



## بررسی رفتار مقایسه‌ای میزان پس‌زنی یون بور از محلول آبی با استفاده از غشاهای آمیخته سنتزی در فرایند نانوفیلتراسیون

رضا خاکپور<sup>۱</sup>، رامین یآوری<sup>۲\*</sup>، محمدعلی آرون<sup>۱</sup>، هومن علی‌پور<sup>۱</sup>

۱. آزمایشگاه تحقیقاتی غشا، دانشکده فنی کاسپین، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، کدپستی: ۴۳۸۶۱۹۱۸۳۶، تهران - ایران  
۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

\*Email: ryavari@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۴۰۰/۲/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۴۰۰/۴/۲۶

### چکیده

در پژوهش حاضر غشاهای مسطح حاوی پلی‌اترسولفون خالص، غشاهای آمیخته حاوی پلی‌اترسولفون و نانوذراتی چون دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده (fMWCNTs) با استفاده از روش وارونگی فازی تهیه شد و رفتار پس‌زنی یون بور و میزان شار تراویده آن‌ها با استفاده از فرایند نانوفیلتراسیون مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. خواص آب‌دوستی غشاهای سنتز شده و ساختار آن‌ها به ترتیب با اندازه‌گیری زاویه تماس و روش میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای عملیاتی مانند درصد وزنی پلی‌اترسولفون، pH محیط، زمان، فشار، غلظت اسیدبوریک برای بهینه‌سازی میزان درصد پس‌زنی بور و شار تراویده بر روی غشا پلی‌اترسولفون خالص بررسی شد و در نهایت عملکرد غشاهای آمیخته حاوی درصد‌های مختلف این نانوذرات در این شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه فشار ۱۲ Bar، ۲۰٪ وزنی پلی‌اترسولفون، غلظت اسید بوریک ۲۰ ppm، زمان ۳۰ min و pH برابر ۱۲ تمامی غشاهای آمیخته دارای میزان پس‌زنی و شار تراویده بالاتری نسبت به پلی‌اترسولفون خالص بوده و از میان آن‌ها نیز غشای آمیخته حاوی ۰٫۷ درصد وزنی fMWCNTs با میزان پس‌زنی ۹۵٫۷۹٪، بالاترین میزان پس‌زنی یون بور را دارا می‌باشد.

**کلیدواژه‌ها:** اسید بوریک، نانوفیلتراسیون، غشای آمیخته، دی‌اکسید تیتانیوم، نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده

## Investigation of comparative behavior of boron ion rejection from aqueous solution using mixed matrix membranes in nanofiltration process

R. Khakpor<sup>1</sup>, R. Yavari<sup>2\*</sup>, M.A. Aroon<sup>1</sup>, H. Alipor<sup>1</sup>

1. Membrane Research Laboratory, Caspian Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Postal Code: 4386191836, Tehran - Iran  
2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran-Iran

### Research Article

Received 13.5.2021, Accepted 17.7.2021

### Abstract

In this study, flat membranes containing neat polyethersulfone and the mixed matrix membranes containing polyethersulfone and nanoparticles such as titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and functionalized multi-walled carbon nanotubes (fMWCNTs) were fabricated by wet phase inversion. And the boron ions' rejection and permeate flux behavior of these prepared membranes were evaluated and compared using the nanofiltration process. The hydrophilic properties of the prepared membranes and their structure were evaluated by measuring the contact angle and the scanning electron microscopy method, respectively. To optimize the amount of boron ion's rejection percentage and permeate flux on the neat polyethersulfone membrane, the operational parameters such as the weight percentage of polyethersulfone, pH, time, pressure, and boric acid concentration were investigated. Finally, the performance of mixed matrix membranes containing different percentages of nanoparticles was evaluated under these optimal conditions. The results showed that at optimal conditions (pressure=12 bar, polyethersulfone=20% (W/W), concentration of boric acid=20 ppm, time= 30 minutes, and pH=12), all the prepared mixed matrix membranes have higher boron ion rejection percentage and permeate flux than the neat polyethersulfone. The mixed matrix membrane containing fMWCNTs (0.7% wt) has the highest boron ion rejection percentage (95/79%).

**Keywords:** Boric acid, Nanofiltration, Mixed matrix membrane, Dioxide titanium, Functionalized multi-walled carbon nanotubes



## ۱. مقدمه

سطحی، ترسیب شیمیایی، فرایندهای غشایی، تبادل یونی، استخراج حلالی و الکتروکواگولاسیون برای حذف بور از محلول‌های آبی استفاده شده است [۶-۱۲]. از میان این روش‌ها، فرایندهای غشایی بر پایه نیرو محرکه فشار به‌ویژه نانوفیلتراسیون، که فرایندی ما بین الترافلتراسیون و اسمز معکوس بوده و اسمز معکوس فشار پایین نیز نامیده می‌شود، با داشتن مزایایی مانند مصرف انرژی پایین، حذف مؤثر یون‌های چند ظرفیتی و با شعاع یونی بالا، بازده جداسازی بالا برای محلول‌های رقیق، عدم نیاز به مواد افزودنی و حلال‌ها، طراحی آسان، سهولت کاربرد در شرایط عملیاتی کار با مواد پرتوزا و از همه مهم‌تر عدم تولید پسماندهای ثانویه از سایر روش‌های جداسازی متمایز شده [۱۳] و استفاده از آن‌ها به‌منظور تصفیه پساب‌های صنعتی، به‌ویژه پسماندهای صنعت هسته‌ای، به‌سرعت رو به گسترش است.

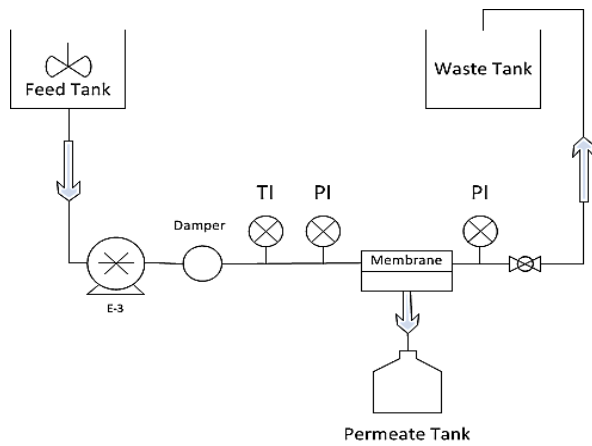
در حال حاضر از توانایی بالای مواد پلیمری در زمینه آمایش پسماند برای ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده شده است که مهم‌ترین پلیمرهای گزارش شده تاکنون عبارتند از پلی‌امید، استات سلولز، پلی‌سولفون، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیلیدین فلوراید [۱۴-۱۶]. به‌دلیل پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی خوب، به‌کارگیری در محدوده وسیعی از pH و سازگاری مناسب با مواد آب‌دوست، غشاهای PES عمومی‌ترین غشای مورد استفاده در این فرایندها می‌باشند [۱۷]. اما مشکل اصلی در به‌کارگیری این دسته از غشاهای ماهیت گرفتگی ذاتی آن‌ها در اثر جذب مواد غیرقطبی می‌باشد و بنابراین نیاز به اصلاح عملکرد آن‌ها ضروری است [۱۸]. از این‌رو رویکردهای مختلفی برای اصلاح خواص گرفتگی غشاهای PES مطالعه شده که مهم‌ترین و مؤثرترین آن‌ها اضافه کردن افزودنی‌های آب‌دوست به‌منظور تهیه غشاهایی با عنوان غشاهای آمیخته<sup>۱</sup> است [۱۹]. این غشاهای، که خواص بهبود یافته خود را به‌طور عمده مدیون استفاده از خواص مواد معدنی و آلی به‌کار رفته در ساختار خود هستند، بسیار مورد توجه پژوهشگران می‌باشند. تاکنون از نانوذراتی چون اکسید زیرکونیم، اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)، اکسید آهن، اکسید سریم، اکسید آلومینیم، اکسید منیزیم، گرافن و نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده (fMWCNTs) برای بهبود خواص آب‌دوستی غشاهای PES استفاده شده است [۲۰-۲۸] که در بین آن‌ها TiO<sub>2</sub> و fMWCNTs با توجه به خواص آب‌دوستی، پایداری شیمیایی و

