

اختبار فعالية أغشية هجينة محضرة من البولي أميد 6 والزيوليت Y في معالجة المياه

علا عدنان حميض* د . إيمان مصطفى البكري*

الملخص

اختُبرت فعالية أغشية هجينة محضرة من البولي أميد 6 والزيوليت Y في احتجاز أملاح كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنيزيوم وكلوريد الصوديوم وكلوريد الحديد وصبغ أزرق المتيلين من محاليل مائية صناعية، ودرست انتقائية الغشاء لكاتيونات Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ ، ودرُس تأثير الأيون المرافق في فعالية الاحتجاز. عُين معدل تدفق الماء النقي ونسبة احتجاز الملح ومعامل نفاذيته وقورنت مع غشاء البولي أميد النقي PA6. تُظهر النتائج تفوق الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) على الغشاء PA6 في احتجاز الأملاح المدروسة حيث تتباين نسبة الاحتجاز من ملح لآخر تبعاً لحجم الكاتيون وشحنته، فتنناقص حسب الترتيب $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ وتتعلق بالأيون المرافق فتزداد حسب الترتيب $Ca(NO_3)_2 > Ca(CH_3COO)_2 > CaCl_2$. بلغت سعة التبادل الأيوني للغشاء الهجين (PA6/Z-4%) 11.03 mg/g مقاسة بالنسبة لكاتيون الكالسيوم و 4.32

* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية.

اختبار فعالية أغشية هجينة محضرة من البولي أميد 6 والزيوليت ٧... حميض، البكري

mg/g مقاسة بالنسبة لكاتيون المغنزيوم، وهي أعلى من سعة التبادل الأيوني للغشاء PA6 مقاسة بالنسبة لكلا الأيونين.

الكلمات المفتاحية: الأغشية الهجينة، بولي أميد 6، زيوليت y، نفاذية الملح.

Effectiveness Test of Hybrid Membranes Prepared of Polyamide 6 and Zeolite Y in Water Treatment

Oula A. Hommaid*

Dr. Iman M. Al Bakri*

Abstract

The effectiveness of hybrid membrane of polyamide 6 and zeolite Y was examined in the removal of salts of calcium chloride, magnesium chloride, sodium chloride, iron chloride and Methylene Blue Dye from synthetic aqueous solutions, the membrane selectivity of cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} and the effect of accompanying anion on removal efficacy were studied. pure water flow, salt retention ratio and its permeability coefficient were set.

The results show the success of hybrid membrane (PA6/Z-4%) on polyamide membrane in the retention of the studied salts, The ratio of retention from salt to salt varies depending on the size and charge of the cation decreasing in order

$\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+}$ as it relates to the anion facilities are increased in order $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{CaCl}_2$. Ion exchange capacity for hybrid membrane (PA6/4%ZY) 11.03 mg/g measured for calcium cation and 4.32 mg/g for magnesium cation, it is higher than the ion exchange capacity of the PA6 membrane measured for both ion.

Key words: hybrid membrane, polyamide 6, zeolite y, Salt permeability.

* Department Of Chemistry, Faculty Of Science, Damascus University, Syria.

1- المقدمة:

يُعد نقص الموارد المائية العذبة مشكلة حقيقية تعاني منها العديد من المجتمعات المتقدمة. لذا تتجه الدراسات حالياً نحو بحث وتطوير تقنيات جديدة في التحلية لتوفير كميات أكبر من المياه العذبة تغطي الاستهلاك البشري والقطاعات الصناعية المختلفة [1]. تُستخدم تقانة التحلية بالتناضح العكسي RO بشكل واسع في العالم وتقوم على تطبيق ضغط خارجي على منظومة المياه تُجبر فيها جزيئات الماء على العبور من المحلول الأعلى تركيزاً بالأملاح نحو المحلول الأقل تركيزاً [2]. تؤدي الأغشية نصف النفوذة الدور الأكثر أهمية في عمل وحدات RO لإجراء عمليات التحلية وتطرية المياه [3]، كما أنها تستعمل بفعالية لاحتجاز المعادن الثقيلة ذات التراكيز المنخفضة [4,5,6]، وتلقى اهتماماً كبيراً لاستخدامها بفعالية في عمليات الترشيح والفصل العضوي. تُحضر الأغشية من مواد عضوية كالبوليميرات أو لاعضوية كالزيوليت وهناك الأغشية الهجينة التي تشكل مجال بحث واسع للجمع بين خصائص الأغشية البوليميرية العضوية واللاعضوية والتي تُسهم في حل العديد من المشاكل التي تعاني منها الأغشية الأخرى، كالتدفق المنخفض، وانسداد المسامات، وظاهرة التوحد، وغيرها [7]. يُحصّر الغشاء الهجين عبر دمج الجسيمات النانوية في طبقة نشطة من مادة البوليمير أثناء تفاعل البلمرة البيينية، حيث يؤدي ذلك إلى تعزيز أداء الغشاء بشكل كبير بما فيه تدفق المياه واحتجاز الأملاح [1]. من أكثر الأغشية المستخدمة في هذا المجال البولي أميد، البولي بروبيلين، وبولي أكريلو نتريل وغيرها [7]. يتوقف أداء الغشاء على بنية الغشاء، وطبيعة المادة اللاعضوية، وشكل الارتباط بين البوليمير والمادة اللاعضوية، فقد يكون الارتباط بقوى فيزيائية ضعيفة كقوى فاندرالس أو بروابط هيدروجينية وقد يكون الارتباط بروابط

