

# A Study for Water Purification Using Reverse Osmosis Membrane Modified with Carbon Nanotube

*M. Delnavaz<sup>1</sup>, V. Vatanpour<sup>2</sup>, J. Farahbakhsh<sup>3</sup>*

1. Assist. Prof., Faculty of Engineering, Civil Engineering Department, Kharazmi University, Tehran, Iran (Corresponding Author) delnavaz@khu.ac.ir

2. Assist. Prof., Faculty of Chemistry, Kharazmi University, Tehran, Iran

3. MSc Student in Civil-Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Kharazmi University, Tehran, Iran

*(Received Feb. 28, 2017 Accepted May 22, 2017)*

#### To cite this article :

Delnavaz, M., Vatanpour, V., Farahbakhsh, J., 2018, "A new concept of water purification using modified carbon nanotube reverse osmosis membrane by interfacial polymerization method." *Journal of Water and Wastewater*, 29(5), 1-11. Doi: 10.22093/wwj. 2017.79209.2361 (In Persian)

## Abstract

Water desalination systems is among the methods used to produce potable water to be used for domestic, agricultural and industrial applications. Reverse osmosis is a common methods employed for desalination facilities, mainly because of its low energy consumption, and high efficiency for permeate production. The main aim of this research is to use nanocomposite containing carbon nanotubes to improve membrane wall performance. in addition, the increase in the flux as a result of decreased clogging surface on the membrane was also studied. To accomplish the objective of the study, the synthesized polyamid reverse osmosis nanocomposite membrane were used for purification of brackish water with the characteristic of having the electroconductivity of 4000  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . The modified raw-multi walled carbon nanotubes membrane was embedded through polymerization method in order to increase porosities and hydrophilicity. Analysis of Contact angle, SEM, FTIR and AFM were done for recognizing the compounds which were created on the surface of membranes and membranes hydrophilicity. Three sets of samples were prepared for testing in the membrane cell synthesis analysis. Water flux and rejection rates were assessed every 30 minutes. Results of this study showed that the membranes have soft hydrophil surfaces and by increasing nanocomposite concentrations with specified measure, the water flux increased up to 30.8 L/m<sup>2</sup>h which was noticeable compared to the simple polyamide membranes. Our results also showed that fouling reduced considerably and the clogging condition was reduced by nanocomposite membranes, and the rejection rate was higher than 97 percent for all synthesized membranes with pyrrol.

**Keywords:** Desalination, Polyamid Reverse Osmosis Membrane, Carbon Nanotubes.



# نگرشی جدید بر تصفیه آب با استفاده از غشاهای اسمز معکوس پوشش یافته با نانولوله‌های کربنی اصلاح شده از طریق روش پلیمریزاسیون سطحی

محمد دلنواز<sup>۱</sup>، وحید وطن‌پور<sup>۲</sup>، جواد فرح‌بخش<sup>۳</sup>

۱- استادیار گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران  
(نویسنده مسئول) delnavaz@khu.ac.ir

۲- استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران- مهندسی محیط زیست،  
دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

(دریافت ۹۵/۱۲/۱۰ پذیرش ۹۶/۳/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

دلنواز، م.، وطن‌پور، و، فرح‌بخش، ح.، ۱۳۹۷، "نگرشی جدید بر تصفیه آب با استفاده از غشاهای اسمز معکوس پوشش یافته با نانولوله‌های کربنی اصلاح شده از طریق روش پلیمریزاسیون سطحی" مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۵)، ۱۱-۸. Doi: 10.22093/wwj.2017.79209.2361

## چکیده

استفاده از سیستم‌های نمک‌زدایی آب یکی از روش‌های تولید آب برای مصارف خانگی، کشاورزی و صنعتی است. یکی از این سیستم‌ها، اسمز معکوس است که به علت کاهش در مصرف انرژی و بازده زیاد و عملکرد بهینه آن، مورد توجه قرار گرفته است. این پژوهش با هدف ساخت نانوکامپوزیت حاوی نانولوله‌های کربنی به منظور افزایش عملکرد غشا انجام شد. همچنین افزایش شار ناشی از تغییرات و کاهش میزان گرفتگی سطح غشا بررسی شد. در این پژوهش غشاهای پلی‌آمیدی نانوکامپوزیتی اسمز معکوس حاوی نانولوله‌های کربنی چند دیواره ساخته شد و برای تصفیه آب لب شور حاوی نمک NaCl و هدایت الکتریکی به میزان  $4000 \mu\text{S/cm}$  میکروزیمنس بر سانتی‌متر مورد بررسی قرار گرفت. نانولوله‌های کربن چند دیواره خام با پوشش پلی‌پیرول از طریق روش پلیمریزاسیون سطحی روی غشاهای پلی‌آمیدی اسمز معکوس برای افزایش تخلخل و همچنین آب دوستی نشانده شدند. آنالیزهای زاویه تماس، SEM، FTIR و AFM بر روی غشاهای نانوکامپوزیت برای تشخیص پیوندهای تشکیل شده و آبدوست بودن غشا انجام شد. پس از سنتز غشاهای اسمز معکوس با استفاده از روش پلیمریزاسیون سطحی شامل سه حمام TMC، MPD و هگزان، از دستگاه آزمایش که متشکل از سه سلول بود، به منظور بررسی میزان شار آب عبوری، درصد نمک تصفیه شده و گرفتگی بر روی هر غشا استفاده شد. نتایج نشان داد که غشاهای ساخته شده دارای سطح نرم و آبدوست است و میزان شار با افزایش غلظت نانولوله‌ها تا یک حد مشخص، افزایش یافته است. در غشاهای نانولوله خام با پیرول، میزان شار تا مقدار  $8/30 \text{ L/m}^2 \text{ h}$  افزایش یافت که نسبت به غشاهای پلی‌آمیدی ساده برتری قابل ملاحظه‌ای داشت. نتایج نشان داد که غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده میزان گرفتگی را بهبود داده‌اند. درصد پس‌زنی نمک (در تمام غشاهای آزمایش شده) بیشتر از ۹۷ درصد برای غشاهای نانوکامپوزیت همراه با پیرول بود که شرط غشاها برای استفاده در فرایند اسمز معکوس را تأیید می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** نمک‌زدایی، غشاهای پلی‌آمیدی اسمز معکوس، نانولوله‌های کربنی

## ۱- مقدمه

آن در کشور است. بیش از ۸۵ درصد کشور جزء مناطق خشک و نیمه خشک محسوب می‌شود؛ از این رو انتظار بروز بحران آب در کشور غیر منطقی نیست (Karbalaei, 2010). بنابراین نیاز به

یکی از ضروری‌ترین و مهم‌ترین دلایل پژوهش بر روی سیستم‌های نمک‌زدایی آب و توسعه آن، مشکل کم آبی و بحران‌های ناشی از