بور عنصری است که به‌طور گسترده و در غلظت‌های کم در طبیعت توزیع شده است. به همین دلیل مناطق زیادی از جهان از کمبود این عنصر رنج می‌برند. در عین حال این عنصر در بسیاری از صنایع از قبیل صنایع شیشه، ظروف سرامیک و چینی، محصولات آرایشی، نیمه‌هادی‌ها، فرش و پارچه‌های ضدحریق استفاده شده و در تهیه کود شیمیایی، جوشکاری، محصولات شوینده، سوخت و کاتالیزور به‌کار می‌رود [۱]. بور دارای دو ایزوتوپ پایدار (با جرم‌های ۱۰ و ۱۱) است که به نسبت ۸۰ به ۲۰ مخلوط شده‌اند. با توجه به سطح مقطع بالای جذب نوترون ایزوتوپ بور-۱۰ (۵ بارن)، از آن به‌عنوان ماده‌ای برای جذب نوترون‌های مازاد در رآکتورهای قدرت و در نتیجه کنترل فعالیت آن به‌منظور ممانعت از بحرانی شدن رآکتور استفاده می‌شود [۲]. بنابراین با توجه به استفاده گسترده از این عنصر در صنایع مختلف، احتمال حضور آن در خروجی سیال‌های واحدهای صنعتی و در نتیجه ورود آن به منابع آب، بالا است. وجود بور در مقادیر کم به‌عنوان یک ترکیب اصلی و ریز مغذی برای زندگی گیاهان، انسان و حیوانات ضروری است. در گیاهان، بور جزء ساختاری دیواره سلول‌ها است و نقش مهمی در ثبات ساختاری، حمل و نقل و متابولیسم کربوهیدرات‌ها، رشد و تقسیم سلولی آن‌ها بازی می‌کند [۳]. در انسان و حیوانات، بور در عملکرد سیستم ایمنی تأثیرگذار بوده و فعالیت هورمون‌ها و سوخت و ساز استخوان بدن را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۴]. با این حال غلظت بالای بور در محیط خطرناک است و مشکلات زیست‌محیطی فراوانی ایجاد می‌کند. مقدار بیش از حد بور در آب می‌تواند پلاسمای خون و سیستم غدد درون‌ریز انسان را تحت تأثیر قرار دهد و از رشد گیاهان جلوگیری کند. به همین دلیل، سازمان بهداشت جهانی حد غلظت مجاز بور را در آب آشامیدنی  $0.5 \text{ mg.L}^{-1}$  تعیین کرده و اخیراً کمیته کیفیت آب آشامیدنی مقدار  $2.4 \text{ mg.L}^{-1}$  را برای این حد توصیه کرده است [۵]. بنابراین حذف بور از محلول‌های آبی یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌های زیست‌محیطی و عمومی بشر در عصر حاضر است.

امروزه انتخاب بهترین روش جهت جداسازی بور از پساب‌های خروجی واحدهای صنعتی، به‌ویژه حذف آن از آب مدار اول رآکتورهای تولید انرژی هسته‌ای، به‌منظور حفظ محیط زیست و بازیابی آن برای به‌کارگیری مجدد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تاکنون روش‌های مرسوم مختلفی مانند جذب

## 1. Mixed Matrix Membranes (MMMs)





شکل ۱. طرح‌واره دستگاه نانوفیلتراسیون با جریان عرضی.

میزان درصد پس‌زنی یون بور و شار به ترتیب از معادله ۱ و ۲ محاسبه می‌شود؛

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

$$j_v = \frac{V}{A \times T} \quad (2)$$

که در آن  $R$  درصد پس‌زنی یون بور،  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت یون بور در محلول تراویده و خوراک بر حسب میلی‌گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول تراویده بر حسب لیتر،  $A$  سطح غشا بر حسب متر مربع و  $T$  زمان آزمایش بر حسب ساعت می‌باشد.

۱.۲ تهیه نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده برای خالص‌سازی و عامل‌دار کردن MWCNTs، ابتدا ۱ g از آن‌ها درون ۱۰۰ mL اسید نیتریک غلیظ غوطه‌ور و به مدت ۲ h در دمای  $140^\circ\text{C}$  رفلکس شدند. سپس نانولوله‌ها جداسازی شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا pH محلول زیرین آن به ۶ الی ۶٫۵ برسد. در نهایت نانولوله‌ها به مدت ۲۴ h و دمای  $80^\circ\text{C}$  در آون خشک شدند [۳۱].

#### ۲.۲ سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم

برای تهیه این نانوذرات از پیش ماده تتراکلرید تیتانیم و روش سل ژل استفاده گردید. نخست حجم معینی از این ماده را در ۵۰ mL آب مقطر کاملاً سرد حل کرده و سپس ۱۰۰ mL محلول  $0.3\text{ M}$  از این محلول تهیه شد و با افزایش حجم‌های جزئی از محلول آمونیاک  $2.5\text{ M}$ ، pH محلول بر روی ۷ تنظیم شد؛ این کار باعث تشکیل رسوبات سفیدرنگ دی‌اکسید تیتانیم در محلول می‌گردد. سپس رسوبات حاصل جداسازی شده و با آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت در دمای  $30^\circ\text{C}$  به مدت

مساحت سطح بالا بیش‌تر از سایرین مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این خاصیت جذب آن‌ها بر افزایش میزان پس‌زنی یون‌های و بهبود عملکرد غشا تأثیر به‌سزایی دارد [۲۹-۳۰].

مطالعه مقالات علمی نشان می‌دهد که تاکنون از PES و غشاهای آمیخته حاصل از آن برای حذف بور از محلول‌های آبی استفاده نشده است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر، ابتدا تهیه غشاهای پلیمری مسطح PES و غشاهای آمیخته آن با استفاده از نانومواد نظیر fMWCNTs و  $\text{TiO}_2$  به روش وارونگی فازی می‌باشد. در مرحله بعد قابلیت پس‌زنی یون بور از محلول‌های آبی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی با استفاده از غشای سنتزی PES بررسی شده و در نهایت به ارزیابی عملکرد غشاهای آمیخته در این شرایط و مقایسه عملکرد آن‌ها پرداخته خواهد شد.

