

ساخت غشای پلی وینیلیدن فلوراید/گرافن اکساید کاهش یافته سنتز شده با روش سبز به منظور استفاده در نمک‌زدایی به روش تقطیر غشایی

سعید سراج^۱، تورج محمدی^۲، مریم احمدزاده توفیقی^{۳*}

^۱ دانشجوی دکتری، مرکز پژوهش و فناوری فرآیندهای غشایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

^۲ استاد، مدیر قطب غشا، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

^۳ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۳ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۲

چکیده

تقطیر غشایی به عنوان یک فناوری غشایی در حال رشد، طی چند دهه گذشته در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. با استفاده از فرآیند تقطیر غشایی، نمک‌زدایی آب با شوری بالا امکان پذیر است. در این پژوهش، گرافن اکسید کاهش یافته با استفاده از یک روش سبز شیمیایی سنتز شد. سپس ساختار و خواص آن با انجام آنالیزهای FTIR و FESEM ارزیابی شد. در مرحله بعد، گرافن اکسید کاهش یافته سنتز شده بر سطح غشای پلی وینیلیدن فلوراید به روش فیلتراسیون خلأ، لایه نشانی شد. عملکرد غشای مرکب ساخته شده در فرآیند تقطیر غشایی خلأ مورد ارزیابی قرار گرفت و پس‌زنی نمک ۹۹/۹۹ درصد و شار ۱۱/۸ LMH به دست آمد.

کلمات کلیدی: تقطیر غشایی، نمک‌زدایی، گرافن اکسید کاهش یافته، پلی وینیلیدن فلورید، لایه نشانی

۱- مقدمه

امروزه با افزایش جمعیت جهان و توسعه سریع شهرنشینی و صنایع، بحران کمبود آب شیرین جدی‌تر شده است. از این رو، تلاش‌های بسیاری جهت تأمین آب شیرین از طریق نمک‌زدایی آب دریا با به‌کارگیری فرآیندهای جداسازی گوناگون در حال انجام است. در سال‌های اخیر، فرآیندهای جداسازی غشایی با داشتن مزایای گوناگون از قبیل مصرف انرژی کم، سازگاری با محیط‌زیست، هزینه عملیاتی پایین، امکان افزایش ظرفیت و سهولت تبدیل به مقیاس‌های بزرگ‌تر، برای بسیاری کاربردهای تصفیه آب از جمله نمک‌زدایی آب دریا به‌صورت گسترده‌ای مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از این تحقیقات نشان می‌دهد که این فرآیندها می‌توانند به‌صورت مؤثری بحران جهانی کمبود آب شیرین را کاهش دهند [۱، ۲].

امروزه فرآیند تقطیر غشایی^۱ به‌عنوان یکی از مهم‌ترین فناوری‌های غشایی در زمینه‌های نمک‌زدایی آب بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. تقطیر غشایی قادر به حذف نمک‌هایی است که توسط فرآیندهای غشایی دیگر مانند اسمز معکوس، میکروفلتراسیون و اولترافیلتراسیون قابل حذف نیست.

فرآیند تقطیر غشایی همانند فرآیند تقطیر معمولی، جداسازی را بر اساس تعادل بخار-مایع انجام می‌دهد و نیازمند مصرف انرژی برای تأمین گرمای نهان تبخیر محلول خوراک است. البته در مقایسه با فرآیند تقطیر معمولی، فرآیند تقطیر غشایی دارای مزایای بسیار زیادی است مانند دمای عملیاتی پایین‌تر، هزینه سرمایه‌گذاری کم‌تر و قابلیت ترکیب با سایر فرآیندهای غشایی. فرآیند تقطیر غشایی به‌عنوان یک فرآیند غشایی غیر هم‌دما در نظر گرفته می‌شود که نیرو محرکه آن اختلاف فشار بخار جزئی اجزا در دو سمت غشا است. غشای مورد استفاده در فرآیند تقطیر غشایی بایستی متخلخل و آب‌گریز باشد و به‌وسیله محلول فرآیند خیس نشود تا تعادل بخار-مایع اجزاء را به هم نزنند. در فرآیند تقطیر غشایی انتقال گرما و انتقال جرم به‌صورت هم‌زمان رخ می‌دهد [۳]. از جمله مزایای فرآیند تقطیر غشایی می‌توان به پایین بودن دما و فشار عملیاتی، وابستگی کم‌تر به ویژگی‌های مکانیکی، ضریب پس‌زنی بالا، امکان استفاده از گرمای هدر رفته و منابع انرژی جایگزین، مصرف انرژی کم‌تر و هزینه سرمایه‌گذاری کم‌تر (برای تجهیزات و زمین) نسبت به سایر فرآیندها اشاره کرد. از مهم‌ترین معایب فرآیند تقطیر غشایی، گرفتگی غشا و پلاریزاسیون دمایی و غلظتی است [۲، ۴ و ۶].

برای تقطیر غشایی پیکربندی‌های مختلفی مانند تقطیر غشایی تماس مستقیم، تقطیر غشایی روبشی گاز، تقطیر غشایی در خلأ و تقطیر غشایی با شکاف هوا وجود دارد که این پیکربندی‌ها در نحوه عبور فاز بخار از مدول غشایی تفاوت دارند. از مهم‌ترین کاربردهای فرآیند تقطیر غشایی می‌توان به نمک‌زدایی آب دریا، تصفیه پساب، صنایع غذایی و پزشکی و غیره اشاره کرد [۲، ۵ و ۶].

غشاهای مورد استفاده در فرآیند تقطیر غشایی باید دارای ویژگی‌های زیر باشند:

- (۱) حداقل دارای یک لایه آب‌گریز و متخلخل باشند. (۲) تا حد امکان دارای توزیع اندازه حفرات باریک باشند. (۳) خوراک مایع نباید از داخل حفرات غشا عبور کند. (۴) فشار مایع ورودی بالا داشته باشند. (۵) از مواد با سطح انرژی پایین یا با خاصیت آب‌گریزی بالا ساخته شوند. (۶) تا حد امکان فاکتور پیچیدگی پایینی داشته باشند. (۷) تخلخل بالا داشته باشند. (۸) دارای ضخامت بهینه باشند. (۹) ضریب هدایت گرمایی مواد سازنده غشا تا حد امکان پایین باشد.

۱۰) مقاومت گرمایی، شیمیایی، مکانیکی و طول عمر بالا داشته باشند [۷].