كيميائية قوية كالروابط المشتركة [7]. يمتلك الزيوليت من الصفات والخصائص ما يجعله مفضلاً للاستخدام في وحدات RO. أُدخل الزيوليت للمرة الأولى إلى بنية الغشاء نصف النفوذ من قبل Suzuki عام 1987، وأطلق عليها اسم الأغشية الزيوليتية (Zeolitic Membranes) [8]. حُضر العديد من الأغشية الهجينة مؤخراً كأغشية الزيوليت A والبولي أميد [9]، وأغشية البنتونيت والبولي أميد [10]، وأغشية المونتومورولونيت والبولي أميد 6 [11]، كما أُدخل Dan li بلورات من السيلكات النانوية إلى غشاء البولي أميد 6 [12].

2-هدف البحث:

يهدف البحث إلى تقييم فعالية أغشية هجينة محضرة من البولي أميد 6 والزيوليت y في احتجاز أملاح كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنيزيوم وكلوريد الصوديوم، ودراسة التأثير التفاضلي لكاتيونات الكالسيوم والمغنيزيوم والصوديوم، ودراسة تأثير الأنيون المرافق في فعالية الغشاء، بالإضافة لاختبار فعالية الغشاء في احتجاز كاتيونات المعادن الثقيلة كالحديد والأصبغة كأزرق المتيلين، ودراسة عدد من المعاملات ذات العلاقة كمعدل تدفق الماء ونسبة احتجاز الملح ومعامل نفاذيته، ثم تعيين السعة التبادلية الأيونية للغشاء الهجين واقتراح آلية تشرح عمله.

3- مواد البحث وطرقه:

3-1- المواد المستخدمة والأجهزة:

استعمل في هذا البحث:

- حمض الآزوت (كثافة 1.395 g/ml، نقاوة 65%)، وحمض كلور الماء (كثافة 1.19 g/ml، نقاوة 37%) وهيدروكسيد الصوديوم (النقاوة 98%) وكلوريد الصوديوم ($M_w=58.44$)
- كلوريد الحديد (نقاوة 99%) وكلوريد الأمونيوم (نقاوة 99%) وكلوريد الحديد ($M_w=270.30$)

(g/mol) والملح ثنائي الصوديوم لإيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (نقاوة 99%)،
وجميع ما سبق إنتاج Panreac.

- كلوريد المغنيزيوم ($M_w=203.30$ g/mol، نقاوة 96%) وكلوريد الكالسيوم ($M_w=110.99$ g/mol، نقاوة 96%) وصباغ أزرق الميثيلين ($M_w=355.89$ g/mol)، جميعها من إنتاج Merck.

- كربونات الكالسيوم ($M_w=100.09$ g/mol، نقاوة 98% BDH).

- نترات الكالسيوم ($M_w=236.15$ g/mol، نقاوة 99%) ومينا بي سلفيت الصوديوم (نقاوة 95%) من إنتاج Shamlab.

- خلات الكالسيوم ($M_w=158.0$ g/mol، نقاوة 99%) وثيوسانات البوتاسيوم (نقاوة 98.5%) من إنتاج Riedel- Hannover.

- مشعر الموركسيد ($M_w=289.39$ g/mol) ومشعر الأيروكروم بلاك T ($M_w=461.39$ g/mol) من إنتاج Ar Grade.

- البولي أميد 6 (for column chromatography، كثافته 0.29g/ml، Sigma-Aldrich).

جميع المواد جرى استعمالها مباشرة دون أي معالجة أولية باستثناء كلوريد الكالسيوم جُفف في الفرن عند الدرجة 200 لمدة 3 ساعات.

الأجهزة المستعملة:

- ميزان إلكتروني (نوع Pricesa 240 A، Switzerland).

