تراوا هدایت می‌کند [۱۵ و ۱۶].

غشاهای آمیزه‌های لایه نازک به دلیل عملکرد چشمگیرشان، در میان انواع مختلف غشاهای مورد بررسی در فرآیندهای نمک زدایی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این غشاهای معمولاً از دو جزء اصلی تشکیل شده‌اند: یک لایه پشتیبان و یک لایه فعال. لایه پشتیبان که ضخیم و متخلخل است، در انتخاب پذیری غشا نقشی ندارد، در حالی که لایه فعال نازک روی آن، سطحی از انتخاب‌پذیری را ایجاد می‌کند [۱۷ و ۱۸]. غشاهای پلی‌آمید فعال لایه نازک از دهه ۱۹۸۰ در حال توسعه بوده‌اند و امروزه به دلیل نفوذپذیری بالا و پایداری در محیط‌های اسیدی و بازی، به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹]. علاوه بر این، محققان می‌توانند به طور مستقل ساختار و ترکیب شیمیایی لایه‌های پشتیبان و فعال را اصلاح و بهینه کنند و این امر علاقه آنها را به مطالعه غشاهای لایه نازک بیشتر کرده است [۲۲-۲۰]. نانومواد در صورت داشتن خواصی مانند مساحت سطح بالا، تخلخل مناسب، ویژگی‌های ضد میکروبی و آب دوستی گزینه خوبی برای اصلاح سطح غشاهای آمیزه‌های لایه نازک هستند. یکی از روش‌های رایج برای اصلاح سطح این غشاهای افزودن نانومواد در مرحله تشکیل لایه پلی‌آمیدی است که در این صورت نانومواد می‌توانند روی سطح غشا و نزدیکی آن قرار گیرند. نانومواد مختلفی مانند گرافن اکساید، نانولوله‌های کربنی،

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های استفاده شده

زنولیت X و سدیم آلزینات از شرکت سیگما-آلد ریچ تهیه شدند. پلی اتیلن گلیکول (PEG-300)، متا-فنیلن-دی-آمین (MPD)، تری مزونیل کلرید (TMC)، دی‌متیل فرمامید (DMF) و کلسیم کلرید از شرکت مرک خریداری شدند. پلی‌اترسولفون (PES, $M_w=58,000$) از شرکت باسف تهیه شد. سدیم کلرید از شرکت نمک ایرانی تهیه شد.

طیف‌های زیرقرمز غشاها با استفاده از دستگاه پراکین-المر مدل اسپکتروم تولی تا ثبت شدند. طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه با بازتاب کل ضعیف شده در محدوده $4000-500\text{ cm}^{-1}$ تهیه شد. ریخت غشاهای تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل تسکن میرا ۳ بررسی شد. برای بررسی توپوگرافی سطح غشاهای تهیه شده از میکروسکوپ نیروی اتمی پارک سیستمز مدل ایکس‌ای ۱۰۰ ساخت آمریکا استفاده شد. برای تعیین زاویه تماس آب با سطح غشاها از زاویه سنج دیتافیزیکس مدل اسی‌ای ۱۵ پلاس استفاده شد.

۲-۲- تهیه غشاهای لایه پشتیبان پلی‌اترسولفون

غشای متخلخل پلی‌اترسولفون، به عنوان لایه نگهدارنده برای لایه فعال پلی‌آمید با استفاده از روش رسوب گیری در اثر غوطه‌وری محلول پلیمری در ضد حلال و طی فرایند وارونگی فاز تهیه شد. برای ساخت غشای تک لایه، ابتدا پلیمر پلی‌اترسولفون به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در آن نگهداری شد تا رطوبت موجود در آن گرفته شود. محلول لازم برای تهیه غشای متخلخل پلی‌اترسولفون با حل کردن ۲ گرم پلی‌اترسولفون در مخلوطی از ۵/۶ گرم پلی‌اتیلن-گلیکول به عنوان حفره ساز و ۱۱/۲ گرم دی‌متیل‌فرمامید به عنوان حلال، به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق به دست آمد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار داده شد تا حباب‌های موجود در محلول از آن خارج شود. سپس به وسیله فیلم کش و با ضخامت ۱۲۰ میکرومتر روی یک سطح شیشه‌ای کاملاً صاف و تمیز قالب گیری شد. در مرحله بعد، محلول قالب گیری شده، وارد حمام انعقاد حاوی ضد حلال پلیمر (آب مقطر) شد تا از سطح شیشه جدا شود. غشاهای حاصل از این مرحله به منظور تثبیت ساختار به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر نگهداری شدند [۳۲ و ۳۳].

۲-۳- تهیه غشاهای آمیزه‌ای (TFC) و نانوامیزه‌ای فیلم نازک (TFN)