یکی از مهم‌ترین آلوتروپ‌های کربن، گرافن است. ساختار گرافن را می‌توان به صورت تک‌لایه‌ای از اتم‌های کربنی با ساختار شش‌ضلعی لانه‌زنبوری تصور کرد [۸]. از مهم‌ترین مشتقات گرافن می‌توان به گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید کاهش یافته (rGO) اشاره کرد. گرافن اکساید دارای ساختار ورقه مانند حاوی مقادیر زیادی از گروه‌های عاملی آب‌دوست اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل و هیدروکسیل است. گرافن اکساید می‌تواند به طور مستقیم از گرافیت اکساید سنتز شود [۹]. گرافن اکساید کاهش یافته، شکل احیا شده گرافن اکساید است که آب‌دوستی بیشتری نسبت به گرافن و آب‌دوستی کم‌تری نسبت به گرافن اکساید دارد و خواص آن تا حد زیادی به گرافن تشبیه می‌شود. با حذف گروه‌های عاملی آب‌دوست از ساختار گرافن اکساید، گرافن اکساید کاهش یافته تولید می‌شود. از مهم‌ترین روش‌های سنتز گرافن اکساید کاهش یافته، می‌توان به روش‌های شیمیایی، روش‌های فتوشیمیایی، فوتوگرمایی و احیای سونوشیمیایی اشاره کرد؛ بنابراین، گرافن اکساید کاهش یافته با داشتن خاصیت آب‌گریزی می‌تواند در ساخت غشاهای مورد استفاده در فرآیند تقطیر غشایی به صورت مؤثری به کار گرفته شود [۱۰].

انتخاب غشا در فرآیند تقطیر غشایی حائز اهمیت است. از پلیمرهایی مانند پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی وینیلیدن فلوراید و پلی تترا فلورو اتیلن بیش‌تر در ساخت غشاهای مورد استفاده در فرآیند تقطیر غشایی استفاده می‌شود [۱۱]. در این پژوهش، از پلی وینیلیدن فلوراید به دلیل فرآیندپذیری مناسب، قیمت پایین و مقاومت شیمیایی، مکانیکی و حرارتی بالا استفاده شده است. این پلیمر در دسته‌بندی پلیمرهای آب‌گریز قرار می‌گیرد. آب‌گریزی غشاهای تقطیر غشایی، یکی از عوامل مهم برای افزایش کارایی این فرآیند است؛ بنابراین، افزایش آب‌گریزی غشاها می‌تواند به افزایش بازدهی فرآیند تقطیر غشایی کمک شایانی کند. روش‌های مختلفی برای افزایش آب‌گریزی غشاها وجود دارد مانند اصلاح سطحی و استفاده از نانو ذرات با طبیعت آب‌گریز در ماتریس غشا و غیره. غشاهای مورد استفاده در فرآیند تقطیر غشایی می‌توانند به دو صورت ماتریس آمیخته و مرکب (لایه‌نشانی شده) ساخته شوند.

ون و همکاران ساخت و ارزیابی غشای rGO/PTFE پیوند زده شده با پرفلوئورو آلکیل سیلان^۲ در پیکربندی تقطیر غشایی با شکاف هوا گزارش کردند. مشخص شد که این غشا عملکرد بهتری نسبت به غشای تجاری دارد. می‌توان این موضوع را به سوپر آب‌گریزی کانال‌های موجود در ساختار غشا مرتبط دانست [۱۲]. چن و همکاران غشای تخت PVDF/rGO اصلاح شده با هگزا فلئورو پروپیلن^۳ با روش الکتروروسی با آب‌گریزی بهبود یافته در پیکربندی تقطیر غشایی تماس مستقیم جهت نمک‌زدایی گزارش کردند. این غشا دوام عالی و ۹۹/۷ درصد پس‌زنی نمک را نشان داد [۱۳]. بایی و همکاران ساخت غشای rGO/PVDF اصلاح شده با ماده pDA^۴ را به روش فیلتراسیون تحت خلأ گزارش کردند. غشای حاصل شاری معادل با ۱/۴۵ Kg/m^۲h داشت [۱۴]. لی و همکاران ساخت غشای rGO/PVDF را به روش لایه نشانی گزارش کردند. غشای حاصل دارای شاری معادل با ۱۴/۵۲ Kg/m^۲h و پس‌زنی نمک برابر با ۹۹/۹۹ درصد و زاویه تماس برابر با ۱۲۳/۹۳ درجه بود. آزمایش‌های ارزیابی عملکردی غشا، در دمای خوراک ۹۰°C و دمای جریان عبوری ۲۰°C انجام شد. فشار مایع ورودی این غشا ۱۱۲ kPa بود [۱۵].

2- Perfluoroalkylsilanes (PFAS)

3- Hexafluoropropylene (HFP)

4- Polydopamine

نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده تاکنون نشان می‌دهد که استفاده از نانومواد گرافنی به‌ویژه گرافن اکساید کاهش یافته در ساخت غشاهای مورد استفاده در فرآیند تقطیر غشایی می‌تواند در بهبود عملکرد فرآیند تقطیر غشایی نقش مؤثر و چشم‌گیری داشته باشد. روش‌های کاهش شیمیایی، از متداول‌ترین روش‌های ساخت گرافن اکساید کاهش یافته هستند. در این روش‌ها، از عوامل شیمیایی مانند هیدرازین، هیدرات‌های فلزات، هیدرو هالید اسیدها (مانند هیدرو فلوئورو اسید، هیدروکلریک اسید، هیدرو برمیک اسید، هیدرو یدیک اسید و هیدرو استاتیک اسید) به‌منظور کاهش گرافن اکساید استفاده می‌شود. از مهم‌ترین معضلات این عامل‌های شیمیایی، ناسازگاری با محیط‌زیست است. بنابراین عامل‌هایی را باید انتخاب کرد که این معضل را بهبود ببخشند. این عامل‌ها، عامل‌های سبز نام‌گذاری می‌شوند. اسید آسکوربیک و آمینواسید، شکر و میکروارگانیزم‌ها از جمله عامل‌های سبز برای کاهش گرافن اکساید شناخته می‌شوند.