داشته است (Pradeep, 2009). از نانوذرات در جذب انواع فلزات سنگین همچون سرب (Qi and Xu, 2004)، کروم (Bhaumik et al., 2016) و یا حذف ویروس از آب آشامیدنی (Zheng et al., 2013) و حذف دیگر آلاینده‌ها از آب استفاده شده است. همچنین در سنتز غشاهای پلی آمیدی از نانوذرات برای بهبود سطح استفاده شده است. تمام غشاهای نانوکامپوزیت عملکرد بهتر و راندمان بالاتری در مقایسه با غشاهای پلی آمیدی ساده داشته‌اند. در میان تمام نانوکامپوزیت‌های استفاده شده در سنتز غشا، نانولوله‌های کربنی به علت ساختار خاص و ویژگی‌های منحصر به فرد خود مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است (Ahn et al., 2012). برای بهینه‌تر کردن عملکرد غشاهای همراه با نانولوله کربنی از مواد مختلف برای اصلاح نانولوله استفاده شده و نانوکامپوزیت‌های جدیدی تولید شده است که از آن جمله می‌توان به استفاده از نانولوله نقره و نانولوله‌های کربنی چند دیواره برای بهبود ۲۰ درصدی شار (Kim et al., 2012)، استفاده از درصد‌های مختلف اسید  $\text{HNO}_3$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  برای به وجود آوردن گروه عاملی O-H برای آب‌دوستی بیشتر (Kim et al., 2014)، استفاده از نانولوله‌های کربنی تک دیواره، به همراه آلومینو سیلیکات برای افزایش قابل ملاحظه شار (Barona et al., 2013) و همچنین استفاده از نانولوله‌های تک دیواره  $\text{SWCNTs}^4$  به همراه گروه‌های زیتریون<sup>5</sup> برای بهبود غشا پلی آمیدی اسمز معکوس و افزایش شار از ۱۲ LMH به ۱۲ LMH به  $\text{LMH}^6$  اشاره نمود (Chan et al., 2013).

غشاهای فعلی و به‌طور کلی غشاهای پلی آمیدی ساده در مدت زمان‌های طولانی با پدیده گرفتگی مواجه می‌شوند که در بعضی موارد، گرفتگی میزان قابل توجهی از شار غشا را کاهش می‌دهد. از این رو روش‌های متعددی برای جلوگیری از کاهش شار و به وجود آمدن پدیده قطبش غلظتی روی سطح غشا انجام شده است (Ghosh et al., 2011). از آنجا که مکانیسم غشاهای اسمز معکوس به صورت پخش شدگی<sup>۶</sup> ذرات روی سطح غشا است، اصلاح سطح غشا با استفاده از موادی که بتوانند پخش شدگی ذرات آب را بهبود دهند و باعث کاهش میزان غلظت چربی و نمک بر روی سطح غشا شوند، افزایش یافته است. نانوذرات به‌ویژه آنهایی که گروه‌های

تجدید منابع آبی و یافتن راه حلی برای حل بحران کم‌آبی بسیار ضروری است. از جمله مهم‌ترین راهکارهای تأمین منابع آبی هدر رفته، استفاده از سیستم‌های تصفیه آب به‌ویژه سیستم‌های با صرفه از لحاظ انرژی و هزینه است (Wu et al., 2013). از میان سیستم‌های تصفیه با هدف نمک‌زدایی، اسمز معکوس به‌علت کاهش در مصرف انرژی و بازده بالا برای سال‌های متمادی مورد استفاده قرار گرفته است. در ابتدا از اسمز معکوس برای نمک‌زدایی از آب دریا و آب شور استفاده می‌شد (Lee et al., 2011).

افزایش تقاضاهای صنعتی به‌منظور حفظ آب، کاهش مصرف انرژی، کنترل خوردگی و بازیافت مواد مفید از جریان‌های پساب، سبب ایجاد کاربردهای جدید و اقتصادی این غشاها شد. به‌علاوه، پیشرفت دانش بیوتکنولوژی و داروسازی، همگام با توسعه استفاده از غشا، سبب شد که روش استفاده از غشا به‌عنوان مرحله مهمی در عملیات جداسازی، از جهت صرفه‌جویی در انرژی و جلوگیری از افت حرارتی محصولات، به روش تقطیر ترجیح داده شود. پژوهش‌های علمی در مورد اصول غشا، توسط FILMTEC با ساخت غشای FILMTECFT30 در سال ۱۹۶۳ پایه‌ریزی شد (Petersen, 1993).

با گسترش تکنولوژی غشاهای اسمز معکوس، تغییرات زیادی در جهت بهینه‌سازی عملکرد غشا و انرژی انجام شده است. بعد از ساخت غشاهای نامتقارن<sup>۱</sup>، غشاهای پوسته نازک<sup>۲</sup> به‌علت پتانسیل بالای اصلاح در ساختار و بهینه‌تر شدن بازدهی غشاها، پیشرفت قابل ملاحظه‌ای کردند. غشاهای پوسته نازک از سه لایه مشتمل بر لایه زیرین از پارچه بافته نشده،<sup>۳</sup> لایه میانی از جنس پلیمرهایی همچون پلی سولفون، پلی اتر سولفون و لایه فوقانی از غشاهای پوسته نازک تشکیل شده است که عموماً از روش پلیمریزاسیون سطحی ساخته می‌شوند. لایه آخر که لایه پلی آمیدی نام دارد مؤثرترین لایه برای تصفیه نمک و ساخت غشا اسمز معکوس است زیرا حفره‌های روی سطح غشا را به پایین‌ترین حد ممکن می‌رساند تا جایی که تنها مولکول‌های آب بتوانند از سطح غشا عبور کنند (Chan et al., 2013).

با توسعه علم نانو، صنعت تصفیه آب تغییرات قابل ملاحظه‌ای

<sup>4</sup> Single walled carbon nanotubes

<sup>5</sup> Zwitterion

<sup>6</sup> Diffusion

<sup>1</sup> Asymmetric membrane

<sup>2</sup> Thin film composite

<sup>3</sup> None-Woven



مرک نیز تهیه شد.

## ۲-۱- سنتز غشا

برای سنتز غشا در این پژوهش ابتدا ساپورت اولترافیلتراسیون ساخته شد و سپس روی پارچه بافته نشده کشیده شد. سپس غشا در سه حمام مختلف شامل حمام MPD (در سنتز غشا نانوکامپوزیت نانولوله هم به این حمام اضافه می‌شود)، حمام TMC<sup>۱</sup> و در نهایت حمام هگزان برای ساخت لایه رویین قرار داده شد.