برای تهیه غشاهای آمیزه‌ای فیلم نازک، غشای پلی‌اترسولفون ساخته شده در مرحله ی قبل وارد مرحله ی انجام بسپارش بین سطحی توسط مونومرهای متا-فنیلن دی آمین و تری مزونیل کلرید شد. سطح بالایی غشای تهیه‌شده در مرحله ی قبل با محلول آبی ۲ درصد وزنی متا-فنیلن دی آمین برای ۲ دقیقه واکنش داده شد و پس از جدا کردن مقادیر اضافی متا-فنیلن دی آمین از سطح، بلافاصله برای تشکیل لایه پلی‌آمید به مدت ۱ دقیقه با محلول آبی ۰/۱۵ درصد وزنی تری مزونیل کلرید (که قبلاً با پراکنده کردن تری مزونیل کلرید در هگزان به مدت ۲۰ دقیقه تهیه شده بود) واکنش داده شد. به منظور تکمیل فرایند بسپارش و تشکیل لایه پلی‌آمید متراکم و نازک، غشاهای حاصل به مدت ۵ دقیقه وارد آن با دمای ۷۰ درجه ی سانتی‌گراد شدند و غشای آمیزه ای فیلم نازک به دست آمد [۳۴]. برای ساخت غشاهای نانوامیزه ای فیلم نازک با درصد‌های وزنی مختلف از ذرات زنولیت X، ابتدا بسته به غلظت مورد نیاز، مقادیر متفاوتی از ذرات زنولیت به صورت کامل تحت تأثیر امواج فراصوت در آب پراکنده و محلول آبی ۲ درصد وزنی متا-فنیلن دی آمین از آن تهیه شد. بسپارش بین سطحی برای ایجاد لایه پلی‌آمید روی پلی‌اترسولفون با همان شیوه به کار رفته برای تهیه غشای آمیزه‌ای فیلم نازک صورت پذیرفت. همه غشاهای نهایی قبل از استفاده در آزمون اسمز مستقیم در آب بدون یون غوطه ور شدند (جدول ۱).

جدول ۱. غشاهای نانوامیزه‌ای فیلم نازک تهیه شده با درصد‌های وزنی مختلف از ذرات زنولیت X

غشا	درصد وزنی MPD در فاز آبی	درصد وزنی TMC در n-هگزان	درصد وزنی زنولیت X در فاز آبی
TFC	۲	۰/۱۵	۰/۰۰
TFN-Z ₁	۲	۰/۱۵	۰/۰۱
TFN-Z ₂	۲	۰/۱۵	۰/۰۲۵
TFN-Z ₃	۲	۰/۱۵	۰/۰۵

۲-۴- سامانه اسمز مستقیم

عملکرد غشاهای آماده شده در دو حالت اسمز مستقیم (لایه فعال رو به محلول خوراک) و اسمز با فشار تقابلی یافته (لایه فعال رو به محلول کشنده)، با استفاده از یک سامانه اسمز مستقیم در مقیاس آزمایشگاهی در دمای اتاق مورد ارزیابی قرار گرفت. آب بدون یون و محلول نمک ۱ مولار به ترتیب به عنوان محلول‌های خوراک و کشنده استفاده شدند. عملکرد غشا برای عبور نمک با

Cd^{2+} با غلظت ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و محلول ۱ مولار NaCl به ترتیب به عنوان محلول‌های خوراک و کشنده استفاده شدند. پس از آزمایش، غلظت یون‌های کادمیم در محلول کشنده از طریق طیف سنجی جذب اتمی تعیین شد و بازده حذف این فلز سنگین توسط غشا با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$R_m = \left(1 - \frac{C_{f,DS} \times V_{f,DS}}{C_{i,FS} \times V_p}\right) \times 100\% \quad (3)$$

که در آن V_p نشان دهنده حجم آب نفوذ کرده، $V_{f,DS}$ نشان دهنده حجم نهایی محلول کشنده، $C_{i,FS}$ غلظت اولیه یون‌های Cd^{2+} در محلول خوراک و $C_{f,DS}$ غلظت نهایی یون‌های Cd^{2+} در محلول کشنده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی غشاها

با توجه به طیف زیرقرمز غشاهای TFC و TFN-Z نشان داده شده در شکل ۱، نوارهای موجود در ۱۵۷۸، ۱۴۸۷، ۱۳۱۸، ۱۲۴۱ و 152 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی پیوندهای C=C حلقه آروماتیک، کششی نامتقارن C-C، کششی C-SO₂-C، کششی C-O و کششی متقارن C-SO₂-C در ساختار پلی‌اتر سولفون است [۳۵]. همچنین تشکیل لایه پلی‌امید بر روی بستر با نوارهای ۱۶۵۸ و 1543 cm^{-1} ناشی از ارتعاش کششی پیوند C=O و ارتعاش خمشی N-H که مربوط به گروه عاملی آمیدی بوده، تایید می‌شود [۳۸-۳۶]. دو نوار جدید در طیف زیرقرمز غشاهای TFN-Z در مقایسه با TFC در ۹۶۰ و 446 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن واحدهای چهار وجهی داخلی و حالت‌های ارتعاش خمشی پیوندهای T-O در چهار وجهی TO₄ در ساختار زئولیت X است. در نهایت می‌توان ادعا کرد که این مشاهده‌ها حضور ذرات اضافه شده را بر روی سطح غشاهای TFN تایید می‌کند.

برای بررسی خواص آب دوستی سطح غشاهای اصلاح شده، زاویه تماس آب با سطح این غشاها اندازه گیری شد (شکل ۲). نتایج به دست آمده نشان داد که بارگذاری ذرات زئولیت در لایه فعال، زاویه تماس را کاهش داده است و با افزایش مقدار بارگذاری آن به $47/050^\circ$ برای غشای TFN-Z₃ رسیده که در مقایسه با غشای TFC ($78/910^\circ$) کاهش قابل توجهی داشته است. مشاهده این نتایج با توجه به طبیعت آب دوست ذرات زئولیت X قابل انتظار بود.