در این پژوهش، گرافن اکساید کاهش یافته به یک روش سبز با استفاده از یک عامل احیا کننده سبز (آسکوربیک اسید) ساخته شد و خواص و ساختار آن به‌وسیله انجام آنالیزهای گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس، به‌منظور ساخت غشای مرکب پلی وینیلیدن فلوراید/گرافن اکساید کاهش یافته، مقادیر متفاوتی از گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح پایه پلی وینیلیدن فلوراید به روش فیلتراسیون خلأ، لایه نشانی شد. عملکرد (شار و پس‌زنی نمک) غشاهای مرکب ساخته شده در فرآیند نمک‌زدایی به روش تقطیر غشایی خلأ مورد ارزیابی قرار گرفت و غشای بهینه مشخص شد.

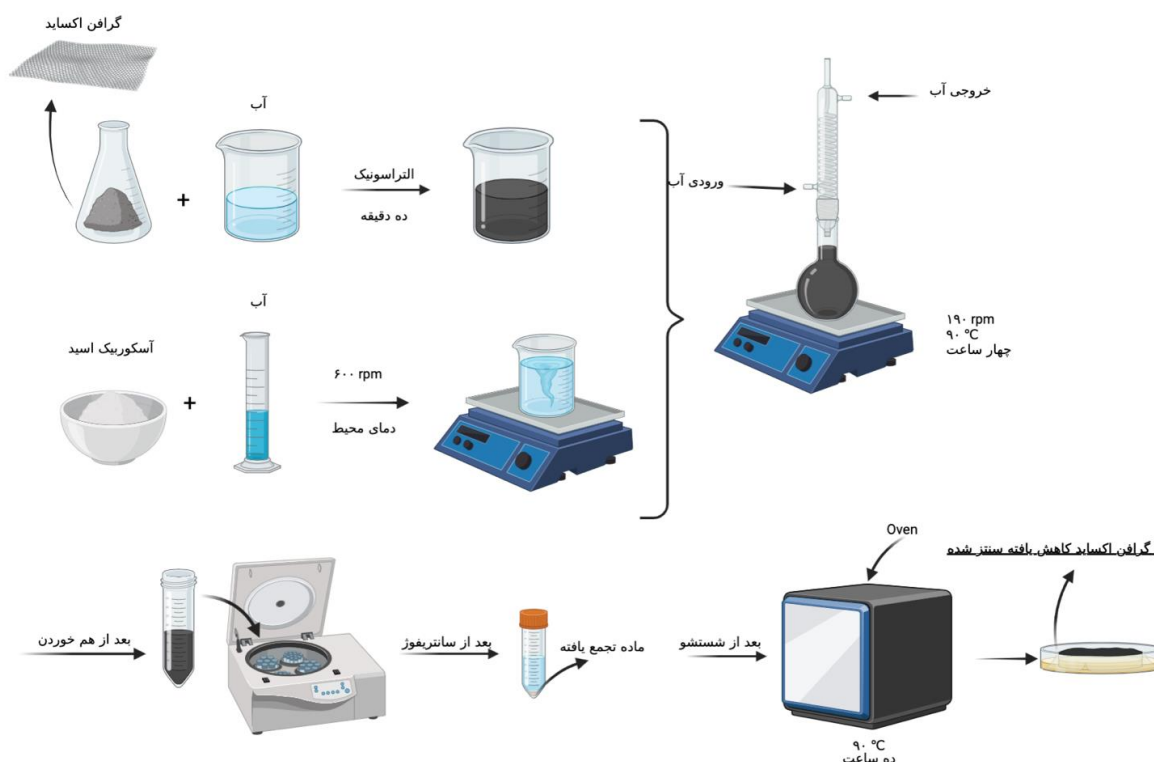
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

از پلی وینیلیدن فلوراید (Kynar 761 , Arkema) به‌عنوان پلیمر اصلی و سازنده غشا، آسکوربیک اسید (Merck) به‌عنوان عامل سبز کاهنده، اتیلن گلیکول (Merck) به‌عنوان عامل حفره ساز، استون (Merck)، ان-متیل ۲ پیرولیدین (Merck) و دی متیل استامید (Merck) به‌عنوان حلال استفاده شده است. آنالیز FTIR توسط دستگاهی با مدل Spectrum 3 FT-IR که در شرکت Perkin Elmer ساخته شده است، انجام شد. زاویه تماس غشا نیز با میکروسکوپ دیجیتال نوری مدل AM7915MZZ که در شرکت Dino-Lite ساخته شده است، اندازه‌گیری شد. همچنین آنالیز FESEM توسط دستگاهی با مدل S4160 که در شرکت Hitachi ساخته شده است، انجام شد.

۲-۲- روش ساخت گرافن اکساید کاهش یافته

همان‌طوری که در شکل ۱ نشان داده شده است به‌منظور ساخت گرافن اکساید کاهش یافته، ابتدا ۳۰۰ میلی‌گرم گرافن اکساید در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه در آب با دستگاه آلتراسونیک پراکنده می‌شود. به‌صورت هم‌زمان، مقدار ۲/۱ گرم آسکوربیک اسید در مقدار ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر بر روی همزن با دور ۶۰۰ در دمای 20°C حل می‌شود. سپس، این دو محلول در یک بالن تحت سامانه رفلاکس در دمای 90°C و دور همزن برابر با ۱۹۰ قرار داده می‌شود. این عملیات تا ۴ ساعت ادامه می‌یابد. بعد از تمام شدن این مرحله، گرافن اکساید کاهش یافته به‌وسیله سانتریفیوژ جدا می‌شود و با آب مقطر چندین مرتبه عملیات شستشو انجام می‌شود تا آب حاصل از شستشو به pH آب مقطر برسد. سپس، گرافن اکساید کاهش یافته حاصل در آون با دمای 90°C به مدت ۱۰ ساعت خشک می‌شود.



شکل ۱- ساخت گرافن اکساید کاهش یافته به روش کاهش شیمیایی با عامل کاهنده سبز

۲-۳- روش ساخت غشای مرکب پلی وینیلیدین فلوراید/گرافن اکساید کاهش یافته

ابتدا غشای خالص پلی وینیلیدین فلوراید به عنوان پایه غشای مرکب به روش وارونگی فاز ساخته شد. پس از خشک کردن پلیمر در دمای 80°C ، درصد مشخص از پلی وینیلیدین فلوراید (۱۵ درصد) در حلال دی‌متیل استامید در دمای 50°C حل می‌شود. درصد مشخصی اتیلن گلیکول (EG) به عنوان عامل حفره‌ساز به آرامی به محلول حاصل در دمای 50°C اضافه می‌شود تا محلول همگنی ایجاد شود. پس از حباب زدایی محلول، غشا قالب‌گیری می‌شود و به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده می‌شود تا تبادل حلال / غیرحلال انجام شود. سپس غشا در دمای محیط خشک می‌شود.