#### ۲. مواد شیمیایی و دستگاه‌وری

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر از جمله اسید بوریک با درجه خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک یا فلوکا تهیه شده است. برای تهیه غشا مسطح، PES از شرکت آلمانی BASF SE و MWCNTs از شرکت Chengdu Organic Chemical چینی خریداری شده و مورد استفاده قرار گرفت. قطر خارجی این نانولوله‌ها ۱۰-۲۰ نانومتر، طول متوسط آن‌ها ۳۰۰ میکرومتر و خلوص آن‌ها ۹۵٪ گزارش شده است. محلول اولیه بور ( $1000\text{ mg.L}^{-1}$ ) توسط انحلال مقادیر مشخصی از اسید بوریک در آب مقطر و محلول‌های بعدی از رقیق‌سازی آن تهیه گردید.

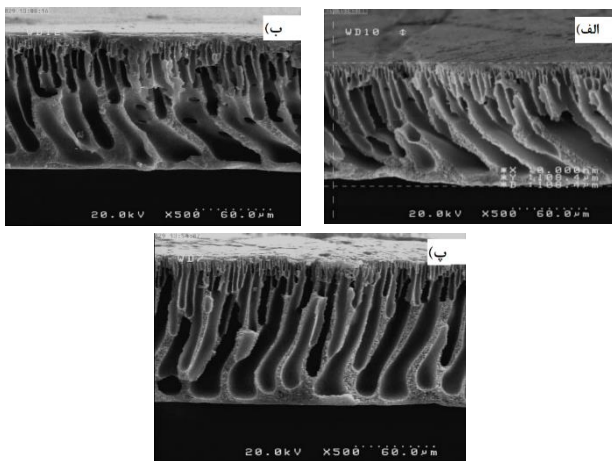
ریخت‌شناسی غشاهای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S-4۱۶۰ کارخانه هیتاچی کشور ژاپن انجام شد. زاویه تماس ایستا با استفاده از دستگاه OCA15EC، Data Physics کشور آلمان اندازه‌گیری شد و تعیین مقدار بور موجود در محلول خوراک و محلول تراویده با استفاده از اندازه‌گیری شدت جذب کمپلکس قرمز رنگ بور با کارمینیک اسید در طول موج ۶۵۰ nm در دستگاه اسپکتروفتومتری مری-فرابنفش مدل Cintra۶ ساخت کشور استرالیا انجام شد.

شکل ۱ طرح‌واره کلی دستگاه نانوفیلتراسیون به کار رفته در این پژوهش را نشان می‌دهد. ماژول غشا از نوع جریان عرضی بوده، دارای سطح مؤثر  $33\text{ cm}^2$  و از نوع مسطح می‌باشد که برای پایش فشار عملیاتی در دو سوی آن از دو فشارسنج از نوع Wika کشور کره بهره گرفته شده است.



۱۰/۵۵ (لیتر بر مترمربع بر ساعت) برای PES به ۱۵/۳۷ و ۱۲/۵۵ به ترتیب برای غشاهای آمیخته‌ی حاوی  $\text{TiO}_2$  و fMWCNTs تأیید می‌کند. هم‌چنین در تصویر ۲-ب و ۲-پ مشاهده می‌شود که با اضافه کردن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و fMWCNTs، اندازه خلل و فرج و طول آن‌ها نسبتاً افزایش می‌یابد که البته در مورد غشای حاوی نانوذرات fMWCNT این امر بیش‌تر مشهود است. از این‌رو می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تغییری در سازوکار پس‌زنی غشاهای آمیخته تهیه شده ایجاد خواهد شد. با این وجود، ساختار انگشتی تمام غشاهای تهیه شده ثابت باقی مانده است. این موضوع در نتایج برخی از مقالات نیز منعکس شده است [۳۴].

یکی از مهم‌ترین عواملی که می‌تواند بر مقدار شار و توانایی عدم گرفتگی غشا تأثیر داشته باشد خواص آبدوستی غشا است. خواص آبدوستی غشا توسط اندازه‌گیری زاویه تماس تشکیل شده مابین سطح غشا و قطره آب موجود در سطح غشا ارزیابی می‌شود. برای کاهش خطاهای آزمایش، این اندازه‌گیری‌ها در سه محل تصادفی برای هر سه نوع غشای تهیه شده انجام شد که نتایج به دست آمده در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع غشاهای تهیه شده الف) PES (۲۰ wt.)، ب) PES (۲۰ wt.) /  $\text{TiO}_2$  (۰.۰۵ wt.)، پ) PES (۲۰ wt.) / fMWCNTs (۰.۰۵ wt.)

جدول ۱. زاویه تماس غشاهای سنتزی

زاویه تماس	نام نمونه
$72.85 \pm 1.04^\circ$	PES (۲۰ wt.)
$63.95 \pm 1.15^\circ$	PES (۲۰ wt.) / $\text{TiO}_2$ (۰.۰۵ wt.)
$50.75 \pm 0.91^\circ$	PES (۲۰ wt.) / $\text{TiO}_2$ (۰.۰۷ wt.)
$70.20 \pm 1.24^\circ$	PES (۲۰ wt.) / fMWCNTs (۰.۰۵ wt.)
$60.65 \pm 0.98^\circ$	PES (۲۰ wt.) / fMWCNTs (۰.۰۷ wt.)

در ۲۴ h در آن خشک می‌شوند ابعاد نانوذرات تهیه شده در حدود ۱۰ نانومتر می‌باشد [۳۲].

### ۳.۲ روش ساخت غشا

برای تهیه غشاهای موردنظر از روش وارونگی فازی، که یک روش بسیار کاربردی در تهیه انواع غشاهای پلیمری محسوب می‌گردد، استفاده شد. ابتدا مقادیر مشخصی از PES به تدریج به حلال N-متیل ۲-پیرولیدون اضافه شده و به مدت ۴ h با سرعت ۸۰۰ rpm توسط هم‌زن مکانیکی هم‌زده شد. سپس به مدت ۲۰ min در حمام التراسونیک قرار داده شد تا حباب‌های هوای تشکیل شده در آن از بین بروند. در مرحله بعد محلول تهیه شده توسط دستگاه فیلم‌کش بر روی شیشه‌ای صاف، شکل‌دهی گردید. پس از آن، شیشه حاوی غشا را درون حمام حاوی ترکیب ضدحلال مناسب (آب مقطر) به مدت یک شبانه‌روز غوطه‌ور کرده که در نتیجه استخراج حلال موجود در فیلم، فاز جامدی که غنی از پلیمر است، بدنه اصلی غشا و فاز مایع که غنی از حلال است، حفره‌های غشا را به وجود می‌آورد. در نهایت غشای مسطح تهیه‌شده جهت خشک‌شدن به مدت ۲۴ ساعت در محیط قرار داده شد.

برای تهیه غشا آمیخته مسطح نیز پس از تهیه محلول حاوی پلیمر PES، مقادیر مشخصی از نانوذرات اضافه شده و سایر مراحل بالا به دنبال آن انجام می‌شود [۳۳].