غشای پوسته نازک اسمز معکوس در دو مرحله ساخته شد. ابتدا ساپورت پلی سولفونی روی پارچه بافته نشده به روش جداسازی فازی تشکیل شد و سپس به روش پلیمریزاسیون بین سطحی، توسط واکنش دو مونومر، یک لایه پلی آمیدی انتخابگر روی آن ساخته شد. برای ساخت ساپورت ابتدا پودر پلی سولفون در محلول DMF ریخته شد و سپس در یک همزن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس با سرعت ثابت همزده شد تا حل شود. در نهایت محلول تهیه شده در یک فضای تاریک قرار گرفت تا مقدار حباب‌های به وجود آمده کاهش پیدا کند. زیر لایه پلی استر برای استحکام غشا استفاده شد. سپس محلول تهیه شده روی همین زیر لایه ریخته شد و یک لایه از آن به ضخامت حدودی ۱۷۰ میکرون روی لایه پلی استر توسط فیلم کش کشیده شد و سپس سریع داخل حمام ضدحلال آب غوطه ور شد تا جامد شود (Zarrabi et al., 2016).

ساپورت آماده شده برای تبدیل به غشای اسمز معکوس در دو حمام جداگانه حاوی MPD و TMC قرار گرفت و پس از ترکیب محلول MPD با آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه روی غشای پلی اتر سولفون ریخته شد و بقیه MPD از روی غشا توسط لوله غلتکی پلاستیکی حذف شد و سپس غشای اشباع شده به MPD به مدت ۲ دقیقه در محلول حاوی ۰/۱۵ درصد وزنی TMC در حلال هگزان قرار گرفت. بعد از انجام این مراحل و شسته شدن نهایی در هگزان، به منظور تولید یک لایه پلی آمیدی متراکم، غشای ساخته شده به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سلسیوس گذاشته شد. در نهایت غشای ساخته شده در آب مقطر نگهداری شد (Kim et al., 2012).

آب دوستی بر روی سطح آن‌ها مشاهده می‌شود. در این زمینه مؤثر بوده‌اند، به طوری که پژوهش‌ها نشان داده‌اند که غشاهای همراه با نانوکامپوزیت‌های آب دوست، میزان شار را افزایش و گرفتگی را به صورت چشمگیری کاهش می‌دهند (Dumee et al., 2013).

در این پژوهش به علت تأثیرات ذکر شده در بهبود عملکرد غشا به دلیل وجود نانولوله‌های کربنی، نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی ساخته شد. از طرفی به خاطر افزایش آب دوستی سطح غشا، موادی انتخاب شد که دارای باند هیدروژن باشد و در نهایت استفاده از نانولوله‌های کربنی خام پوشش داده شده با پیروول به عنوان نانوکامپوزیتی جدید برای بررسی عملکرد غشا مورد بررسی قرار گرفت. همچنین افزایش شار توسط این تغییرات و کاهش در میزان گرفتگی سطح غشا در یک دوره مشخص و پایداری طولانی مدت سطح غشا از جمله اهداف اصلی پژوهش حاضر تعیین شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

نانولوله‌های کربنی چند دیواره (اندازه طول در حدود ۱۰ تا ۲۰ میکرومتر، قطر بیرونی به اندازه ۲۰ تا ۳۰ نانومتر، و قطر داخلی به اندازه ۵ تا ۱۰ نانومتر) از شرکت تحقیقاتی پیشگامان نانو مواد در مشهد ساخت شرکت US-Nano آمریکا خریداری شد. مقدار ۲۵۰ میلی لیتر پیروول از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. دانه‌های پلی سولفون برای ساخت لایه اولترافیلتراسیون از کمپانی BASF آلمان تهیه شد. دیگر مواد مورد استفاده شامل متیل فنیلن دی آمین (MPD)<sup>۱</sup>، دی متیل فرمامید (DMF)<sup>۲</sup>، کمفور سولفونیک اسید، پلی ونیل پیرو لیدون (PVP)<sup>۳</sup>، پودر SDS<sup>۴</sup>، تری اتیل آمین<sup>۵</sup> (TEA) و حلال غیر آلی n-Hexane از شرکت مرک<sup>۶</sup> آلمان فراهم شد. به منظور انجام آزمون گرفتگی، ۲۵۰ گرم چربی بویین سریم آلبومین<sup>۷</sup> از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. پارچه بافته نشده Hollytex 3329 از شرکت مرک آلمان به ضخامت ۱۷۰ میکرومتر تهیه شد. سایر مواد مورد استفاده برای سنتز MWCNTs-PPy شامل مواد تولوئن سولفونیک اسید و آلومینیم پر سولفات از شرکت

<sup>1</sup> Methylphenyldiamine

<sup>2</sup> Dimethylformamid

<sup>3</sup> Polyvinylpyrrolidone

<sup>4</sup> Sodium dodecyl sulfate

<sup>5</sup> Triethylamine

<sup>6</sup> Merck

<sup>7</sup> Bovi serum albomin

<sup>8</sup> Trimecoilchloride



برای تشخیص پیوندهای شیمیایی ساخته شده پس از انجام واکنش از آنالیز FTIR استفاده شد. در این آنالیز ترکیبات جدید ماده کامپوزیت ساخته شده شناسایی شد و وجود پیوندهای تشکیل شده پس از اصلاح شدن ماده و یا ترکیب شدن با موادی جدید تأیید شد (Hollas, 2004). در این پژوهش آنالیز FTIR برای اصلاح شدن نانولوله‌های کربنی چند دیواره و وجود گروه‌های هیدروکسید در سطح نانولوله استفاده شد. تمام آنالیزهای FTIR با دستگاه ABB Bomem FTIR spectrometer (MB-104) انجام شد.

از آنالیز زاویه تماس برای ارزیابی میزان آب دوستی نانوکامپوزیت‌های ساخته شده استفاده شد. چنانچه زاویه تماس مولکول‌های آب با سطح غشا پایین‌تر باشد، میزان آب دوستی سطح غشا بیشتر است. دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس G10, Kruss ساخت کشور آلمان بود.

### ۲-۳- آنالیز و آزمون غشا

تمام غشاهای ساخته شده در دستگاه آزمایش شدند. دستگاه آزمایش از یک پمپ، مخزن خوراک و سل با سطح مؤثر  $36 \text{ cm}^2$  ( $9 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ) با جریان جانبی<sup>۱</sup> ساخته شده است که در آن غشا در سل قرار گرفته و آب به صورت چرخشی از روی غشا عبور می‌کند و به مخزن بر می‌گردد. شکل ۱ جزئیات سیستم تصفیه اسمز معکوس استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. مطابق شکل، سه سل به صورت متوالی در کنار هم قرار گرفته و آب از مخزن خوراک از طریق پمپ وارد سل‌ها می‌شود. گنج فشار در ابتدای هر سل تنظیم شده که در سل اول حدود ۱۶، سل دوم ۱۵ و در سل سوم در حدود ۱۴ بار است که برای محاسبات شار، فشار میانگین محاسبه و برای تمام نتایج ثابت فرض می‌شود.