لایه نشانی گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح غشای پلی وینیلیدین فلوراید به عنوان پایه به روش فیلتراسیون خلأ انجام شد. ابتدا مقدار ۰/۱ میلی گرم از پلی وینیلیدین فلوراید به عنوان ماده چسبنده و عامل اتصال عرضی برای افزایش میزان چسبندگی لایه‌های گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح غشای پایه، درون ۱۵ میلی لیتر استون حل شد. سپس، مقادیر مشخصی گرافن اکساید کاهش یافته به محلول به دست آمده اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک پروب‌دار تحت امواج آلتراسونیک قرار گرفت تا به خوبی پراکنده شود. سپس سوسپانسیون حاصل به وسیله دستگاه فیلتراسیون خلأ بر سطح پایه پلی وینیلیدین فلوراید لایه نشانی شد. پس از لایه نشانی، غشای آماده شده با مقداری استون شسته شد تا گرافن اکساید کاهش یافته اضافی و همچنین پلی وینیلیدین فلوراید اضافی از ساختار غشا خارج شود. غشای حاصل در دمای 50°C خشک شد و سپس عملکرد آن در فرآیند نمک‌زدایی به

استون

خسک PVDF

دو و نیم ساعت
۲۵۰ rpm

گرافن اکساید کاهش یافته

التراسونیک پرویدار

محلول

محلول یک دست

فیلتراسیون خلا

بعد فرآیند و شستشو دادن

Oven

غشای لایه نشان شده با گرافن اکساید کاهش یافته

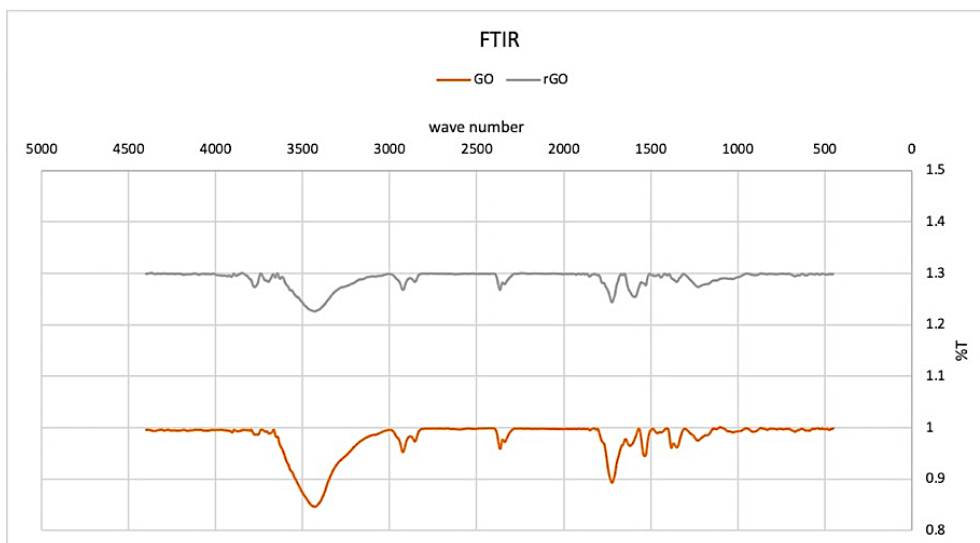
خسک کردن
۵۰°C

۳- نتایج و بحث

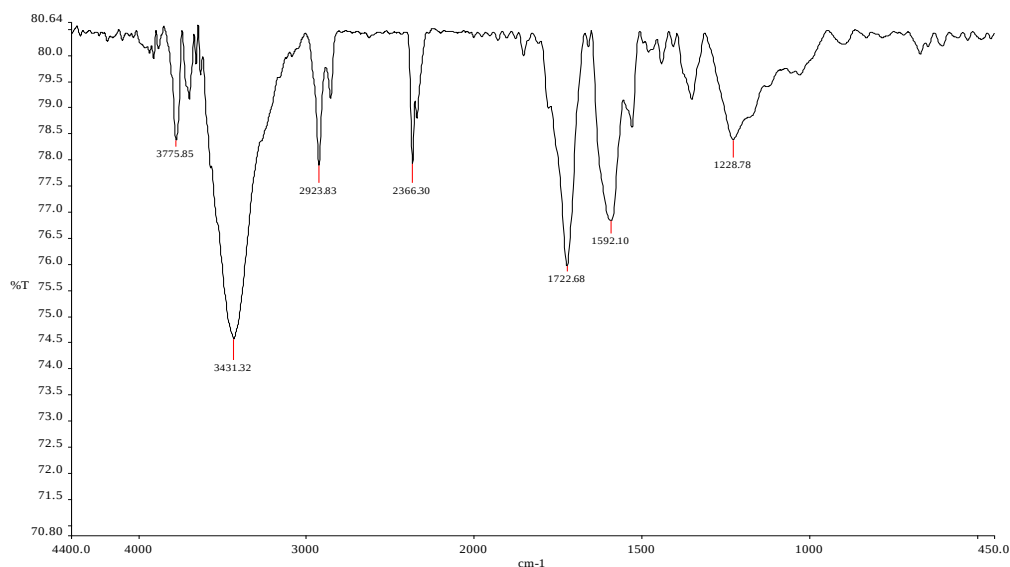
۱-۳- خصوصیات گرافن اکساید کاهش یافته

FTIR ۱-۱-۳-آزمون

طیف FTIR گرافن اکساید و گرافن اکساید کاهش یافته در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مقایسه با طیف گرافن اکساید، در طیف گرافن اکساید کاهش یافته، دو پیک در طول موج‌های 1722 cm^{-1} (نشان دهنده پیوند کربنی ارتعاشی $\text{C}=\text{O}$) و 1228 cm^{-1} (نشان دهنده پیوند کششی $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) به‌طور کامل حذف شده‌اند. همچنین کاهش شدت پیک در طول موج حدود 1700 cm^{-1} که مربوط به گروه عاملی کربوکسیلیک اسید است، در طیف گرافن اکساید کاهش یافته مشاهده می‌شود. همچنین، کاهش شدت پیک در طول موج 3400 cm^{-1} که مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل (OH -) است در طیف گرافن اکساید کاهش یافته مشاهده می‌شود و این بدان معناست که آب‌گریزی گرافن اکساید کاهش یافته در مقایسه با گرافن اکساید افزایش یافته است و این نتیجه برای کاربرد تقطیر غشایی مطلوب است. این تغییرات در شدت پیک‌ها، کاهش گرافن اکساید و تبدیل آن به گرافن اکساید کاهش یافته را تأیید می‌کند. طیف FTIR گرافن اکساید کاهش یافته با جزییات بیشتر در شکل ۴ نشان داده شده است.