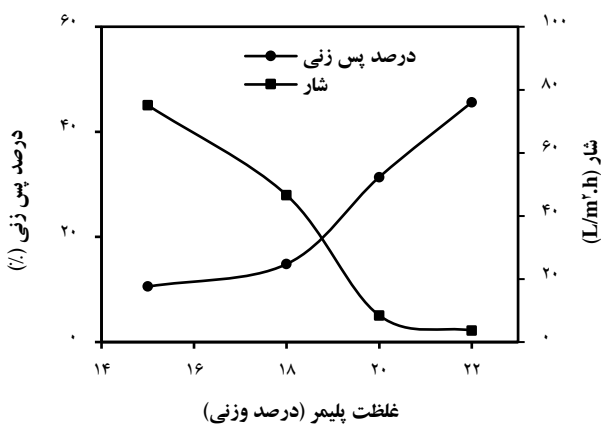
### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳ مشخصه‌یابی

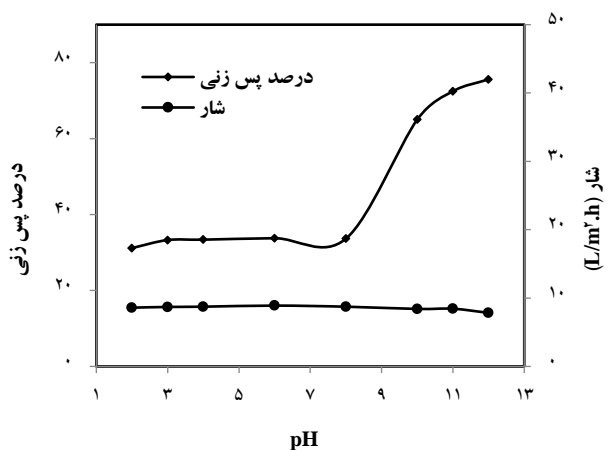
به منظور بررسی ساختار غشاهای تهیه شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل ۲ الف تا پ) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع غشاهای تهیه شده را نشان می‌دهد (الف-PES، ب-PES/ $\text{TiO}_2$ ، پ-PES/fMWCNTs). این تصاویر نشان می‌دهند که غشاهای مسطح تهیه شده، از یک لایه رویی کاملاً متراکم با زیرلایه‌ای متخلخل، که در اصطلاح به آن ساختار انگشتی‌مانند اطلاق می‌گردد، تشکیل شده‌اند. مشاهده این تصاویر هم‌چنین تأییدکننده ساختار نامتقارن این غشاها است، چرا که تخلخل و اندازه حفره‌های آن‌ها با حرکت از سطح فوقانی به سطح زیرین غشا تغییر می‌کند. مقایسه تصاویر غشاهای PES خالص (الف) و آمیخته (ب و پ) نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات ( $\text{TiO}_2$  و fMWCNTs) به ساختار PES، ضخامت لایه رویی در مقایسه با غشا PES نسبتاً کاهش یافته که می‌تواند بر روی افزایش شار عبوری در آزمایش‌های پس‌زنی تأثیرگذار باشد. نتایج حاصله از آزمایش‌ها این افزایش شار را از



می‌باشد. این ترکیب به‌طور عمده به‌صورت دو گونه اسید بوریک  $B(OH)_3$  و مونو بورات  $B(OH)_4^-$  در محلول یافت می‌شود. در pHهای بالای ۹، فرم آنیونی آن و در pHهای پایین‌تر اسید بوریک گونه غالب می‌باشد. البته در مقادیر غلظتی بالای ۰/۰۲۵ M و pH بالاتر، امکان تشکیل آنیون‌های پلی‌هسته‌ای (پلی‌بورات) با ساختارهای حلقوی نیز وجود دارد [۳۶]. بنابراین میزان پس‌زنی آن می‌تواند به‌شدت تحت تأثیر pH محلول قرار گیرد. از این‌رو، در این پروژه اثر pH محلول بر میزان پس‌زنی یون بور و شار تراویده در ناحیه‌ی ۲ تا ۱۲ بررسی شده و نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳. درصد پس‌زنی یون بور و شار تراویده بر حسب غلظت‌های مختلف پلی اتر سولفون (فشار = ۱۲ Bar، دبی =  $3.5 \text{ L.h}^{-1}$ ، pH = ۴، غلظت اسید بوریک = ۲۰ ppm و زمان = ۳۰ min).



شکل ۴. بررسی اثر pH بر میزان درصد پس‌زنی یون بور و شار تراویده (فشار = ۱۲ Bar، دبی =  $3.5 \text{ L.h}^{-1}$ ، غلظت اسید بوریک = ۲۰ ppm، غلظت پلی اتر سولفون = ۲۰ درصد وزنی و زمان = ۳۰ min).

چنان‌که در جدول ۱ نشان داده شده است، با افزایش هر یک از نانوذرات به غشای PES زاویه تماس کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش خاصیت آب‌دوستی غشا در اثر افزایش این مواد می‌باشد. بر طبق این نتایج، غشاهای PES و  $PES/TiO_2$  به‌ترتیب بالاترین و پایین‌ترین زاویه تماس را (۷۲/۸۵، ۵۰/۷۵) دارند. fMWCNTs به‌دلیل حضور گروه‌های عاملی آب‌دوستی مانند کربوکسیلیک اسید، فنل و کتون بر روی آن‌ها می‌توانند در اثر افزایش آن‌ها به PES باعث افزایش خاصیت آب‌دوستی غشای آمیخته شوند. در غشای آمیخته  $PES/TiO_2$  که دارای کم‌ترین زاویه تماس است. این پدیده را می‌توان به‌دلیل آب‌دوستی بیش از حد این نانوذرات و در نتیجه حضور تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیل بر روی آن‌ها نسبت داد [۳۵].

### ۲.۳.۳ آزمون‌های تراوایی

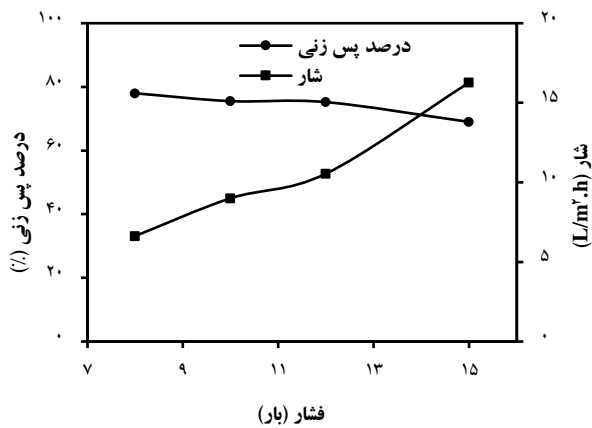
#### ۱.۲.۳ بررسی اثر غلظت پلیمر

برای ارزیابی اثر غلظت پلیمر بر درصد پس‌زنی یون بور و شار تراویده چهار غشا با درصد‌های وزنی ۱۵، ۱۸، ۲۰ و ۲۲ از PES و با استفاده از روش وارونگی فازی تهیه شد و مورد آزمون تراوایی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، درصد پس‌زنی یون بور با افزایش غلظت پلیمر افزایش یافته و در مقابل مقدار شار تراویده کاسته می‌شود. بر اساس نتایج پژوهش‌های انجام شده، در نتیجه استفاده از غلظت‌های بالای پلیمر ضخامت لایه فعال پلیمر (لایه رویی پلیمر) و اندازه خلل و فرج لایه زیرین آن، که وظیفه عمده پس‌زنی یون‌ها را بر عهده دارند، به‌ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد [۳۴، ۳۵] که باعث افزایش پس‌زنی یون بور و کاهش میزان شار عبوری از غشا می‌گردد. توجه به این نکته ضروری است که قدرت پس‌زنی و شار بالا مطلوب‌ترین حالت برای عملکرد یک غشا محسوب می‌شود؛ بنابراین تعادل بین این دو در انتخاب شرایط بهینه همواره مدنظر قرار خواهد گرفت. بنابراین با توجه به نتایج، غشای حاوی ۲۰٪ PES برای ادامه کار انتخاب گردید.