میزان آب عبوری از غشا از طریق لوله‌ای که در انتهای سل قرار دارد وارد ظرف مخصوص اندازه‌گیری حجم آب می‌شود و شار عبوری آب از طریق معادله ۱ تعیین می‌شود (Baker, 2000)

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

که در این معادله

J شار عبوری آب برحسب LMH،  $V_p$  حجم آب عبوری از

در مرحله بعد نانولوله کربن خام پوشش داده شده با پلی پیرول تهیه شد. برای این منظور ۱۵/۹۵ گرم آمونیوم پرسولفات با ۳۷۵ میلی‌لیتر آب به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ترکیب تولوئن سولفونیک اسید شامل ۱۳/۳۷ گرم اسید و ۲۵ میلی‌لیتر آب به محلول قبلی افزوده گردید و به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. بعد از انجام مراحل ذکر شده مقدار ۵ میلی‌لیتر پیرول با آب ترکیب شد و مقدار ۰/۴۸ گرم نانولوله کربنی چند دیواره به محلول بعد از اضافه کردن آرام این محلول اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه اولتراسونیک شد. سپس محلول به آرامی به محلول اسید به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. در ادامه برای جداسازی محلول سیاه از کف ظرف اقدام به استفاده از سانتریفیوژ با حداکثر دور ۴۲۰۰ rpm به مدت ۸ دقیقه شد. در نهایت ماده سیاه به دست آمده در آن خلاء با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت گذاشته شد تا محلول خشک شود. بعد از ساخت نانوکامپوزیت برای سنتز غشاهای نانوکامپوزیتی، پودر نانولوله‌های اصلاح شده کربنی در مرحله اول پلیمریزاسیون سطحی یعنی در محلول TMC حل و غشای اولترافیلتراسیون ساخته شده مانند غشاهای ساده پلی‌آمیدی به مدت ۱۰ دقیقه در این محلول قرار داده شد. بقیه مراحل نیز همانند سنتز غشای پلی‌آمیدی ساده انجام شد. غشاهای ساخته شده از لحاظ پارامترهای تست شار، نمک‌زدایی و گرفتگی مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۲- بررسی کیفیت غشا

برای شناسایی نانوذرات و نحوه ترکیب شدن آن‌ها و تشکیل لایه پلی‌آمید روی غشا آنالیز SEM توسط دستگاه اندازه‌گیری TESCAN ساخت کشور جمهوری چک استفاده شد. بر اساس شناسایی میزان زبری سطح و توپولوژی روی سطح غشا از آنالیز AFM استفاده شد. برای محاسبه زبری در آنالیز غشا سه پارامتر اختلاف ارتفاع بین بالاترین لبه و پایین‌ترین دره با پارامتر  $S_y$ ، میزان یکنواختی ارتفاعات و دره‌ها با پارامتر  $S_q$  و میانگین زبری کل سطح غشا با  $S_a$  به‌کار گرفته شد. دستگاه مورد استفاده برای ارزیابی زبری سطح غشا DualScope C-26, DME Corp., Denmark بود و برای محاسبه پارامترهای ذکر شده از نرم‌افزار DME/AFM ورژن ۲.۱.۱.۲ استفاده شد.

<sup>1</sup> Cross flow



شار و پس زدگی توسط دستگاه به مدت ۲۴ ساعت برای آزمایش گرفتگی آماده شدند.

در پژوهش حاضر نانولوله‌های چند دیواری کربنی خام پوشش داده شده با پیروول، در چهار درصد وزنی مختلف (۰/۰۰۱، ۰/۰۰۲، ۰/۰۰۵ و ۰/۰۱)، برای آزمون تهیه شد. برای بررسی عملکرد غشا، هر یک این غلظت‌ها همراه با کد R-CNT-P(1,2,3,4) آورده شدند که معرف نانولوله‌های کربنی خام همراه با پیروول است، همچنین برای نشان دادن غشاهای پلی آمیدی ساده در نمودارها از کد Bare-PA استفاده شد. هر آزمون شامل دو مرحله بود که آزمون اول به مدت ۹۰ دقیقه از هر غشا برای ارزیابی میزان شار عبوری آب از سطح غشا و همچنین اندازه‌گیری درصد نمک زدایی آن انجام شد؛ در این مرحله، در مخزن خوراک فقط محلول آب نمک با غلظت ۴۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر آب-نمک بود. در مرحله دوم آزمون، مقدار ۰/۴ گرم چربی بوین سریم آلومین به محلول آب-نمک با همان غلظت مشخص شده اضافه شد. هر آزمون گرفتگی به مدت ۲۴ ساعت طول کشید و میزان شار عبوری آب در هر ساعت اندازه‌گیری شد. برای هر درصد وزنی مشخص با نانولوله کربنی مشخص ۶ غشای مشابه با مساحت ۳۶ سانتی‌متر مربع ساخته شد، البته غشا پلی آمیدی ساده برای مقایسه تفاوت غشا ساده با نانوکامپوزیت ساخته و آزمایش شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی غشاهای سنتز شده برای فرایند اسمز معکوس

شکل ۲ آنالیز SEM برای نانولوله‌های کربنی خام همراه با غلظت‌های مختلف پیروول را نشان می‌دهد. گروه آمین در روی سطح غشاهای پیروول دار باعث متراکم‌تر شدن آن‌ها شده است که در شکل قابل مشاهده است. در نانولوله‌های کربن خام همراه با پیروول، سطح نانولوله نرم‌تر از بدون پیروول شده و این به علت ساختار پیوندهای به‌جود آمده بر اثر پوشش پیروول است که باعث افزایش قابل توجه شار و همچنین بهبود در گرفتگی شده است (Vatanpour et al., 2012).