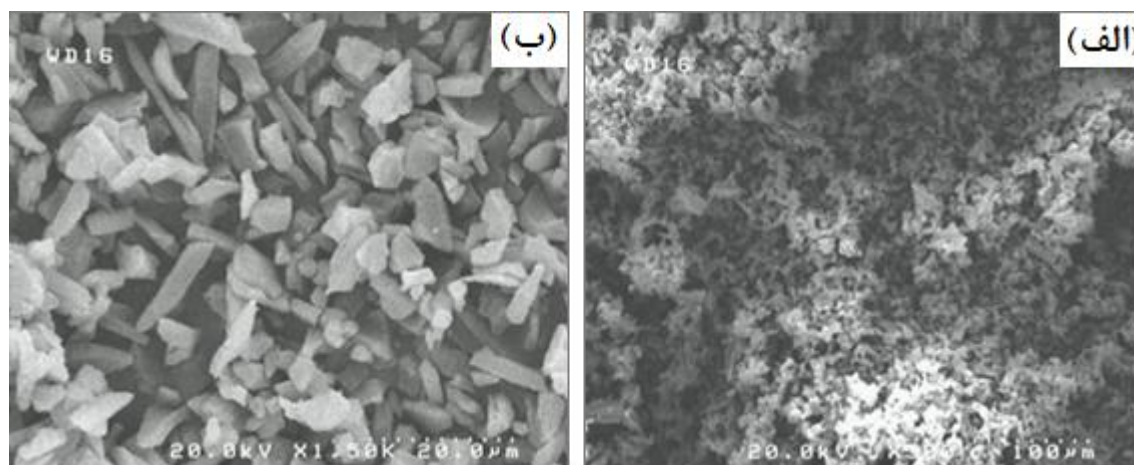
شکل ۳- مقایسه طیف FTIR گرافن اکساید کاهش یافته و گرافن اکساید



شکل ۴- طیف FTIR گرافن اکساید کاهش یافته

۳-۱-۲- نتایج آزمون FESEM

تصاویر FESEM گرافن اکساید کاهش یافته در شکل ۵ نشان داده شده است. این تصاویر فرآیند بازقرارگیری لایه‌های گرافن اکساید بر روی هم در اثر کاهش و افزایش ضخامت لایه‌ها را تأیید می‌کند. بازقرارگیری لایه‌های گرافن اکساید بر روی هم به شکل بی‌قاعده ظاهر می‌شود. همان‌طوری که مشاهده می‌شود خطوط، چین‌وچروک در ساختار گرافن اکساید کاهش یافته وجود ندارد و این پدیده به علت وجود مقدار کم گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار (یعنی کربوکسیلیک و هیدروکسیل) در ساختار گرافن اکساید کاهش یافته است [۱۶]. به دلیل عدم وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست (یا وجود حداقل مقدار گروه‌های عاملی آب‌دوست)، گرافن اکساید کاهش یافته آب‌گریز است و فعل‌وانفعالات آب‌گریز بین لایه‌ها باعث تجمع و بازقرارگیری لایه‌ها بر روی هم می‌شود [۱۷].



شکل ۵- آزمون FESEM از گرافن اکساید کاهش یافته در بزرگ‌نمایی‌های (الف) ۱۰۰ میکرومتر و (ب) ۲۰ میکرومتر

۳-۲-۲-۳-۲-۱ غشای PVDF/rGO

۳-۲-۱-۳-۲-۱ عملکرد غشای PVDF/rGO

نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد غشای پلی وینیلیدن فلوراید خالص در فرآیند تقطیر غشایی تحت خلأ با خوراکی با غلظت نمک ۱۵۰۰۰ ppm در جدول ۱ ارائه شده است

جدول ۱- نتیجه آزمایش PVDF خالص در فرآیند تقطیر غشایی تحت خلأ

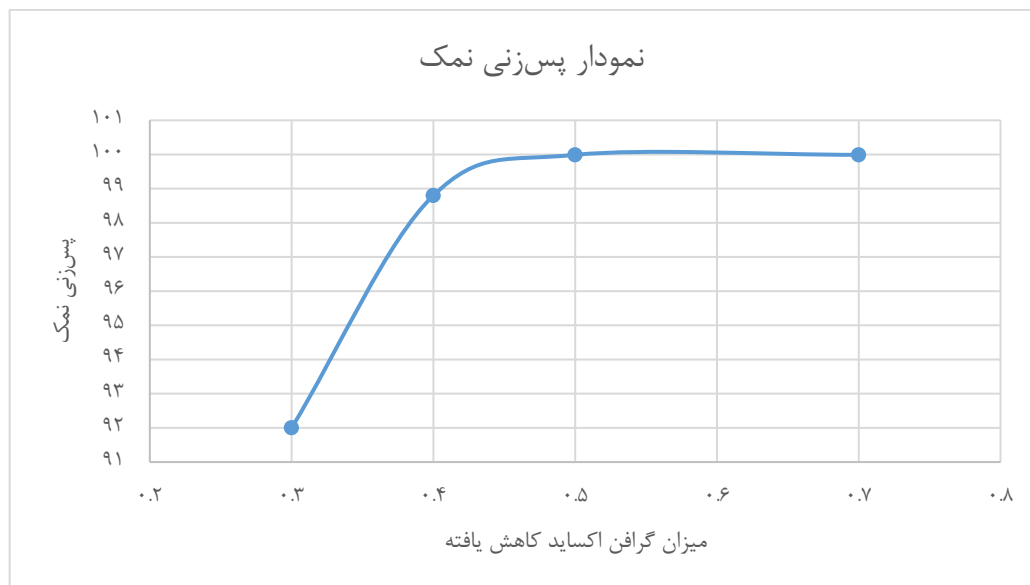
دمای خوراک (°C)	زمان آزمایش (دقیقه)	نرخ جریان (لیتر بر دقیقه)	شار (لیتر بر مترمربع ساعت)	پس‌زنی نمک (درصد)
۷۰	۳۰	۱۰۰	۵/۲	۸۵

از این غشا به عنوان پایه برای ساخت غشای مرکب پلی وینیلیدن فلوراید/گرافن اکساید کاهش یافته استفاده شده است. ۴ مقدار مختلف از گرافن اکساید کاهش یافته (۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۷ میلی گرم بر سانتی متر مربع) برای لایه نشانی بر سطح پایه و ساخت غشای مرکب در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد غشاهای مرکب ساخته شده در فرآیند تقطیر غشایی خلأ با خوراکی با غلظت نمک ۱۵۰۰۰ ppm در جدول ۲ ارائه شده است.