#### ۲.۳.۳ بررسی اثر pH

اسید بوریک با ثابت یونش  $pKa=9.2$  اسید لوئیس ضعیفی بوده و مقدار عددی ثابت تفکیک آن تابع دما و قدرت یونی محلول





شکل ۵. بررسی اثر عامل فشار بر میزان پس زنی یون بور و شار تراویده، (دبی) =  $35 \text{ L.h}^{-1}$ ، غلظت پلی اتر سولفون =  $20$  درصد وزنی، زمان =  $30 \text{ min}$ ، غلظت اسید بوریک =  $20 \text{ ppm}$  و  $\text{pH} = 12$ .

#### ۴.۲.۳ بررسی اثر غلظت بور

تغییرات درصد پس زنی یون بور و شار تراویده در اثر تغییر غلظت بور در شکل ۶ نشان داده شده است. چنان که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اسید بوریک درصد پس زنی یون بور به تدریج افزایش می یابد. از آن جا که در غلظت های بالا امکان تشکیل یون های پلی بورات افزایش می یابد، تجمع این یون ها در خلل و فرج غشا باعث انسداد آن ها شده و مانعی برای عبور یون های بور گشته و در نتیجه درصد پس زنی آن نیز افزایش می یابد. این پدیده بر روی عبور حلال (آب) از میان غشا نیز تأثیرگذار بوده و باعث کاهش عبور حلال می گردد که کاهش مقدار شار در اثر افزایش غلظت اسید بوریک را به همراه خواهد داشت.

#### ۵.۲.۳ بررسی اثر زمان

بررسی نمودار اثر زمان بر میزان غلظت یون های بور در محلول تراویده (شکل ۷) نشان می دهد که با افزایش زمان، مقدار غلظت یون بور در محلول تراویده کاهش می یابد. این افزایش پس زنی می تواند حاکی از افزایش تدریجی تجمع یون ها در منافذ غشا و شروع پدیده گرفتگی غشا باشد که منجر به افزایش پس زنی یون ها در محلول تراویده می شود. هم چنین این تجمع یون ها در لایه مرزی غشا منجر به افزایش فشار اسمزی در این ناحیه از غشا می شود؛ این افزایش فشار اسمزی منجر به کاهش فشار مؤثر یا همان نیرو محرکه عملی فرایند می شود که به نوبه خود منجر به کاهش میزان آب تراویده از میان غشا و در نتیجه کاهش شار می گردد [۴۱]. از سوی دیگر تجمع یون ها در منافذ غشا باعث گرفتگی غشا و کاهش شار تراویده در اثر مرور زمان می شود که در نمودار اثر زمان این امر کاملاً مشهود بوده و تأییدکننده این ادعا می باشد.

چنان که انتظار می رفت، تأثیر pH بر روی درصد زدایش یون بور قابل توجه است؛ به طوری که در pH های بالا این درصد زدایش بسیار معنی دار می باشد. اختلاف در میزان درصد زدایش یون بور در pH های مختلف به تفاوت ساختاری گونه های این دو ماده مربوط می شود. بورات دارای ساختار چهاروجهی است و در مقابل اسید بوریک ساختاری مسطح تریگونال دارد [۳۷] که به واسطه افزایش حجم گونه بورات، میزان عبور آن از خلل و فرج از طریق پدیده نفوذ کاسته شده و در نتیجه میزان پس زنی آن افزایش می یابد. لازم به ذکر است که غلظت مورد بررسی در این پژوهش کم تر از مقدار لازم برای تشکیل یون های پلی بورات بوده و در نتیجه در محلول حضور ندارند. از سوی دیگر افزایش pH باعث تغییر بار سطح غشای PES می شود. این پلیمر حاوی گروه های عاملی سولفون است و با افزایش pH، این گروه های عاملی تفکیک شده و به گروه های باردار منفی تبدیل می شوند؛ این پدیده باعث افزایش بار منفی سطح شده که به افزایش دافعه الکترواستاتیکی بین یون های مونو بورات  $\text{B(OH)}_4^-$  و بار منفی سطح غشا (افزایش پتانسیل دونان) منجر شده و بنابراین درصد پس زنی یون های بور افزایش می یابد [۳۸، ۳۹].

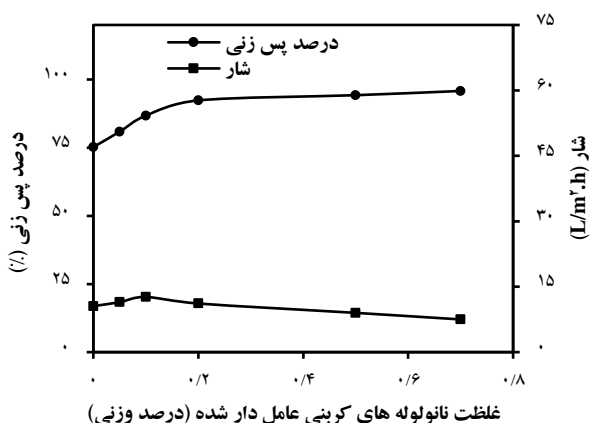
#### ۳.۲.۳ بررسی اثر فشار

یکی از مهم ترین عوامل مؤثر در میزان پس زنی یون ها، شار تراویده و هزینه های عملیاتی در فرایندهای غشایی انتخاب مقدار فشار اعمالی به عنوان نیرو محرکه فرایند است. بنابراین اثر عامل فشار بر میزان پس زنی یون بور از محلول خوراک و شار تراویده بررسی شده و نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داده شده است. چنان که در شکل مشخص است با افزایش فشار، میزان شار تراویده افزایش قابل توجهی می یابد که مطابق پدیده اسمز معکوس افزایش فشار باعث افزایش نیروی محرکه و در نتیجه افزایش عبور آب به عنوان حلال از میان غشا می گردد. در عین حال افزایش فشار تا  $12 \text{ Bar}$  حاکی از کاهش نسبتاً ناچیز میزان پس زنی یون بور توسط غشای PES شده است؛ اما پس از آن میزان درصد پس زنی با شدت بیش تری کاهش می یابد. این امر نشان می دهد که با افزایش فشار، انتقال یون ها به سطح غشا از طریق همرفت افزایش یافته و باعث تشدید تجمع یون ها در سطح غشا می شود [۱۳] که در نهایت با تجمع یون های مخالف در سطح غشا، از بار مؤثر سطح غشا کاسته شده (کاهش اثر پتانسیل دونان) و به واسطه کاهش دافعه الکتریکی بین یون های هم بار با بار غشا، میزان پس زنی کاهش می یابد [۴۰].