شکل ۳ آنالیز FTIR برای نانولوله کربن چند دیواره خام و پوشش داده شده با پیروول را نشان می‌دهد. برای نانولوله کربن اصلاح شده دو پیک جدید مربوط به باند هیدروژن با طول موج

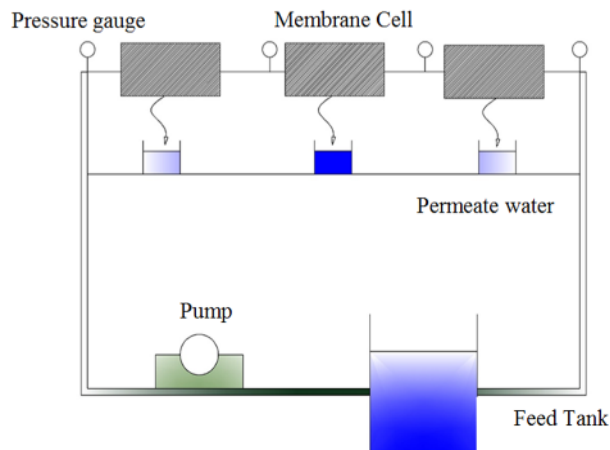


Fig. 1. Schematic of test system for reverse osmosis membrane

شکل ۱- شماتیک دستگاه تست غشا اسمز معکوس

غشا بر حسب لیتر،  $A$  سطح مؤثر غشا بر حسب مترمربع،  $t$  زمان آب عبوری در حجم مشخص اندازه‌گیری شده بر حسب ساعت است. برای تعیین میزان دفع نمک با استفاده از هدایت سنج الکتریکی مدل TES ساخت تایوان استفاده شد. غلظت یون نمک در مخزن و در آب تصفیه شده، پس از عبور از غشا با معادله ۲ اندازه‌گیری می‌شود (Baker, 2000)

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

که در آن

$C_p$  غلظت نمک در آب تصفیه شده و  $C_f$  غلظت در محلول خوراک بر حسب میکروزیمنس بر سانتی‌متر است.

تمامی آزمایش‌ها تحت فشار نمک در مخزن خوراک معادل هدایت الکتریکی به میزان ۴۰۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر انجام شدند. لازم به ذکر است تمام غلظت‌ها بر اساس میکروزیمنس بر سانتی‌متر با استفاده از دستگاه هدایت سنج الکتریکی محاسبه شد و در نهایت در فرمول‌های مذکور برای محاسبه شار و درصد پس زنی نمک قرار گرفت. دمای آب در مخزن خوراک تقریباً ثابت نگه داشته شد. تغییرات فقط در نوع غشا صورت گرفت و غشاهای مختلف (غشای پلیمری ساده و غشای نانوذره اصلاح شده با مقادیر مختلف) در حذف نمک و اثر گرفتگی بررسی شد. آزمون مقاومت به گرفتگی غشا توسط همین دستگاه با فیلتراسیون محلول پروتئینی BSA صورت گرفت. تمام غشاهای ساخته شده پس از آزمایش



برای تشخیص میزان آب دوستی غشاهای ساخته شده با نانوذرات خام، اصلاح شده و همراه با پیرویل از آنالیز زاویه تماس استفاده شد. طبق شکل ۴ زاویه تماس آب با غشاهای با نانولوله‌های خام پوشش داده شده با پیرویل به صورت قابل توجهی کمتر از بقیه غشاهای ساخته شده می‌باشد و این بدان معنی است که قطرات آب، جذب نانولوله‌های خام پوشش داده شده با پیرویل می‌شوند. جذب شدن قطرات آب به نانولوله‌های خام همراه با پیرویل باعث ایجاد یک لایه آب دوست روی سطح غشا و مانع از رسیدن چربی به آن می‌شود که این امر منجر به کاهش گرفتگی می‌شود. این افزایش سطح آب دوست در نانوکامپوزیت ساخته شده به خاطر وجود باند هیدروژن در روی سطح نانولوله‌های کربن است. بنابراین آب دوستی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده بیشتر از دیگر غشاهای پلی آمیدی ساخته شده است (Werder et al., 2001).

آنالیز AFM برای بررسی زبری سطحی و اثبات عملکرد گرفتگی براساس نانوکامپوزیت‌های به کار رفته انجام شد. این آزمایش برای سه نوع غشا در سه تکرار انجام گرفت و در نهایت میانگین داده‌های به دست آمده ارائه شد (جدول ۱). پارامترهای زبری سطح توسط نرم افزار DME/AFM ورژن (۲۰۱۰.۲) به طور دقیق بررسی شد که در میان این پارامترها مهم ترین پارامتر که برای بررسی میزان زبری در نظر گرفته می‌شود پارامتر  $S_a$  است. این پارامتر میزان زبری متوسط کل سطح را در نظر می‌گیرد که طبق نتایج، بهترین غشا از لحاظ کمترین میزان زبری مربوط به غشا نانوکامپوزیت MACNTs-PPy با غلظت ۰/۰۰۱ درصد است که در نمودار کاهش گرفتگی هم کمترین میزان گرفتگی در این غلظت مشاهده شد. زبری در غشاهای نانوکامپوزیت همراه با پیرویل به

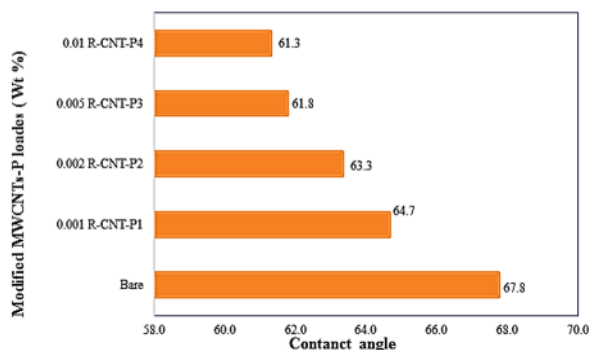


Fig. 4. Contact angle of the synthesized membranes

شکل ۴- آنالیز زاویه تماس برای غشاهای ساخته شده

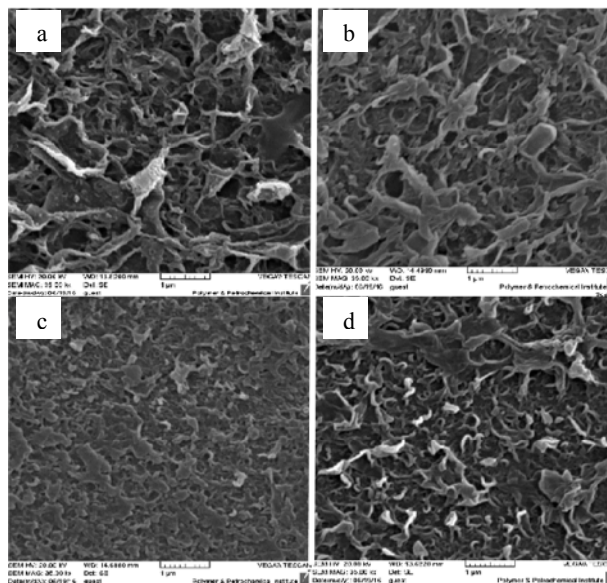


Fig. 2. SEM images of the MWCNTs embedded with different concentrations of pyrrol

a) 0.001%, b) 0.002%, c) 0.005%, and d) 0.01%

شکل ۲- آنالیز SEM برای نانولوله‌های کربنی خام به همراه پیرویل با غلظت (a) ۰/۰۰۱٪ (b) ۰/۰۰۲٪ (c) ۰/۰۰۵٪ (d) ۰/۰۱٪