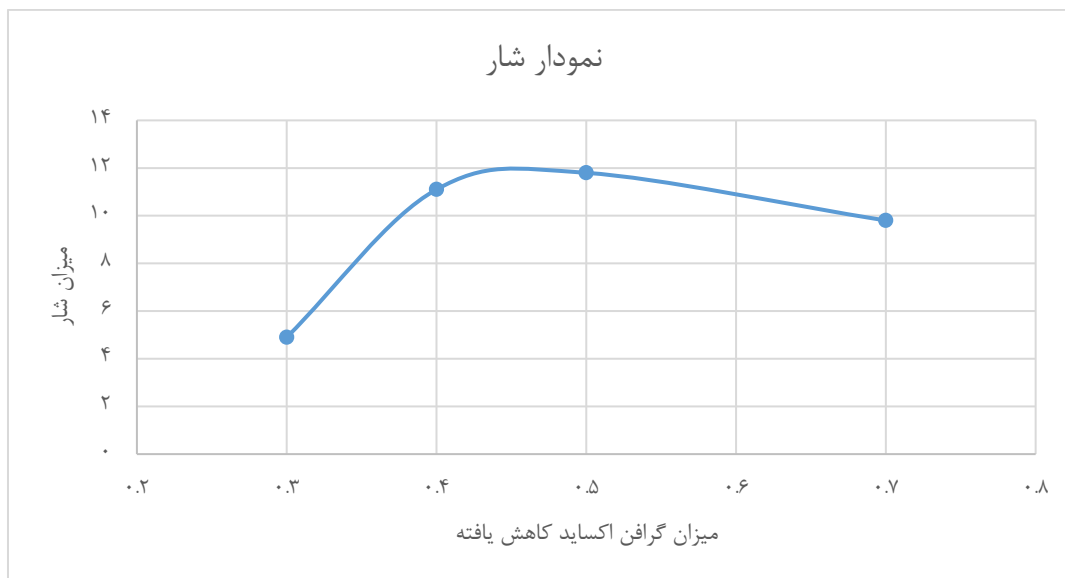
جدول ۲- نتایج ارزیابی عملکرد غشاهای لایه نشانی شده با گرافن اکساید کاهش یافته

شار (LMH)	پس‌زنی نمک (%)	استون (ml)	گرافن اکساید کاهش یافته (g)
۴/۹	۹۲/۰۰	۱۵	۰/۰۴۲ (۰/۳ mg/cm ²)
۱۱/۱	۹۸/۸۰	۱۵	۰/۰۵۶ (۰/۴ mg/cm ²)
۱۱/۸	۹۹/۹۹	۱۵	۰/۰۶۹ (۰/۵ mg/cm ²)
۹/۸	۹۹/۹۹	۱۵	۰/۰۹۷ (۰/۷ mg/cm ²)

همان‌طور که در جدول ۲ و شکل‌های ۶ و ۷ مشخص است در مقایسه با نتایج حاصل از ارزیابی عملکرد غشای پایه، شار غشای مرکب حاوی ۰/۳ میلی گرم بر سانتی‌متر مربع گرافن اکساید کاهش یافته، کاهش یافته است. علت این کاهش شار به جهت ایجاد یک لایه مقاوم بر روی غشای پایه است که باعث کاهش انتقال جرم می‌شود. سپس، با افزایش میزان گرافن اکساید کاهش یافته لایه نشانی شده بر سطح غشای پایه تا مقدار ۰/۵ میلی گرم بر سانتی‌متر مربع، شار بهبود یافته است. این افزایش شار، مربوط به افزایش آب‌گریزی غشا در اثر وجود مقادیر بیش‌تر گرافن اکساید کاهش یافته است. چراکه غشا با خاصیت آب‌گریزی بیش‌تر، مولکول‌های بخار آب را به راحتی از خود عبور می‌دهد و این باعث افزایش میزان شار عبوری می‌شود. همچنین میزان پس‌زنی نمک با افزایش میزان گرافن اکساید کاهش یافته، از ۹۲ درصد به ۹۸/۸ درصد افزایش یافته است. به نظر می‌رسد افزایش آب‌گریزی غشا باعث افزایش میزان پس‌زنی غشا نیز شده است. در مقادیر بالاتر گرافن اکساید کاهش یافته (۰/۷ میلی گرم بر سانتی‌متر مربع)، شار غشا به علت تجمع گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح غشا و کاهش میزان انتقال جرم تا حدودی کاهش یافته است. بنابراین افزایش گرافن اکساید کاهش یافته در مقادیرهای خیلی کم باعث کاهش شار، در مقادیرهای متوسط باعث افزایش شار و در ادامه، با افزایش میزان گرافن اکساید کاهش یافته، باعث کاهش شار می‌شود. این نکته قابل ذکر است که لایه‌ی فعال لایه نشانی شده بر سطح غشای پایه به‌طور هم‌زمان، دو اثر متقابل بر روی شار دارد. اولاً، این لایه به‌عنوان یک لایه مقاوم با کاهش سایز متوسط حفرات غشا می‌تواند بر عملکرد غشا تأثیرگذار باشد و ثانیاً می‌تواند عبور بخار آب از غشا را تسهیل کند که این به دلیل خاصیت آب‌گریزی گرافن اکساید کاهش یافته است که می‌تواند مسیرهای بیش‌تری را برای عبور بخار فراهم کند. همچنین مقدار زیاد گرافن اکساید کاهش یافته باعث ایجاد تجمع شده و مانع از تشکیل یک پراکندگی مناسب بر سطح غشا پایه می‌شود. از طرفی دیگر تجمع‌های ایجاد شده بر سطح غشا باعث بسته شدن حفرات سطحی غشا و در نتیجه کاهش شار عبوری می‌شود. بنابراین مقدار ۰/۵ میلی گرم بر سانتی‌متر مربع به‌عنوان مقدار گرافن اکساید کاهش یافته بهینه در نظر گرفته شد. با استفاده از این غشای بهینه، شار LMH ۱۱/۸ و پس‌زنی نمک ۹۹/۹۹ درصد حاصل شد.