استفاده از یک هدایت سنج کالیبره شده در محلول خوراک کنترل شد. حداقل سه آزمایش تکرارپذیری برای هر غشا انجام و میانگین نتایج به دست آمده گزارش شد. شار آب (J_w)، به اختصار LMH) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد که در آن ΔV (L)، Δt (h) و A_m (m²) به ترتیب حجم آب نفوذ کرده، زمان نفوذ و مساحت موثر غشا هستند:

$$J_w = \frac{\Delta V}{A_m \times \Delta t} \quad (1)$$

از معادله ۲ برای محاسبه شار معکوس نمک استفاده شد (J_s)، به اختصار gmH) که در آن C_i و C_f نشان دهنده غلظت نهایی و اولیه نمک در محلول خوراک و V_i و V_f حجم محلول خوراک نهایی و اولیه هستند:

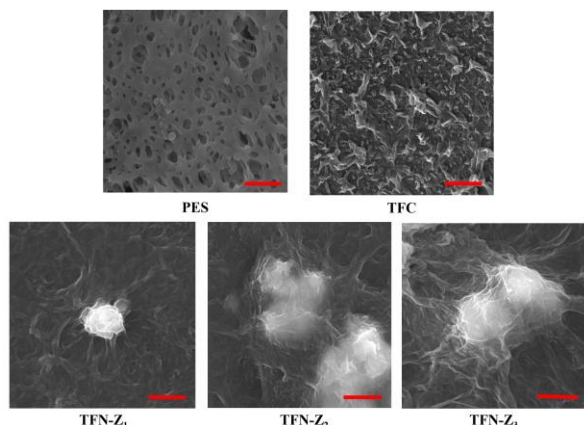
$$J_s = \frac{(C_f V_f - C_i V_i)}{A_m \times \Delta t} \quad (2)$$

۲-۵- آزمون ضد گرفتگی

آزمون‌های گرفتگی بر روی غشاهای TFC و TFN-Z اصلاح شده بهینه شده در حالت اسمز مستقیم در دمای اتاق انجام شد. قبل از آزمایش‌ها، غشاها و کانال‌های آب با گردش آب بدون یون در دو طرف محل قرار گرفتن غشا به مدت ۳۰ دقیقه تمیز شدند. شار اولیه آب با استفاده از محلول کشنده در محدوده غلظت ۰/۵ تا ۲ مولار ایجاد شد. سپس، از محلول آبی ۱ میلی مولار CaCl₂ به عنوان محلول خوراک برای تعیین شار آب پایه در غلظت از پیش تنظیم شده محلول کشنده استفاده و اطمینان حاصل شد که تاثیر رقیق سازی محلول کشنده بر نتایج آزمایش به حداقل رسیده است. برای ایجاد گرفتگی، یک محلول کشنده جدید با افزودن سدیم آلزینات در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر به محلول ۱ میلی مولار CaCl₂ تهیه و از محلول ۱ مولار NaCl به عنوان محلول کشنده استفاده شد. آزمایش‌های گرفتگی و شار آب پایه طی یک دوره ۵ ساعته انجام و مقادیر شار هر ۱۵ دقیقه اندازه گیری شد تا زمانی که به یک مقدار تقریباً ثابت رسید.

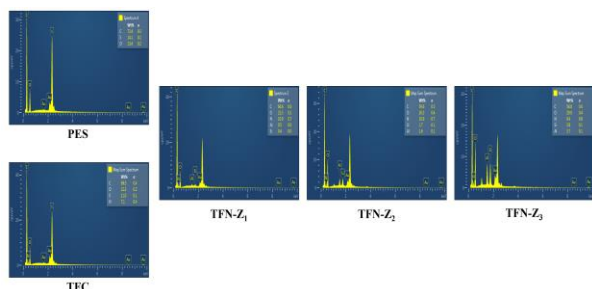
۲-۶- آزمون حذف فلزات سنگین

میزان حذف یون‌های Cd^{2+} ($R_m\%$) توسط غشای اصلاح شده بهینه و غشای آمیزه‌ای لایه نازک با استفاده از سامانه اسمز مستقیم گفته شده در حالت اسمز مستقیم ارزیابی شد. برای این ارزیابی، محلول‌های آبی حاوی

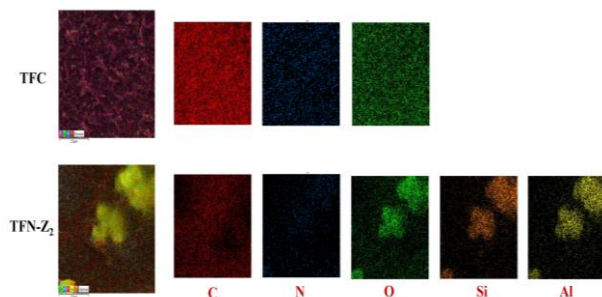


شکل ۳. تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی غشاهای PES، TFC، TFN-Z₁ و TFN-Z₂ (scale=2μm).

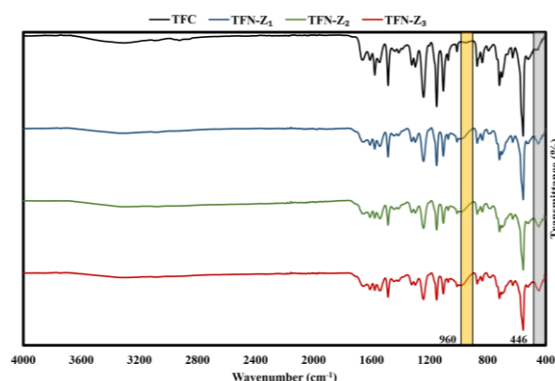
طیف پراش انرژی پرتو ایکس غشاهای TFC و TFN-Z حضور اتمهای N (تشکیل لایه پلی آمید) و Si (حضور ذرات زئولیت) را در سطح آنها تایید می کند (شکل ۴). نقشه عنصری غشاهای TFC و TFN-Z₂ در شکل ۵ نشان داده شده است. این تصویرها توزیع مناسب اتمهای گفته شده را نشان می دهد که نشان دهنده اصلاح موفقیت آمیز سطح غشاها می باشد.