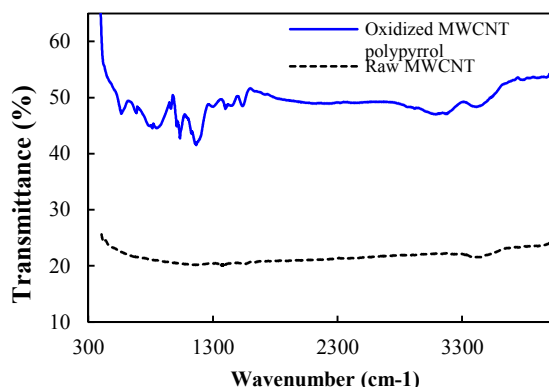


Fig. 3. FTIR spectra for determination of compounds on MWCNTs

شکل ۳- آنالیز FTIR برای شناسایی ترکیبات به وجود آمده روی سطح نانولوله

۶۸۷ (N-H) و ۳۳۰۰ (C-H) مشاهده شد که وجود گروه هیدروژن گواه بر اصلاح شدن نانولوله کربن است. این باندهای هیدروژن به آب دوست بودن نانولوله کربن کمک می‌کند و باعث بهبود در عبور آب از غشا می‌شود. همچنین پیک‌های ۱۳۸۵ و ۱۵۴۰ به علت گروه عاملی آمین نوع ۲ روی سطح نانولوله ایجاد شده است (Pavia et al., 2008).



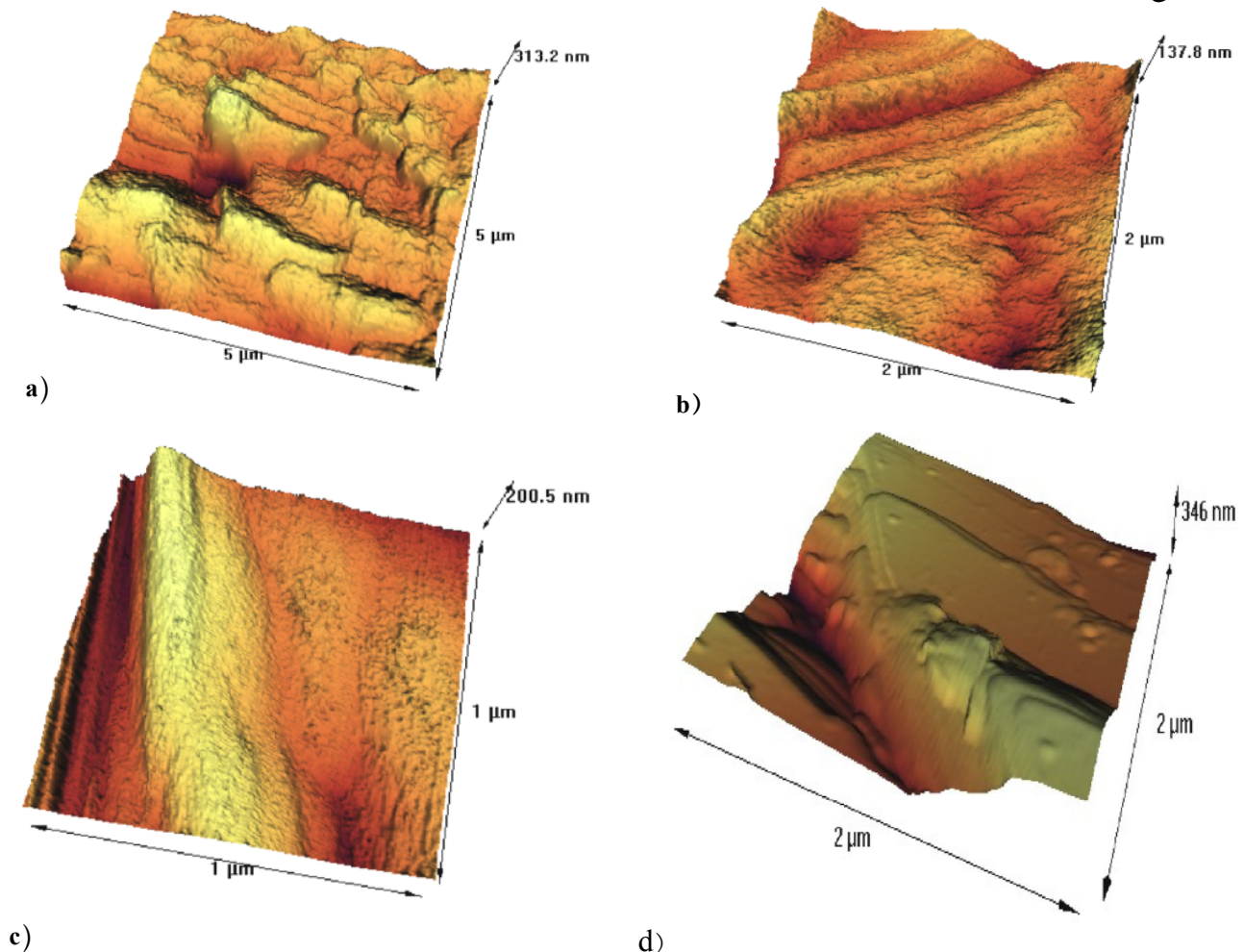
افزایش زبری می‌شود. دو علت برای تغییر زبری سطح غشا نسبت به غشای پلی‌آمیدی ساده می‌توان مطرح نمود. اول اینکه با اضافه شدن گروه‌های N-H، فضاهای خالی روی سطح غشا پر شده‌اند و غشا را صاف‌تر کرده‌اند و دومین علت را می‌توان به مهاجرت نانولوله‌های کربن بر روی سطح غشا بعد از آغشته شدن با مواد سازنده غشا و یکنواخت کردن سطح غشا با ذرات خود نسبت داد (Vatanpour et al., 2014). آنالیز توپولوژی سطح مطابق شکل ۵ نشان داد که زبری نسبت به غشای پلی‌آمیدی ساده کاهش یافته و سطح غشا صاف‌تر شده است. به‌طور کلی ساختار دره-لبه در تمام غشاهای پلی‌آمیدی ساده و غشاهای نانوکامپوزیتی مشاهده می‌شود.