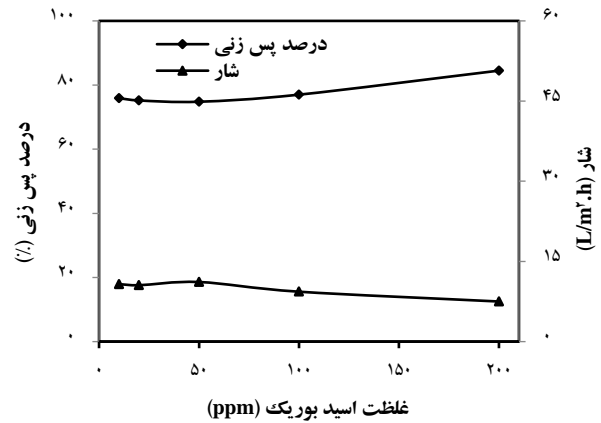


موجود در محلول، بالطبع پتانسیل دونان افزایش یافته و باعث افزایش پس‌زنی یون‌های بورات توسط غشا می‌شود [۴۲].

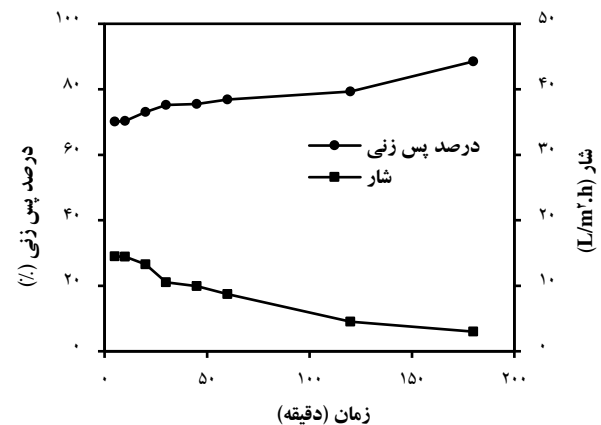
هم‌چنین در این نمودار مشخص است که با افزایش غلظت fMWCNTs در ساختار غشای PES، میزان شار ترآویده ابتدا افزایش یافته و سپس با سرعت نسبتاً کندی کاهش می‌یابد. افزایش شار اولیه را می‌توان به بهبود خواص آب‌دوستی غشای حاوی fMWCNTs و خواص ذاتی این مواد در پلیمر نسبت داد. همان‌طور که در آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس در جدول ۱ مشاهده شد، با اضافه کردن fMWCNTs به غشا میزان آب‌دوستی افزایش می‌یابد. چرا که با اضافه شدن نانولوله‌های کربنی حاوی گروه‌های عاملی و به‌دلیل پیوند هیدروژنی موجود در آن، میل ترکیب غشا آمیخته با آب افزایش می‌یابد و باعث ایجاد سرعت بیش‌تر در تبادل بین حلال و غیرحلال در جریان وارونگی فازی شده و در نتیجه باعث افزایش اندازه خلل و فرج و بالطبع شار ترآویده می‌گردد (شکل ۲). اما از سوی دیگر، افزایش مقدار fMWCNTs بیش از ۰.۱٪ وزنی موجب تأخیر در نفوذ ضدحلال به درون فیلم پلیمری می‌شود که فرصت کافی را برای ازدیاد غلظت زنجیره‌های پلیمری در اثر ته‌نشینی فیلم ایجاد می‌کند. این ازدیاد غلظت با ایجاد چگالی بالا، گرانروی فیلم را به‌میزان قابل‌ملاحظه‌ای افزایش داده و بنابراین مانعی جدی در راستای دفع پلیمرهای موجود در اطراف مسیر نفوذ ضدحلال ایجاد خواهد کرد. از آن‌جا که همین فضاهای خالی، مراکز دفع و دور شدن زنجیره‌های پلیمری هستند و در نهایت حفره‌های سطحی و بدنه غشا را شکل خواهند داد، مهیا نبودن شرایط دفع مناسب آن‌ها از اطراف مسیر نفوذ ضدحلال در داخل فیلم می‌تواند به کاهش در اندازه حفره‌ها و شکل‌گیری غشاهایی با تخلخل کم‌تر منجر شود که در نتیجه شار عبوری از غشا را کاهش و میزان پس‌زنی را افزایش خواهد داد [۲۸].



شکل ۸. بررسی اثر تغییر غلظت fMWCNTs در ساختار PES بر میزان درصد پس‌زنی یون بور و شار ترآویده (فشار = ۱۲ Bar، دبی =  $35 \text{ L.h}^{-1}$ ، غلظت پلی‌اتر سولفون = ۲۰ درصد وزنی، غلظت اسید بوریک = ۲۰ ppm، زمان = ۳۰ min و pH=۱۲).



شکل ۶. بررسی اثر تغییر غلظت بور بر میزان درصد پس‌زنی یون بور و شار ترآویده (فشار = ۱۲ Bar، دبی =  $35 \text{ L.h}^{-1}$ ، غلظت پلی‌اتر سولفون = ۲۰ درصد وزنی، زمان = ۳۰ min و pH=۱۲).



شکل ۷. بررسی اثر تغییر زمان بر میزان درصد پس‌زنی یون بور و شار ترآویده (فشار = ۱۲ Bar، دبی =  $35 \text{ L.h}^{-1}$ ، غلظت پلی‌اتر سولفون = ۲۰ درصد وزنی، غلظت اسید بوریک = ۲۰ ppm و pH=۱۲).

### ۶.۲.۳ بررسی اثر غلظت نانولوله‌های کربنی

شکل ۸ رفتار پس‌زنی یون بور در اثر تغییر مقدار fMWCNTs در ساختار غشای PES و شرایط بهینه حاصل از آزمایش‌های پیشین را نشان می‌دهد. چنان‌که در این نمودار مشخص است، با افزایش غلظت fMWCNTs در ساختار غشای PES، درصد پس‌زنی یون بور افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند ارتباط مستقیمی به سایت‌های جذب معرفی شده نظیر گروه‌های فنلی، کربوکسیلیکی و کربونیلی در اثر فرایند عامل‌دار کردن این نانولوله‌ها داشته باشد. در اثر عامل‌دار کردن این نانولوله‌ها استفاده از عوامل اکسیدکننده‌ای نظیر اسید نیتریک گروه‌های عاملی ذکر شده، در سطح آن‌ها تشکیل شده که در pHهای بالا این گروه‌ها تفکیک شده و سایت‌های باردار منفی را ایجاد می‌کنند [۲۲] که این امر خود باعث افزایش بار منفی سطح غشا می‌گردد. در نتیجه این افزایش بار و ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین سطح باردار منفی غشا و یون‌های بورات