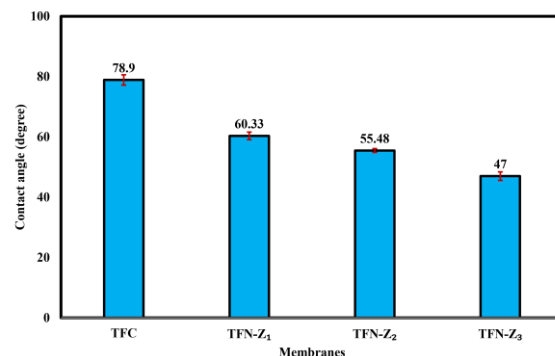
شکل ۴. طیف پراش انرژی پرتو ایکس غشاهای PES، TFC و TFN-Z.



شکل ۵. نقشه عنصری غشاهای TFC و TFN-Z₂.



شکل ۱. طیف زیرقرمز غشاهای TFC و TFN-Z.



شکل ۲. زاویه تماس آب برای غشاهای TFC و TFN-Z.

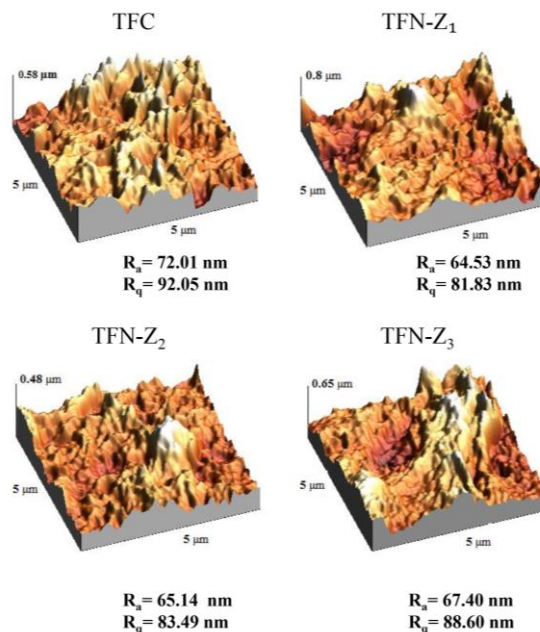
سطح بالایی هر دو نوع غشای TFC و TFN-Z با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی ریخت و اثر ذرات زئولیت X و نانوامیزه مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳ سطح زیرلایه پلی اترسولفون را قبل و بعد از تشکیل لایه پلی آمید روی آن (TFC) نشان می دهد. سطح منافذ میکرومتری لایه پشتیبان به خوبی توسط پلی آمید پوشش داده شده و ساختار متداول قله و دره را برای غشای TFC ایجاد کرده است. ذرات زئولیت به وضوح در سطح غشاهای TFN-Z مشاهده می شوند که با لایه نازکی از پلی آمید پوشیده شده اند. مطابق شکل، در برخی از نقاط سطح غشای TFN-Z₃، ذرات انباشته شده اند که ناشی از افزایش بارگذاری ذرات است. علاوه بر این، اشغال سطح توسط ذرات، ریخت سطح را در مقایسه با غشای TFC تغییر داده، بنابراین ناهمواریها کاهش یافته و سطح صاف تر شده است. انتظار می رود که تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مونومر متا-فنیلن دی آمین و اکسیژنهای ساختار زئولیت از نفوذ آن به سمت مولکولهای تری مزوئیل کلرید جلوگیری کرده و یک لایه فعال صاف تر را تشکیل دهد.

سدیم کلرید به عنوان محلول خوراک و کشنده استفاده شده است. مطابق نتایج به دست آمده، کلیه غشاهای TFN-Z عملکرد بهتری نسبت به غشای TFC داشتند و J_w را افزایش دادند به طوری که J_w از ۱۹/۲۵ و ۲۸/۸۸ LMH برای غشای TFN-Z₂ (تهیه شده با محلول متا-فنیلن دی آمین حاوی ۲۵۰ ppm ذرات زئولیت X) در حالت های اسمز مستقیم و اسمز با فشار تقلیل یافته رسیده است (شکل ۷ الف). افزودن ذرات زئولیت آب دوست به سطح غشا باعث آب دوستی بیشتر سطح و تمایل آن به جذب مولکول های آب و افزایش شار آب می گردد. در واقع، یک لایه آب سطح غشا را می پوشاند و جذب مولکول های آب به ساختار غشا را افزایش داده و انتقال سریع آنها را تسهیل می کند [۳۹ و ۴۰]. هم چنین وجود ذرات زئولیت با حفره هایی با اندازه های مختلف می تواند کانال ها و مسیرهای جدیدی را در لایه پلی آمید (فصل مشترک بین ذرات زئولیت با هم و با رشته های پلی آمید) ایجاد کند و نفوذ پذیری آب را بهبود بخشد [۴۱]. کاهش شار آب در غشای TFN-Z₃ نسبت به غشای TFN-Z₂ می تواند به علت بارگذاری مقادیر بالای ذرات و تجمع آنها در سطح غشا و در نتیجه کاهش مسیرهای عبوری مولکول های آب باشد.