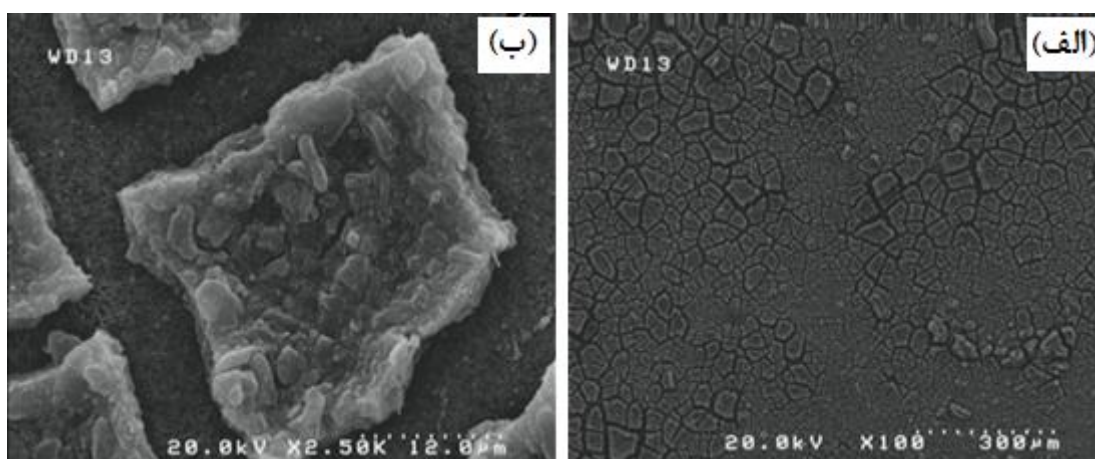
شکل ۶- نمودار پس‌زنی غشای پایه و غشای لایه نشانی شده



شکل ۷- نمودار شار غشای پایه و غشای لایه نشانی شده

۲-۱-۳- آزمون FESEM از سطح بالایی غشا

تصاویر FESEM از سطح غشای مرکب PVDF /rGO بهینه در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل الف مشاهده می‌شود گرافن اکساید کاهش یافته بر روی سطح غشای پایه به خوبی پراکنده شده است. در شکل ب گرافن اکساید کاهش یافته لایه نشانی شده بر سطح غشای پایه با بزرگ‌نمایی بالا مشاهده می‌شود. ساختار لایه لایه گرافن اکساید کاهش یافته در این تصویر کاملاً مشخص است.

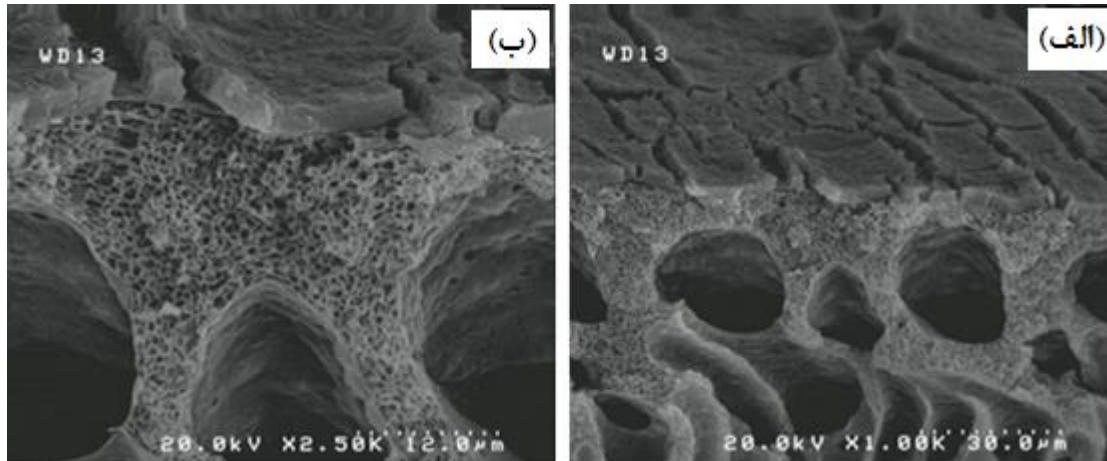


شکل ۸- تصاویر FESEM از غشای لایه نشانی شده با گرافن اکساید کاهش یافته (الف) در مقیاس ۳۰۰ میکرومتر (نمای کلی سطح غشا) و (ب) در مقیاس ۱۲ میکرومتر (نمای توأم سطح غشای پایه و گرافن اکساید کاهش یافته لایه نشانی شده)

۳-۱-۳- آزمون FESEM از سطح مقطع عرضی غشا

تصاویر FESEM از مقطع عرضی غشای لایه نشانی شده با گرافن اکساید کاهش یافته بهینه در شکل ۹ نشان داده شده است. در تصویر الف لایه گرافن اکساید کاهش یافته تشکیل شده بر سطح پایه با روش لایه نشانی به کمک فیلتراسیون خلأ کاملاً مشخص است و این حاکی از لایه نشانی موفقیت‌آمیز گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح

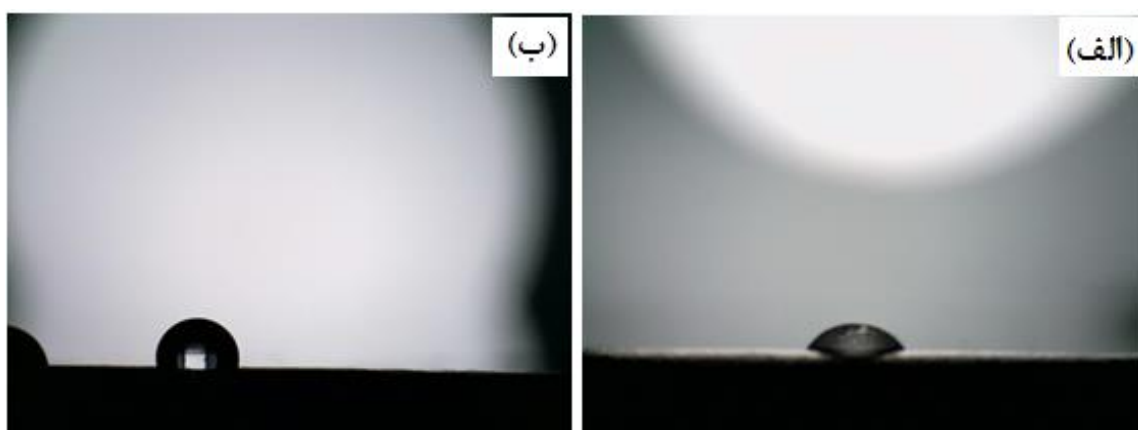
پایه پلی وینیلیدن فلوراید است. در تصویر ب ساختار انگشتی و تخلخل غشای پایه کاملاً مشخص است و این تصویر نشان از تخلخل بالای غشای پایه دارد. همچنین در این مقیاس می‌توان مرز لایه نشانی گرافن اکساید کاهش یافته را بر سطح غشای پایه مشاهده کرد.