#### ۴. نتیجه گیری

نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که غشاهای مسطح آمیخته‌ی حاوی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده هر دو باعث افزایش خاصیت آب‌دوستی، درصد پس‌زنی یون بور از محلول و شار ترآویده حاصل از آن نسبت به غشای تهیه شده حاوی پلی اتر سولفون خالص می‌شوند که نشان‌دهنده بهبود عملکرد این غشاها می‌باشد. همچنین نتایج نشان دادند که شرایط بهینه به‌منظور بیشینه میزان پس‌زنی یون بورات در آزمون‌های تراوایی عبارتند از فشار عملیاتی ۱۲ Bar، ۲۰٪ وزنی پلی‌اثر سولفون، غلظت اسید بوریک ۲۰ ppm، زمان ۳۰ min، pH برابر ۱۲ و غلظت برابر ۰/۷ درصد از دی‌اکسید تیتانیوم و نانولوله‌های کربنی. ترتیب بالاترین میزان پس‌زنی در غشاهای تهیه شده در زیر نشان داده شده است:

$$\text{fMWCNTs} > \text{TiO}_2 (0.7\% \text{ w}) > \text{PES}$$

و ترتیب بالاترین شار ترآویده در این غشاها عبارتند از:

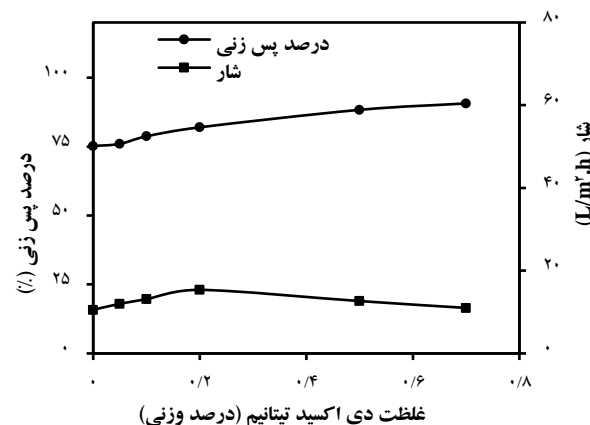
$$\text{TiO}_2 (0.2\% \text{ w}) > \text{fMWCNTs} (0.1\% \text{ w}) > \text{PES}$$

مقایسه عملکرد این غشاها با غشاهای مورد استفاده در مقالات به منظور پس‌زنی یون بور نشان می‌دهد که میزان درصد پس‌زنی این غشاهای سنتز شده نسبت به غشاهای TFC-FO و TFC-ES, AMX-CMX, MK-۴۰ (به ترتیب با درصد پس‌زنی ۷۵، ۸۰، ۳۷ و ۹۴) بالاتر می‌باشد [۴۵-۴۸]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به قابلیت‌های فرایندهای غشایی، به‌ویژه عدم تولید پسماند ثانویه، غشاهای تهیه شده فوق پتانسیل خوبی برای حذف یون بور از پسماندهای آبی به‌خصوص از مدار اول آب رآکتور با استفاده از تکنولوژی غشایی دارند و می‌توانند در صنعت هسته‌ای برای آمایش پسماند آب رآکتور مورد استفاده قرار گیرند.

#### ۷.۲.۳ بررسی اثر غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

شکل ۹ رفتار پس‌زنی یون بور در اثر تغییر مقدار نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در ساختار غشای PES و شرایط بهینه حاصل از آزمون‌های تراوایی با PES را نشان می‌دهد. از این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به غشای PES میزان پس‌زنی یون بور افزایش می‌یابد. افزایش درصد زدایش را می‌توان به خاصیت ناتراوایی نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، که سبب افزایش مسیر پر پیچ و خم عبور یون‌ها و کاهش بیش‌تر نفوذپذیری اجزای بزرگ‌تر می‌شود، نسبت داد [۴۳].

شکل ۲- ب تصویری از سطح مقطع غشای آمیخته  $\text{PES/TiO}_2$  را نشان می‌دهد. جذب سطحی یون‌ها بر روی این ذرات، که ماهیت ذاتی آن‌ها می‌باشد، می‌تواند دلیلی دیگر بر افزایش میزان زدایش یون بور باشد. همچنین شکل ۹ نشان می‌دهد که شار ترآویده از غشا در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد به گونه‌ای که بالاترین مقدار شار در ۰/۲٪ وزنی  $\text{TiO}_2$  مشاهده می‌شود. افزایش شار تا ۰/۲٪ وزنی از این نانوذرات را می‌توان به افزایش آب‌دوستی ناشی از اضافه کردن این مواد به غشا نسبت داد [۳۵] که در آنالیز اندازه‌گیری زاویه تماس نیز اثبات شد. این نانوذرات با جذب آب و سرعت بخشیدن به عبور آن‌ها از میان غشا باعث افزایش تراوش پذیری آب می‌شوند. با این حال غلظت بالای  $\text{TiO}_2$  (بیش‌تر از ۰/۵٪ وزنی) محلولی پلیمری با ویسکوزیته بالا تشکیل می‌دهد که باعث کند شدن وارونگی فازی در تشکیل غشای آمیخته  $\text{PES/TiO}_2$  و کاهش اندازه منافذ غشا خواهد شد [۴۴]. از سوی دیگر غلظت بالای این مواد ناتراوا در ماتریس پلیمری هم‌چون سدی در مقابل عبور حلال و سایر یون‌ها عمل می‌کند [۴۳].



شکل ۹. بررسی اثر تغییر غلظت  $\text{TiO}_2$  در ساختار PES بر میزان درصد پس‌زنی یون بور و شار ترآویده (فشار = ۱۲ Bar، دبی =  $3.5 \text{ L.h}^{-1}$ ، غلظت پلی‌اثر سولفون = ۲۰ درصد وزنی، غلظت اسید بوریک = ۲۰ ppm، زمان = ۳۰ min و pH = ۱۲).