جدول ۱- آنالیز پارامترهای زبری سطح غشا با استفاده از نرم‌افزار DME/APM

**Table 1.** Results of surface roughness parameters analyzed by DME/APM software

Membrane	Roughness parameter		
	$S_a$ (nm)	$S_q$	$S_v$
Bare PA RO	55.7	69.6	432
0.001 R-CNT-P1	14.1	14.1	188
0.002 R-CNT-P2	24.7	34.6	234
0.005 R-CNT-P3	39.0	49.9	321
0.01 R-CNT-P4	26.1	31.8	191

نسبت مناسبی کاهش یافته اما با اضافه شدن غلظت نانوذره بالاتر از  $0.005$  زبری دوباره افزایش یافته است. این افزایش ممکن است به علت برهم‌کنش یونی میان گروه‌های جدید اضافه شده روی سطح غشا باشد که در برخی نواحی منجر به چین خوردگی و



**Fig.5.** AFM analysis for modified MWCNTs-P under different roughness analyze a) 0.001, b) 0.002, c) 0.005, and d) 0.01

شکل ۵- آنالیز AFM برای شناخت زبری سطح غشاهای ساخته شده (a)  $0.001$  (b)  $0.002$  (c)  $0.005$  (d)  $0.01$



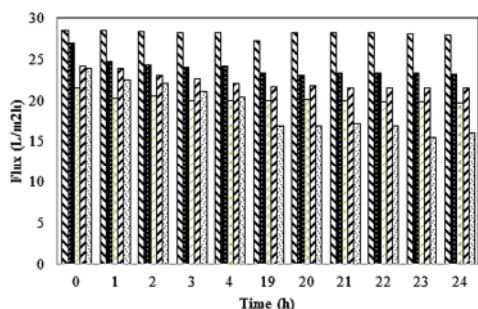


توجهی نمک NaCl را از محلول خوراک حذف می‌کنند. همچنین در مقایسه با غشاهای تجاری ساخته شده می‌توان گفت که نسبت به مواد به‌کار رفته و با توجه به نحوه سنتز غشا عملکرد قابل قبولی داشته است.

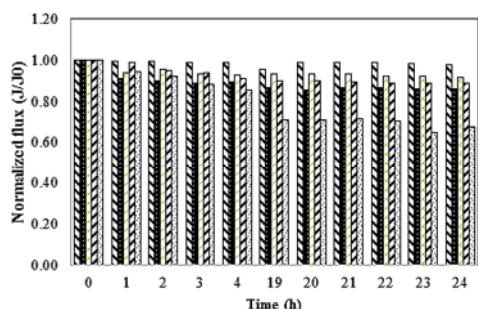
### ۳-۳- گرفتگی غشا

گرفتگی غشا از جمله مهم‌ترین پارامترهای بررسی غشا است. به‌طور کلی هرچه گرفتگی پایین‌تر باشد، غشا عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. امروزه تکنولوژی‌های مختلفی برای بهبود عملکرد غشا استفاده شده است. میزان گرفتگی در غشاهای دارای نانو به‌میزان چشمگیری کاهش یافته است (Zhao et al., 2014, Vatanpour and Zoqi, 2016)

بررسی گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده و مقایسه با غشای ساده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷-a مشاهده می‌شود، تمام غشاهای نانوکامپوزیت میزان شار عبوری بیشتری نسبت به غشاهای پلی‌آمیدی ساده در مدت ۲۴



(a)



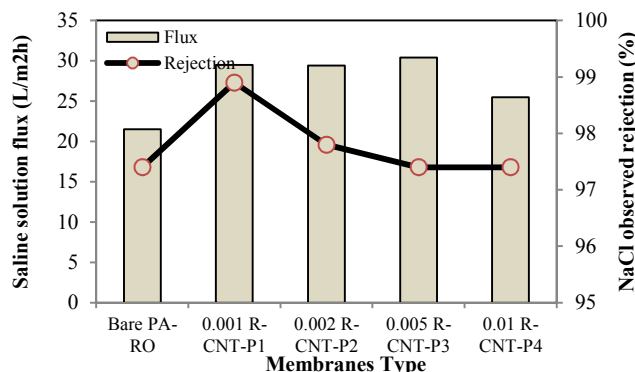
(b)

**Fig. 7.** Fouling flux diagram of modified MWCNTs-P membranes compared with the bare membrane: a) Fouling flux, b) Normalized flux (J/J<sub>0</sub>)

شکل ۷- نمودار گرفتگی غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده و مقایسه با غشا ساده، الف) میزان شار عبوری و ب) نرمال شده میزان شار عبوری

### ۳-۲- عملکرد غشا اسمز معکوس در میزان شار عبوری و پس‌زدگی

شار عبوری و درصد دفع نمک از غشاهای نانولوله خام در شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود شار آب عبور شده از غشاهای با نانولوله خام بیشتر از غشای بدون نانولوله است. این پدیده می‌تواند به خاطر باند هیدروژن و سرخوردن مولکول‌های آب از سطح نانوذرات و همچنین ساختار لوله‌ای نانولوله‌های کربن و عبور آب از داخل کانال‌های نانولوله باشد (Son et al., 2015). همان‌طور که در آنالیز SEM نیز مشاهده شد، نانولوله‌های کربنی سطح غشا را نسبت به غشاهای بدون نانوذره صاف‌تر کرده‌اند. بنابراین میزان عبور آب از این غشاها بیشتر است. میزان شار آب با افزایش غلظت نانولوله افزایش می‌یابد به‌طوری که در غلظت ۰/۰۰۱ درصد میزان شار عبوری آب ۲۹/۵ L/m<sup>2</sup>h است اما در غلظت‌های بعدی به‌ویژه در ۰/۰۰۵ درصد، میزان شار به ۳۰/۸ L/m<sup>2</sup>h می‌رسد. طبق این شکل پس‌زدگی نمک در تمام غشاهای به‌همراه پیرول بالاتر از غشای معمولی و بالاتر از ۹۵ درصد است. مطابق شکل ۵، بیشترین میزان پس‌زدگی نمک مربوط به نانولوله‌های خام همراه با پیرول در غلظت ۰/۰۰۱ درصد است که می‌تواند به علت پخش‌شدگی خوب روی سطح غشا و طرز قرار گرفتن مولکول‌ها روی آن و همچنین بالا بودن بار سطحی به سبب گروه‌های عاملی همراه با هیدروژن روی سطح غشا باشد که در این غشا به خوبی این اتفاق افتاده است (Zhang et al., 2011). البته دیگر غشاها هم با تفاوت خیلی کم نسبت به این غشا به میزان قابل



**Fig. 6.** Flux and percent salt rejection for raw MWCNTs-P membranes

شکل ۶- شار عبوری و درصد دفع نمک از نانولوله‌های خام پوشش داده با پیرول



در مورد عملکرد غشا بر اثر استفاده از نانوکامپوزیت جدید MWCNTs-P به دست آمد. از جمله نتایج قابل ملاحظه، راندمان بیش از ۹۷ درصد در دفع نمک است. همچنین افزایش شار در تمام غشاهای نانوکامپوزیتی با پیروول، تا حدود LMH ۳۰/۸ بود که نسبت به غشای پلی آمیدی ساده حدود ۴۱ درصد بهبود مشاهده شد. کاهش قابل توجه گرفتگی در غشاهای نانوکامپوزیت حاوی ساختار پیروول در نمودارهای گرفتگی در تمام غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده دیده شد. در رابطه با آب دوستی سطح غشا به علت وجود باندهای هیدروژن، افزایش میزان آب دوستی با افزایش غلظت همراه بود و همچنین به علت آب دوستی بالا میزان پخش شدگی ذرات آب روی سطح غشا افزایش یافت و باعث افزایش شار شد. با توجه به آنالیزهای SEM انجام شده، میزان زبری سطح غشا حاصل از افزایش گروه های N-H در روی سطح غشا نسبت به غشاهای پلی آمیدی ساده کاهش یافته بود. در نهایت می توان نتیجه گرفت که استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت همراه با پیروول به علت وجود مونومر پیروول روی سطح نانولوله های خام، عملکرد غشا از جمله شار، دفع نمک و گرفتگی را بهبود داده است و این غشاها به عنوان بهترین غشای نانوکامپوزیتی می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