شکل ۷ ب شار معکوس نمک را برای همه غشاها نشان می دهد. به نظر می رسد که J_s روندی مشابه J_w اما با شیب کمتر را برای غشاهای اصلاح شده TFN-Z دنبال می کند. مقدار شار نمک برای غشای بهینه از منظر شار آب ۱۳/۱۸ gMH (TFN-Z₂) می باشد که نسبت به غشای TFC (۹/۵۹ gMH) در حالت اسمز مستقیم افزایش یافته است. J_s با افزایش مقدار پرکننده به ۰/۰۲۵ (TFN-Z₂) افزایش می یابد، اما شیب کم افزایش نسبت به شار آب به دلیل طولانی تر شدن مسیر عبور یون های محلول و مولکول های آب در داخل حفره های زئولیت است که منجر به عبور سریع و آسان تر مولکول های آب در مقایسه با یون های آب پوشیده Na^+ و Cl^- می شود. در غشاهای TFN-Z، ذرات زئولیت با ساختار متخلخل منظم می توانند به عنوان یک غربال مولکولی عمل کنند که می تواند علت نتایج به دست آمده برای شار معکوس نمک باشد [۴۱].

مقادیر محاسبه شده نسبت شار معکوس نمک به شار آب برای همه غشاها در شکل ۸ آمده است. بر طبق این نتایج، مقدار J_s/J_w برای همه غشاهای اصلاح شده کمتر از غشای اصلاح نشده TFC است. با یک نگاه کلی، گزینش پذیری غشاها را می توان به صورت TFN-Z₂ > TFN-Z₃ > TFN-Z₁ > TFC بیان کرد. بر این اساس

تصویرهای سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی و مقادیر سنجه های زبری سطح (R_a و R_q) غشاهای TFC و TFN-Z در شکل ۶ نشان داده شده است. در نگاه اول می توان دریافت که سطح هر سه غشای اصلاح شده در مقایسه با غشای TFC صاف تر شده است. سنجه های زبری سطح غشاهای TFN-Z با افزایش مقدار بارگذاری ذرات زئولیت در لایه پلی آمید روند افزایشی داشته و R_a برای غشاهای TFN-Z₁ و TFN-Z₃ به ترتیب از ۶۴/۵۳ به ۶۷/۴۰ nm رسیده است که می تواند به علت تجمع ذرات در غلظت های بالاتر باشد. کمتر بودن مقادیر این سنجه برای غشاهای اصلاح شده می تواند نوید بخش خواص ضد گرفتگی بهتر این غشاها در برابر عامل گرفتگی به دلیل زبری کمتر باشد. به عبارت دیگر، قله های بلند و دره های عمیق غشای TFC در مورد غشای اصلاح شده به قله های کوچک و دره های کم عمق تبدیل شده اند.

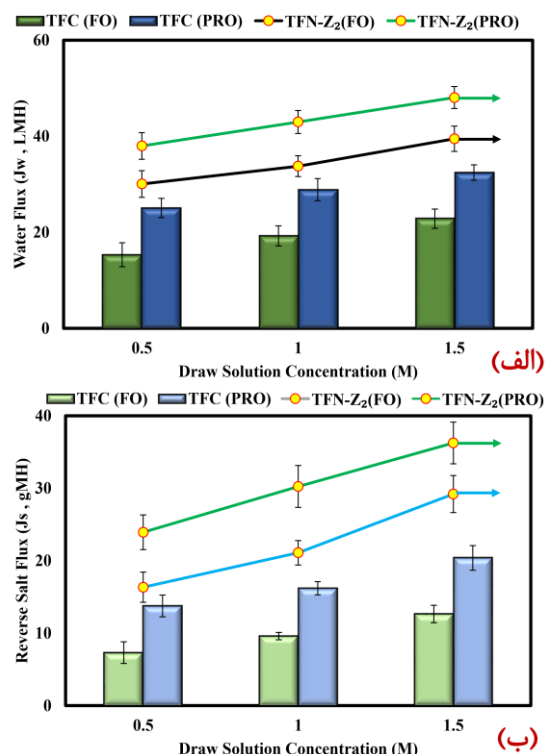


شکل ۶. تصویرهای میکروسکوپ نیروی اتمی غشاهای TFC و TFN-Z.

۲-۳- عملکرد غشاها در فرآیند اسمز مستقیم

نتایج بررسی عملکرد نمک زدایی غشاهای اصلاح شده با استفاده از ذرات زئولیت X در مقایسه با غشای TFC بکر در شکل ۷ نشان داده شده است. همه آزمایش ها در دو حالت اسمز مستقیم و اسمز با فشار تقلیل یافته انجام و از آب بدون یون و محلول ۱ مولار

شکل ۹ مقادیر J_s و J_w غشاهای TFC و TFN-Z₂ را در غلظت‌های مختلف محلول کشنده (۰/۵، ۱ و ۱/۵ مولار) در هر دو حالت اسمز مستقیم و اسمز با فشار تقلیل یافته نشان می‌دهد. تغییر غلظت محلول کشنده باعث تغییر فشار اسمزی در دو طرف غشا می‌شود به طوری که تغییرات غلظت محلول و فشار اسمزی با یکدیگر هم خوانی دارند. بنابراین، با توجه به نتایج، افزایش غلظت محلول از ۰/۵ به ۱/۵ مولار باعث افزایش شار آب از ۲۵/۰۵ به ۳۲/۸۹ LMH و شار معکوس نمک از ۱۰/۲۱ به ۱۸/۲۴ gMH در حالت اسمز مستقیم برای غشای بهینه می‌شود.