شکل ۹- تصاویر آنالیز FESEM از مقطع عرضی غشای لایه نشانی شده با گرافن اکساید کاهش یافته: (الف) در مقیاس ۳۰ میکرومتر (ب) در مقیاس ۱۲ میکرومتر (نشان‌دهنده ساختار متخلخل غشای پایه و گرافن اکساید کاهش یافته لایه نشانی شده بر سطح پایه)

۴-۱-۳- زاویه تماس غشا

نتایج آنالیز زاویه تماس غشای پایه و غشای مرکب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طوری که در شکل (الف) و (ب) مشاهده می‌شود زاویه تماس غشای خالص پلی وینیلیدن فلوراید برابر $65/93$ درجه است. پس از لایه‌نشانی گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح پایه، میزان زاویه تماس غشای مرکب به $94/44$ درجه افزایش یافته است. به عبارت دیگر، در مقایسه با غشای پایه، میزان آب‌گریزی غشای مرکب ساخته شده افزایش چشم‌گیری داشته است که این افزایش آب‌گریزی می‌تواند به طبیعت آب‌گریز گرافن اکساید کاهش یافته نسبت داده شود.



شکل ۱۰- زاویه تماس‌های غشاها: (الف) غشای خالص پلی وینیلیدن فلوراید با زاویه تماس آب $65/93$ درجه، (ب) غشای لایه نشانی شده با گرافن اکساید کاهش یافته با زاویه تماس آب $94/44$ درجه



۴- نتیجه گیری

گرافن اکساید کاهش یافته با داشتن خاصیت آب‌گریزی بالا، می‌تواند باعث افزایش راندمان فرآیند تقطیر غشایی شود. لایه نشانی گرافن اکساید کاهش یافته بر سطح پایه پلی وینیلیدن فلوراید می‌تواند مسیرهایی را برای عبور بیش‌تر بخار آب ایجاد کند و باعث افزایش شار و پس‌زنی نمک غشا در فرآیند تقطیر غشایی شود. با استفاده غشای مرکب لایه نشانی شده با گرافن اکساید کاهش یافته بهینه، پس‌زنی نمک ۹۹/۹۹ درصد و شار ۱۱/۸ LMH به دست آمد.

منابع

- [1] L. Yu, M. Kanezashi, H. Nagasawa, and T. Tsuru, "Phase inversion/sintering-induced porous ceramic microsheet membranes for high-quality separation of oily wastewater," *Journal of Membrane Science*, vol. 595, 2020, pp. 117477.
- [2] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*. 2012.
- [3] O. Gupta, S. Roy, and S. Mitra, "Nanocarbon-Immobilized Membranes for Separation of Tetrahydrofuran from Water via Membrane Distillation," *ACS Applied Nano Materials*, vol. 3, no. 7, 2020, pp. 6344–6353, Jul.
- [4] M. Khayet and T. Matsuura, *Membrane distillation: principles and applications*. Elsevier, 2011.
- [5] K. Nath, *Membrane separation processes*. 2017. Accessed: Sep. 30, 2020.
- [6] M. Mulder, "Basic principles of membrane technology," 1991.
- [7] W. Intrchom, S. Roy, M. S. Humoud, and S. Mitra, "Immobilization of graphene oxide on the permeate side of a membrane distillation membrane to enhance flux," *Membranes*, vol. 8, no. 3, 2018.
- [8] S. Hun, "Thermal Reduction of Graphene Oxide," in *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, 2011.
- [9] S. v. Nipane, P. v. Korake, and G. S. Gokavi, "Graphene-zinc oxide nanorod nanocomposite as photocatalyst for enhanced degradation of dyes under UV light irradiation," *Ceramics International*, vol. 41, no. 3, 2015, pp. 4549–4557.
- [10] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, *Graphene oxide: physics and applications*. 2015. Accessed: Oct. 09, 2020.
- [11] M. S. Salem, A. H. El-Shazly, N. Nady, M. R. Elmarghany, and M. N. Sabry, "PES/PVDF blend membrane and its composite with graphene nanoplates: Preparation, characterization, and water desalination via membrane distillation," *Desalin. Water Treat*, vol. 166, 2019, pp. 9–23.
- [12] M. Wen et al., "Enhancing the selectivity of hydrogen isotopic water in membrane distillation by using graphene oxide," Elsevier.
- [13] T. Chen, A. Soroush, and M. S. Rahaman, "Highly Hydrophobic Electrospun Reduced Graphene Oxide/Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Membranes for Use in Membrane Distillation," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 43, 2018, pp. 14535–14543, Oct.
- [14] B. Bai, X. Yang, R. Tian, X. X. Wang, and H. Wang, "A high efficiency solar steam generation system with using residual heat to enhance steam escape," *Desalination*, vol. 491, 2020.

- [15] H. Li, W. Shi, X. Zeng, S. Huang, H. Zhang, and X. Qin, "Improved desalination properties of hydrophobic GO-incorporated PVDF electrospun nanofibrous composites for vacuum membrane distillation," *Separation and Purification Technology*, vol. 230, 2020.
- [16] R. Bhargava and S. Khan, "Effect of reduced graphene oxide (rGO) on structural, optical, and dielectric properties of Mg (OH) 2/rGO nanocomposites," *Advanced Powder Technology*, vol. 28, no. 11, 2017, pp. 2812–2819.
- [17] L. Dashairya, M. Rout, and P. Saha, "Reduced graphene oxide-coated cotton as an efficient absorbent in oil-water separation," *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 1, no. 1, 2018, pp. 135–148.