ساعت دارند. همچنین در میان تمام غشاهای نانوکامپوزیت آزمایش شده، غلظت های ۰/۰۱ درصد و ۰/۰۵ درصد بیشترین شار را حتی در پایان تست ۲۴ ساعته شار نسبت به دیگر غشاها دارند. شکل ۷-b نمودار نرمال شده تمام غشاهای نانوکامپوزیت را نشان می دهد. مطابق شکل، تمام غشاهای نانوکامپوزیت ثبات یکنواختی دارند و در طول ۲۴ ساعت، پایداری بیشتری نسبت به غشاهای پلی آمیدی ساده دارد. پایدارترین غشا در نمودار نرمالیزه مربوط به غلظت ۰/۰۱ درصد است. همچنین در غلظت ۰/۰۵ درصد نیز پایداری مناسب و شار یکنواختی در طول ۲۴ ساعت مشاهده شد. این غلظت از نظر شار بیشترین مقدار شار را دارد و می توان گفت که بهترین عملکرد را در میان تمام غشاها دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت های سنتز شده با استفاده از اصلاح نانولوله های کربنی و افزایش گروه های عاملی بر روی سطح غشاهای سنتز شده، عملکرد قابل قبولی نشان داده اند. با توجه به دو فاکتور مهم ضریب پخش و ضریب حلالیت بر روی سطح غشاهای اسمز معکوس، موادی که بتوانند به آب دوستی سطح غشا کمک کنند، می توانند شار و پس زدگی نمک را افزایش دهند. در این پژوهش نتایج جدیدی

## References

- Ahn, C.H., Baek, Y., Lee, C., Kim, S.O., Kim, S., Lee, S., et al. 2012. Carbon nanotube-based membranes: Fabrication and application to desalination. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1551-1559.
- Baker, R.W. 2000. *Membrane technology*. Wiley Online Library, N.Y.
- Baroña, G.N.B., Lim, J., Choi, M. & Jung, B. 2013. Interfacial polymerization of polyamide-aluminosilicate SWNT nanocomposite membranes for reverse osmosis. *Desalination*, 325, 138-147.
- Bhaumik, M., Agarwal, S., Gupta, V.K. & Maity, A. 2016. Enhanced removal of Cr (VI) from aqueous solutions using polypyrrole wrapped oxidized MWCNTs nanocomposites adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 257-267.
- Chan, W. F., Chen, H.Y., Marand, E. & Johnson, J.K. 2013. *Functionalized carbon nanotube nanocomposite membranes for water desalination: Experimental study*. AIChE Annual Meeting, USA.
- Dumée, L., Lee, J., Sears, K., Tardy, B., Duke, M. & Gray, S. 2013. Fabrication of thin film composite poly (amide)-carbon-nanotube supported membranes for enhanced performance in osmotically driven desalination systems. *Journal of Membrane Science*, 427, 422-430.
- Ghosh, A., Bindal, R., Prabhakar, S. & Tewari, P. 2011. Composite polyamide reverse osmosis (RO) membranes—recent developments and future directions. *BARC Newsletter*, 321, 43-51.
- Hollas, J.M. 2004. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc. N.Y.
- Karbalae, F. 2010. Water crisis in Iran. IEEE, Kyoto, Japan.



- Kim, E.-S., Hwang, G., El-Din, M.G. & Liu, Y. 2012. Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment. *Journal of Membrane Science*, 394, 37-48.
- Kim, H.J., Choi, K., Baek, Y., Kim, D.G., Shim, J., Yoon, J. et al. 2014. High-performance reverse osmosis CNT/polyamide nanocomposite membrane by controlled interfacial interactions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4), 2819-2829.
- Lee, K.P., Arnot, T.C. & Mattia, D. 2011. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential. *Journal of Membrane Science*, 370(1), 1-22.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. & Vyvyan, J.A. 2008. *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole Pub., C.A.
- Petersen, R.J. 1993. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 83(1), 81-150.
- Pradeep, T. 2009. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, 517(24), 6441-6478.
- Qi, L. & Xu, Z. 2004. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251(1), 183-190.
- Son, M., Choi, H., Liu, L., Celik, E., Park, H. & Choi, H. 2015. Efficacy of carbon nanotube positioning in the polyethersulfone support layer on the performance of thin-film composite membrane for desalination. *Chemical Engineering Journal*, 266, 376-384.
- Vatanpour, V. & Zoqi, N. 2016. Surface modification of commercial seawater reverse osmosis membranes by grafting of hydrophilic monomer blended with carboxylated multiwalled carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 396, 1478-1489.
- Vatanpour, V., Esmacili, M. & Farahani, M.H.D.A. 2014. Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nanofiltration membranes embedded by amine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 466, 70-81.
- Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S. & Astinchap, B. 2012. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 90, 69-82.
- Werder, T., Walther, J.H., Jaffe, R.L., Halicioglu, T., Noca, F. & Koumoutsakos, P. 2001. Molecular dynamics simulation of contact angles of water droplets in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 1(12), 697-702.
- Wu, H., Tang, B. & Wu, P. 2013. Optimization, characterization and nanofiltration properties test of MWNTs/polyester thin film nanocomposite membrane. *Journal of Membrane Science*, 428, 245-243.
- Zarrabi, H., Yekavalangi, M.E., Vatanpour, V., Shockravi, A. & Safarpour, M. 2016. Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube. *Desalination*, 394, 83-90.
- Zhang, L., Shi, G.Z., Qiu, S., Cheng, L.H. & Chen, H.L. 2011. Preparation of high-flux thin film nanocomposite reverse osmosis membranes by incorporating functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 34(1-3), 19-24.
- Zhao, H., Qiu, S., Wu, L., Zhang, L., Chen, H. & Gao, C. 2014. Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Membrane Science*, 450, 249-256.
- Zheng, X., Chen, D., Lei, Y. & Cheng, R. 2013. Nano-TiO<sub>2</sub> membrane adsorption reactor (MAR) for virus removal in drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 230, 180-187.