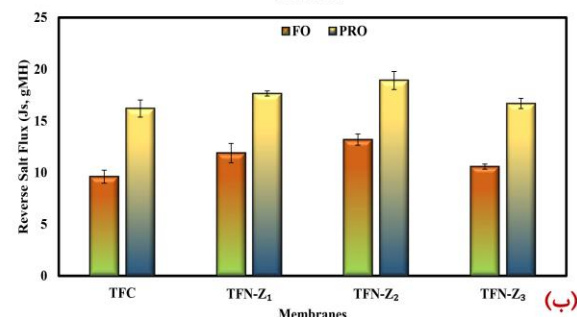
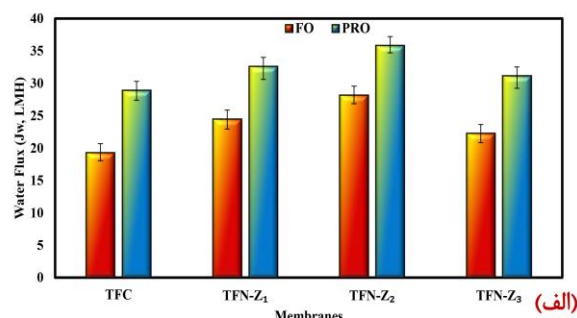


شکل ۹: (الف) شار آب و (ب) شار معکوس نمک غشاهای TFC و TFN-Z₂ در غلظت‌های مختلف محلول کشنده در حالت‌های اسمز مستقیم و اسمز با فشار تقلیل یافته.

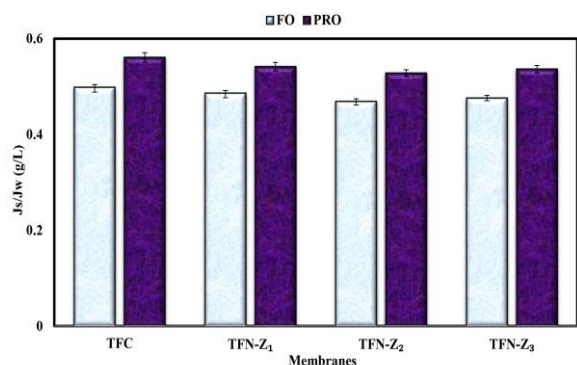
۳-۳- عملکرد ضد گرفتگی غشای بهینه

با بررسی عملکرد غشای بهینه TFN-Z₂ در آزمایش گرفتگی مشخص شد که حضور ذرات زئولیت X در لایه فعال توانسته از رسوبگیری غشا در مقایسه با غشای اصلاح نشده ممانعت کند یعنی پس از ۵ ساعت درصد

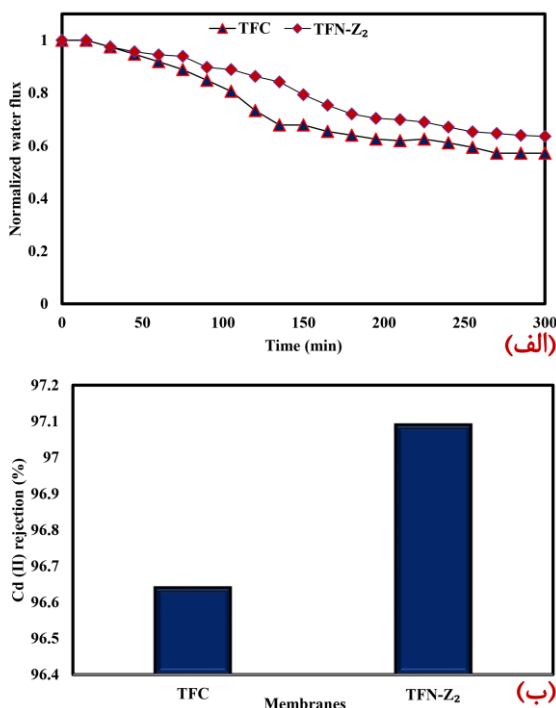
غشای TFN-Z₂ را می‌توان به دلیل عملکرد بهتر به عنوان گزینه پذیرترین غشا در میان غشاهای هم نوع خود انتخاب کرد. مقدار J_s/J_w در حالت FO برای غشاهای TFC و TFN-Z₂ به ترتیب برابر با ۰/۴۹ و ۰/۴۶ به دست آمد که نشانگر بهبود گزینه پذیر غشای TFN-Z₂ در مقایسه با غشای TFC است.



شکل ۷: (الف) شار آب و (ب) شار معکوس نمک غشاهای TFC و TFN-Z در حالت‌های اسمز مستقیم و اسمز با فشار تقلیل یافته.



شکل ۸: سنج J_s/J_w غشاهای TFC و TFN-Z در حالت‌های اسمز مستقیم و اسمز با فشار تقلیل یافته.



شکل ۱۰. (الف) آزمایش ضد گرفتگی و (ب) آزمایش حذف Cd^{2+} غشاهای TFC و TFN-Z₂.

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، ابتدا ذرات زئولیت X به عنوان یک ماده متخلخل و آب دوست برای اصلاح سطح غشای لایه نازک پلیمری انتخاب شدند. پس از آن، لایه فعال غشاهای TFC با استفاده از ذرات زئولیت در سه غلظت مختلف اصلاح شد و عملکرد نمک زدایی هر غشای اصلاح شده در فرآیند اسمز مستقیم مورد ارزیابی قرار گرفت. غشای TFN-Z₂ (حاوی ۰/۰۲۵ درصد وزنی ذرات زئولیت) بهترین عملکرد را در نمکزدایی اسمز مستقیم در میان غشاهای اصلاح شده از خود نشان داد و به عنوان غشای بهینه شناسایی شد. بر اساس این مطالعه می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش آب دوستی و تخلخل سطح غشا می‌تواند تاثیر مثبتی بر میزان شار نمک معکوس و آب داشته است. خواص ضد رسوب غشای بهینه نیز در این مطالعه مورد ارزیابی قرار گرفت. غشای TFN-Z₂ در مقایسه با غشاهای TFC کاهش شار آب کمتری را در طی ۵ ساعت نشان داد که بیانگر کارایی بالاتر و گرفتگی کمتر آن در بازه زمانی مشخص است. علاوه بر این، غشای TFN-Z₂، با مقدار حذف قابل توجه یون کادمیم (۹۷/۰۹ درصد)، ظرفیت بالایی را برای