1. L. Melnyk, et al. *Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane process*, *Desalination*, **185**, 145 (2005).
2. X. Liu, J. Wu, J. Wang, *Removal of nuclides and boric acid from simulated radioactive wastewater by forward osmosis*, *Prog. Nucl. Ene.* **114**, 155 (2019).
3. H.E. Goldbach, M.A. Wimmer, *Boron in plants and animal*, *Env. Exp. Bot.* **51**, 181 (2004).
4. J.W. Spears, T.A. Armstrong, *Dietary boron: Evidence for a Role in Immune Function*, 2nd ed, (Springer, Netherlands, 2007).
5. *Guidelines for Drinking-water Quality*, fourth ed., (WHO, Geneva, 2011).
6. S. Wang, Y. Zhou, C. Gao, *Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes*, *J. Mem. Sci.* **554**, 244 (2018).
7. P. Dydo, M. Turek, *Boron transport and removal using ion-exchange membranes: A critical review*, *Desalination* **310**, 2 (2013).
8. Z. Guan, et al. *Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review*, *Desalination* **383**, 29 (2016).
9. M.A. Sari, S. Chellam, *Mechanisms of boron removal from hydraulic fracturing wastewater by aluminum electrocoagulation*, *J. Col. Int. Sci.* **458**, 103 (2015).
10. P. Remy et al., *Removal of boron from wastewater by precipitation of a sparingly soluble salt*, *Env. Prog.* **24**, 105 (2005).
11. P. Dydo, *The mechanism of boric acid transport during an electrodialytic desalination process*, *J. Membr. Sci.* **407**, 202 (2012).
12. A. Fortuny, M.T. Coll, A.M. Sastre, *Use of methyltrioctyl/decylammonium bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction, in chloride media*, *Sep. Purif. Tech.* **97**, 137 (2012).
13. B. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, *Removal of heavy metal ions by nanofiltration*, *Desalination* **315**, 2 (2013).
14. K. Sunil, et al., *Al-Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> a mixed metal oxide based composite membrane: A unique membrane for removal of heavy metals*, *Chem. Eng. J.* **348**, 678 (2018).
15. A. Giwa, M. Ahmed, S.W. Hasan, *Polymeric Materials for Clean Water*, 1nd edition, (Springer, 2019).
16. A. Basile, A. Cassano, N.K. Rastogi, *Advances in membrane technologies for water treatment: materials, processes and applications*, 1nd edition (Elsevier, Amsterdam, 2015).
17. S.M. Hosseini, et al., *Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water*, *J. Tai. Ins. Chem. Eng.* **82**, 169 (2017).
18. G. Wu, S. et al., *Preparation and characterization of PES/TiO<sub>2</sub> composite membranes*, *Appl. Sur. Sci.* **254**, 7080 (2008).
19. Y. Zhao, et al., *Design of thin and tubular MOFs-polymer mixed matrix membranes for highly selective separation of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>*, *Sep Pur Tech.* **220**, 197 (2019).
20. M.S. Jyothi, et al. *Aminated Polysulfone/TiO<sub>2</sub> Composite Membranes for an Effective Removal of Cr (VI)*, *Chem. Eng. J.* **283**, 1494 (2016).
21. V. Genne, S. Kuypers, R. Leysen, *Effect of the addition of ZrO<sub>2</sub> to polysulfone based UF membrane*, *J. Memb. Sci.* **11**, 343 (1996).
22. P.G. Balkanloo, M. Mahmoudian, M.T. Hosseinzadeh, *A comparative study between MMT-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PES, MMT-HBE/PES, and MMT-acid activated/PES mixed matrix membranes*, *Chem. Eng. J.* **396**, 125188 (2020).
23. T.S. Jamil, et al., *Novel anti fouling mixed matrix CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> nanofiltration membranes for heavy metal uptake*, *J. Env. Chem. Eng.* **6**, 3273 (2018).
24. X.F. Sun, et al., *Graphene oxide-silver nanoparticle membrane for biofouling control and water purification*, *Chem. Eng. J.* **281**, 53 (2015).
25. Y. Cai, et al, *Highly active MgO nanoparticles for simultaneous bacterial Inactivation and heavy metal removal from aqueous solution*, *Chem. Eng. J.* **312**, 158 (2017).
26. M.T. Pérez-Prior, et al, *Preparation and characterization of ammonium-functionalized polysulfone/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes*, *J. Mater. Sci.* **50**, 5893 (2015).
27. A.L. Ahmad, M.A. Majid, B.S. Ooi, *Functionalized PSf/SiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation*, *Desalination*, **268**, 266 (2011).
28. V. Vatanpour, et al, *Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/Polyethersulfone nanocomposite*, *J. Mem. Sci.* **375**, 284 (2011).
29. T.H. Bae, T.M. Tak, *Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on fouling mitigation of ultrafiltration membranes for activated sludge filtration*, *J. Mem. Sci.* **249**, 1 (2005).
30. V. Vatanpour, et al, *Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotubes*, *Sep. Pur. Tech.* **90**, 69 (2012).
31. R. Yavari, R. Davarkhah, *Application of modified multiwall carbon nanotubes as a sorbent for zirconium (IV) adsorption from aqueous solution*, *J. Rad. Nucl. Chem.* **298**, 835 (2013).
32. R. Yavari, N. Asadollahi, M. Abbas Mohsen, *Preparation, characterization and evaluation of a hybrid material based on multiwall carbon nanotubes and titanium dioxide for the removal of thorium from aqueous solution*, *Prog. Nucl. Eng.* **100**, 183 (2017).
33. V. Vatanpour, et al, *Fouling reduction and retention increment of polyethersulfone nano filtration membranes embedded by amine-functionalized multiwalled carbon nanotubes*, *J. Mem. Sci.* **466**, 70 (2014).
34. Y. Yang, et al, *The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane*, *J. Mem. Sci.* **288**, 231 (2007).



35. G. Wu, et al, *Preparation and characterization of PES/TiO<sub>2</sub> composite membranes*. *App. Sur. Sci.* **254**, 7080 (2008).
36. N. Kabay, E. Güler, M. Bryjak, *Boron in seawater and methods for its separation — A review*, *Desalination*, **261**, 212 (2010).
37. A. Laura, et al, *Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis*, *Desalination*, **261**, 331 (2010).
38. C.V. Gherasim, P. Mikulášek, *Influence of operating variables on the removal of heavy metal ions from aqueous solutions by nanofiltration*, *Desalination*. **343**, 67 (2014).
39. T. Hoang, G. Stevens, S. Kentish, *The effect of feed pH on the performance of a reverse osmosis membrane*, *Desalination*, **261**, 99 (2010).
40. M. GhasemiTorkabad, A.R. Keshtkar, S.J. Safdari, *Comparison of polyethersulfone and polyamide nanofiltration membranes for uranium removal from aqueous solution*, *Prog. Nucl. Ene.* **94**, 93 (2017).
41. C. Gherasim, J. Cuhorka, P. Mikulasek, *Analysis of lead(II) retention from single salt and binary aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane: experimental results and modelling*, *J. Mem. Sci.* **436**, 132 (2013).
42. K. Mehiguene, et al, *Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: experimental results and modeling*. *Sep. Pur. Tech.* **15**, 181 (1999).
43. A. Sotto, et al, *Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO<sub>2</sub> on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES–TiO<sub>2</sub> membranes*, *J. Coll. Inter. Sci.* **363**, 540 (2011).
44. Y. Yang, et al, *The influence of nano-sized TiO<sub>2</sub> fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane*, *J. Mem. Sci.* **288**, 231 (2007).
45. X. Liua, et al. *Removal of nuclides and boric acid from simulated radioactive wastewater by forward osmosis*, *Prog. Nucl. Ene.* **114**, 155 (2019).
46. L. Melnik, et al. *Boron removal from natural and wastewaters using combined sorption/membrane proces*, *Desalination*. **185**, 147 (2005).
47. W. Fam, et al, *Boron transport through polyamide-based thin film composite forward osmosis membranes*, *Desalination*. **340**, 11 (2014).
48. P. Dydo, M. Turek, *Boron transport and removal using ion-exchange membranes: A critical review*, *Desalination*, **310**, 2 (2013).

**COPYRIGHTS**

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.

**استناد به این مقاله**

رضا خاکپور، رامین یاوری، محمدعلی آرون، هومن علی پور (۱۴۰۰)، بررسی رفتار مقایسه‌ای میزان پس‌زنی یون بور از محلول آبی با استفاده از غشاهای آمیخته سنتزی در فرایند نانوفیلتراسیون، ۹۷، ۱۸-۲۷

DOI: 10.24200/nst.2021.1292

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1292.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1292.html)