افت شار را از ۸۶/۴۲ به ۳۶/۴۵ برساند (شکل ۱۰ الف). تجمع ذرات رسوب روی سطح غشا و ایجاد یک لایه ژل، که منجر به کاهش شار آب می‌شود، در اثر اتصال عرضی شبکه‌های رسوب از طریق گروه‌های کربوکسیلیک آنها با یون‌های کلسیم ایجاد می‌شود [۴۲]. این فرآیند مشابه برهم کنش بین گروه‌های کربوکسیلیک لایه پلی‌امید و ذرات رسوب است و به عنوان سازوکار دیگری برای اتصال شبکه‌های رسوب به سطح غشا و جلوگیری از عبور آب عمل می‌کند. این نتایج را می‌توان به آب دوست‌تر شدن سطح غشای بهینه در مقایسه با غشای اولیه و عدم تمایل آن به جذب عامل گرفتگی آلی و همچنین کاهش محل‌های رسوب ذرات عامل گرفتگی به علت صاف‌تر شدن سطح غشا نسبت داد [۴۳-۴۵].

۴-۳- عملکرد غشای بهینه در حذف یون Cd^{2+}

نمودار در شکل ۱۰ ب قابلیت حذف یون کادمیم را توسط غشاهای TFC و TFN-Z₂ در حالت اسمز نشان می‌دهد. در بین این دو، غشای TFN-Z₂ به دلیل عملکرد عالی خود برجسته است و به نرخ حذف قابل توجه ۹۷/۰۹ درصد رسیده است. افزایش یافتن میزان حذف یون در این غشا نسبت به غشای اصلاح نشده را می‌توان به سازوکارهای مختلفی نسبت داد. یکی از عوامل مهم، خواص غربال مولکولی ذرات زئولیت X است، زیرا حفره‌های زئولیت به‌عنوان سدهایی عمل می‌کنند که مانع نفوذ یون‌های آب پوشیده کادمیم می‌شوند. این حفره‌ها حرکت یون‌ها را در مقایسه با مولکول‌های آب کند می‌کنند. علاوه بر این، وجود ذرات زئولیت در لایه پلی‌امید منجر به ایجاد یک لایه فعال بسیار پرپیچ و خم می‌شود که مسیرهای طولانی‌تری را برای انتقال یون‌های کادمیم ایجاد می‌کند [۴۶ و ۴۷].

- Desalination **434**, 81 (2018).
- [16] T. -S. Chung, S. Zhang, K. Y. Wang, J. Su, M. M. Ling, Desalination **287**, 78 (2012).
- [17] M. Amini, A. Haji Hosseinzadeh, M. Nikkhoo, M. Hosseinifard, A. Namvar, H. Naslhajian, A. Bayrami, Langmuir **39**, 14528 (2023).
- [18] J. E. Cadotte, (1981).
- [19] R. E. Larson, J. E. Cadotte, R. J. Petersen, Desalination **38**, 473 (1981).
- [20] A. Zhao, M. Zhang, Y. Bao, L. Zhao, G. Liu, Y. Jiang, P. Zhang, X. Cao, J. Memb. Sci. **664**, 121081 (2022).
- [21] A. Ramil, D. Vázquez-Nion, J. S. Pozo-Antonio, P. Sanmartín, B. Prieto, J. Environ. Informatics **35**, (2020).
- [22] M. -N. Li, X. -J. Chen, Z. -H. Wan, S. -G. Wang, X. -F. Sun, Chemosphere **278**, 130341 (2021).
- [23] C. Perego, R. Bagatin, M. Tagliabue, R. Vignola, Microporous Mesoporous Mater. **166**, 37 (2013).
- [24] T. M. Salehi, M. Peyravi, M. Jahanshahi, W. -J. Lau, A. S. Rad, J. Nanoparticle Res. **20**, 1 (2018).
- [25] H. Huang, X. Qu, X. Ji, X. Gao, L. Zhang, H. Chen, L. Hou, J. Mater. Chem. A **1**, 11343 (2013).
- [26] C. Kong, T. Shintani, T. Tsuru, New J. Chem. **34**, 2101 (2010).
- [27] W. Ding, Y. Li, M. Bao, J. Zhang, C. Zhang, J. Lu, RSC Adv. **7**, 40311 (2017).
- [28] V. Dalvi, Y. P. Tang, C. Staudt, T. S. Chung, Desalination **420**, 216 (2017).
- [29] B. Yilmaz, U. Müller, Top. Catal. **52**, 888 (2009).
- [30] S. N. N. M. Makhtar, N. Muhammad, M. A. Rahman, K. H. Abas, A. Abd Aziz, M. N. M. Sokri, M. H. D. Othman, J. Jaafar, J. Water Process Eng. **33**, 100991 (2020).
- [31] M. Safarpour, V. Vatanpour, A. Khataee, H. Zarrabi, P. Gholami, M. E. Yekavalangi, Desalination **411**, 89 (2017).
- [32] A. Bayrami, M. Bagherzadeh, H. Navi, M. Nikkhoo, M. Amini, New J. Chem. **46**, 15205 (2022).
- [33] M. Bagherzadeh, M. Nikkhoo, M. M. Ahadian, A. Bayrami, M. Amini, J. Environ. Chem. Eng. **11**, 109959 (2023).
- [34] M. Bagherzadeh, M. Nikkhoo, M. M. Ahadian, M. Amini, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **1** (2023).
- [35] X. Song, Y. Zhang, H. M. Abdel-Ghaffar, E. -S. A. Abdel-Aal, M. Huang, S. Gul, H. Jiang, Chem. Eng. J. **412**, 128607 (2021).
- [36] M. D. Firouzjaei, A. A. Shamsabadi, S. A. Aktij, S. F. Seyedpour, M. Sharifian Gh, A. Rahimpour, M. R. Esfahani, M. Ulbricht, M. Soroush, ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 42967 (2018).
- [37] S. Hadadpour, I. Tavakol, Z. Shabani, T. Mohammadi, M. A. Tofighy, S. Sahebi, J. Environ. Chem. Eng. **9**, 104880 (2021).
- [38] S. Zhu, S. Zhao, Z. Wang, X. Tian, M. Shi, J. Wang, S. Wang, J. Memb. Sci. **493**, 263 (2015).
- [39] H. C. Bidsorkhi, H. Riazi, D. Emadzadeh, M. Ghanbari, T. Matsuura, W. J. Lau, A. F. Ismail, Nanotechnology **27**, 415706 (2016).
- [40] X. Wang, C. Wu, T. Zhu, P. Li, S. Xia, Chemosphere **256**, 127099 (2020).
- [41] H. Dong, L. Zhao, L. Zhang, H. Chen, C. Gao, W. S. W.

حذف یون‌های فلز کادمیم از محلول‌های آبی از خود نشان داد. در نهایت با توجه به نتایج به دست آمده، می‌توان ادعا کرد که استفاده از ذرات زئولیت X در لایه پلی‌امیدی در این نوع غشاهای عملکرد آنها را از نظر شار آب، گزینش‌پذیری و حذف یون‌های فلزات سنگین بهبود می‌بخشد.

سپاسگزاری

این پروژه با حمایت مالی مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی وزارت علوم تحقیقات و فناوری انجام شده است. نویسندگان این مقاله همچنان از حمایت‌های این مرکز، شورای پژوهشی دانشگاه تبریز و دانشگاه صنعتی شریف تشکر و قدردانی می‌کنند.

*عهد‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی.

پیام‌نگار: mojtaba_amin@tabrizu.ac.ir

منابع

- [1] H. Salehi, A. Shakeri, H. Naslhajian, M. Amini, J. Polym. Res. **26**, 48 (2019).
- [2] E. Jones, M. Qadir, M. T. H. van Vliet, V. Smakhtin, S. Kang, Sci. Total Environ. **657**, 1343 (2019).
- [3] M. Amini, M. Nikkhoo, M. Bagherzadeh, M. M. Ahadian, A. Bayrami, H. Naslhajian, M. H. Karamjavan, ACS Appl. Mater. Interfaces **15**, 39765 (2023).
- [4] P. Karami, B. Khorshidi, L. Shamaei, E. Beaulieu, J. B. P. Soares, M. Sadrzadeh, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 53274 (2020).
- [5] C. Liu, X. Lei, L. Wang, J. Jia, X. Liang, X. Zhao, H. Zhu, Chem. Eng. J. **327**, 60 (2017).
- [6] A. Bayrami, M. Bagherzadeh, M. Amini, F. Seidi, Desalination **594**, 118312 (2025).
- [7] E. S. Behbahani, K. Dashtian, M. Ghaedi, J. Hazard. Mater. **410**, 124560 (2021).
- [8] M. Zheng, Z. Sun, H. Han, Z. Zhang, W. Ma, C. Xu, J. Water Process Eng. **40**, 101954 (2021).
- [9] A. Tanihara, K. Kikuchi, H. Konno, Inorg. Chem. Commun. **131**, 108782 (2021).
- [10] F. S. A. Khan, N. M. Mubarak, Y. H. Tan, M. Khalid, R. R. Karri, R. Walvekar, E. C. Abdullah, S. Nizamuddin, S. A. Mazari, J. Hazard. Mater. **413**, 125375 (2021).
- [11] J. Farahbakhsh, M. Golgoli, M. Khiadani, M. Najafi, W. Suwaileh, A. Razmjou, M. Zargar, Chemosphere **346**, 140493 (2024).
- [12] D. Emadzadeh, T. Matsuura, M. Ghanbari, A. F. Ismail, Desalination **468**, 114071 (2019).
- [13] M. Mohammadifakhr, J. de Groot, H. D. W. Roesink, A. J. B. Kemperman, Processes **8**, 404 (2020).
- [14] A. Shakeri, H. Salehi, F. Ghorbani, M. Amini, H. Naslhajian, J. Colloid Interface Sci. **536**, 328 (2019).
- [15] Y. -N. Wang, K. Goh, X. Li, L. Setiawan, R. Wang,

-
- [45] X. Lu, L. H. Arias Chavez, S. Romero-Vargas Castrillón, J. Ma, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **49**, 1436 (2015).
- [46] M. Qiu, C. He, *J. Hazard. Mater.* **367**, 339 (2019).
- [47] M. He, L. Wang, Y. Lv, X. Wang, J. Zhu, Y. Zhang, T. Liu, *Chem. Eng. J.* **389**, 124452 (2020).
- Ho, *J. Memb. Sci.* **476**, 373 (2015).
- [42] Y. Liu, B. Mi, *J. Memb. Sci.* **407**, 136 (2012).
- [43] L. Shen, X. Wang, R. Li, H. Yu, H. Hong, H. Lin, J. Chen, B. -Q. Liao, *J. Colloid Interface Sci.* **505**, 900 (2017).
- [44] K. Zhu, S. Zhang, J. Luan, Y. Mu, Y. Du, G. Wang, *J. Memb. Sci.* **539**, 116 (2017).