- مقياس ثخانة إلكتروني (نوع N 610676، Austria).

- مضخة تخلية (نوع Comecta, S.A، Spain).

- قمع بوخنر (مزود بحابس مطاطي للغشاء لمنع تسرب الماء، Germany).

3-2- تحضير الزيوليت Y:

حُضِرَ الزيوليت بالطريقة الهيدرو حرارية تحت الضغط الذاتي للجملة ووُصف بالطرائق (XRD,IR,SEM) وعُينت نسب الأكاسيد فيه عبر التحليل الكمي بالطريقة الرطبة [13].

3-3- تحضير الأغشية الهجينة:

أُستخدِمت طريقة المزج الفيزيائي لتحضير الغشاء الهجين [14]، حيث حُضِرَ مزيج بوليميري متجانس من البولي أميد6 والزيوليت Y بنسب مختلفة (1-6 w%) بإضافة (72-78 w%) من حمض النمل كمذيب مع التحريك بسرعة عالية حتى تمام الذوبان [13].

وُزِعَ المزيج البوليميري على لوح زجاجي ذي أطراف تحقق سماكة معينة للغشاء، وتُرِكَت الأغشية لـ 5 دقائق لتتبخر قليلاً، ثم وُضعت تحت الساحة حتى أصبحت أطراف الغشاء بيضاء، غُمِرت الأغشية في حوض التخثير (مزيج من الماء المقطر وحمض النمل بتركيز 10%)، وتُرِكَ اللوح داخل الحوض حتى انفصال الغشاء عن اللوح. غُسِلت الأغشية بالماء المقطر وحُفِظت في وعاء عاتم يحوي محلول ميثا بي سلفيت الصوديوم (1%) عند درجة حرارة الغرفة لحين استخدامها. وُصفت الأغشية بالطرائق (XRD,IR,SEM)[13].

3-4- تعيين السعة التبادلية الأيونية للزيوليت:

هُزَّ 0.500 g من عينة الزيوليت المحضرة مع 100 ml من محلول الكاتيون المدروس والمقيس (Ca^{2+} , Mg^{2+}) بتركيز (1000 mg/l)، وضع المزيج في أرنينة حجمها 500 ml عند سرعة هز ثابتة (150 هزة / دقيقة) ودرجة حرارة 25°C لمدة 24 ساعة. تُرِكَ المحلول ليرتاح قليلاً، ثم رُشِح الناتج وعُين تركيز الكاتيون المتبقي في المحلول المرشح وحُسبت السعة التبادلية الأيونية للزيوليت بالنسبة للكاتيون المدروس.

3-5- تعيين السعة التبادلية الأيونية للغشاء IEC_{mem}¹ :

عُينت السعة التبادلية الأيونية للغشاء الهجين (PA6/Z-4%) وزنه الجاف (1.1604 g) بغمر الغشاء في 400ml لمحاليل الكاتيونات المدروسة (Ca²⁺, Mg²⁺) تركيزها (1000 mg/l) كلاً على حدة مدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة، عُين التركيز النهائي للكاتيون وحُسبت السعة التبادلية الأيونية للغشاء بالنسبة للكاتيون المدروس. أُعيدت التجربة مع الغشاء (PA6) وزنه الجاف (1.1406 g) بهدف المقارنة.

3-6- تعيين تراكيز الأيونات المدروسة:

المرجع	شروط العمل	معامل الارتباط الخطي R ²	طريقة التعيين	المادة المحللة
[16,15]	مشعر الموركسيدو pH=12		تعقيد بـ EDTA	Ca ²⁺
[16,15]	مشعر الايروكروم بلاك pH=10 و T		تعقيد بـ EDTA	Mg ²⁺
	خطية المنحني العياري وتحقيقه لقانون بير لامبرت	0.988	مطيافية الإصدار الذري	Na ⁺
[17]	تعقيد بالتيسيانات مع إضافة حمض الأزوت لمنع عملية الحلمهة	0.998	المطيافية اللونية عند الطول الموجي $\lambda_{max} = 480nm$	Fe ³⁺
[18]		0.998	المطيافية اللونية عند الطول الموجي $\lambda_{max} = 665nm$	صباغ أزرق المتيلين

¹ يمثل الرمز السعة التبادلية الأيونية للغشاء IEC_{mem}: Ion Exchange Capacity membranes

3-7- اختبارات الأغشية:

اخْتَبِرَت فعالية الأغشية الهجينة في احتجاز أملاح من مياه صناعية، وُدُرِس تأثير نسبة الزيوليت المضاف في أداء الأغشية. أُجريت الاختبارات باستعمال قمع بوخنر ومضخة تخلية، حيث تم قص الأغشية على مساحة القمع وإحاطته بحابس مطاطي لمنع تسرب الماء من الأطراف، ثم وُضِع 200ml من محلول التغذية الملحي بتركيز محدد داخل قمع بوخنر، وطُبِق عليه ضغط التخلية 0.92 bar (الضغط المتاح تطبيقه مخبرياً وفق استطاعة المضخة المستخدمة) مدة 20 دقيقة عند درجة حرارة المخبر. جُمع الماء النافذ من الغشاء وحُسِب معدل تدفق الماء النافذ (المقطر) للغشاء المدروس $J_{(m^3/m^2.s)}$ بتطبيق العلاقة (1)[12]:

$$J_{(L/m^2.s)} = Q/At \quad (1)$$

Q: حجم الماء النافذ من الغشاء (L)، A: المساحة الفعالة للغشاء (0.001568 m^2)، t: زمن عبور الماء من الغشاء (S).

عُيِّن نسبة احتجاز الملح المدروس بتطبيق العلاقة (2) [12]:

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

تمثل R نسبة احتجاز الملح و C_f تركيز المحلول الملحي المغذي للغشاء (mg/l) و C_p تركيز المحلول الملحي النافذ من الغشاء (mg/l).

عُيِّن نسبة الملح المحتجز بتطبيق العلاقة (3) [19]:

$$\overline{X_s} = (1 - C_p / C_f) \quad (3)$$

عُين معامل نفاذية الملح من نسبة احتجاز الملح ومعدل تدفق الماء النقي (المقطر) وفق العلاقة (4) [19]:

$$B_{(m/s)} = \frac{J(1 - \overline{X_s})}{X_s} \quad (4)$$

عُينت انتقائية الغشاء لكاتيون الصوديوم بالنسبة لكاتيون (Ca^{2+}, Mg^{2+}) حيث يتم

التعبير عن الانتقائية بالنسبة المولية $\frac{Na^+}{X^{2+}}$ وفق العلاقة (5):

$$\text{الانتقائية} = \frac{Na^+}{X^{2+}} = \frac{C_f(X^{2+})}{C_p(X^{2+})} / \frac{C_f(Na^+)}{C_p(Na^+)} = \frac{100 - R_{Na^+}}{100 - R_{X^{2+}}} \quad (5)$$

يُمثل $C_f(Na^+)$ و $C_f(X^{2+})$ تركيز الكاتيون المدروس (الكالسيوم أو المغنيزيوم في العمل الحالي) وتركيز أيون الصوديوم على الترتيب في المحاليل الملحية المغذية للغشاء. يُمثل $C_p(Na^+)$ و $C_p(X^{2+})$ تركيز الكاتيون المدروس (الكالسيوم أو المغنيزيوم في العمل الحالي) وتركيز أيون الصوديوم على الترتيب في المحلول الملحي النافذ من الغشاء. حُسبت السعة التبادلية الأيونية للغشاء بالنسبة لكاتيون (Ca^{2+}, Mg^{2+}) من العلاقة [32]

$$IEC_{mem} = (n_x / W_{dry}) \quad (6)$$

يُمثل n_x : تركيز الكاتيون الثنائي (الكالسيوم أو المغنيزيوم) المتبادل مع الغشاء مقدراً بـ

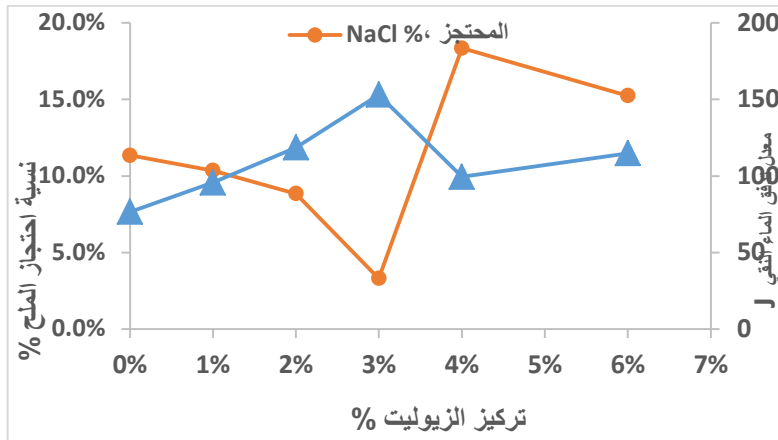
mg و mmol/l

W_{dry} : وزن الغشاء الجاف.

4-النتائج:

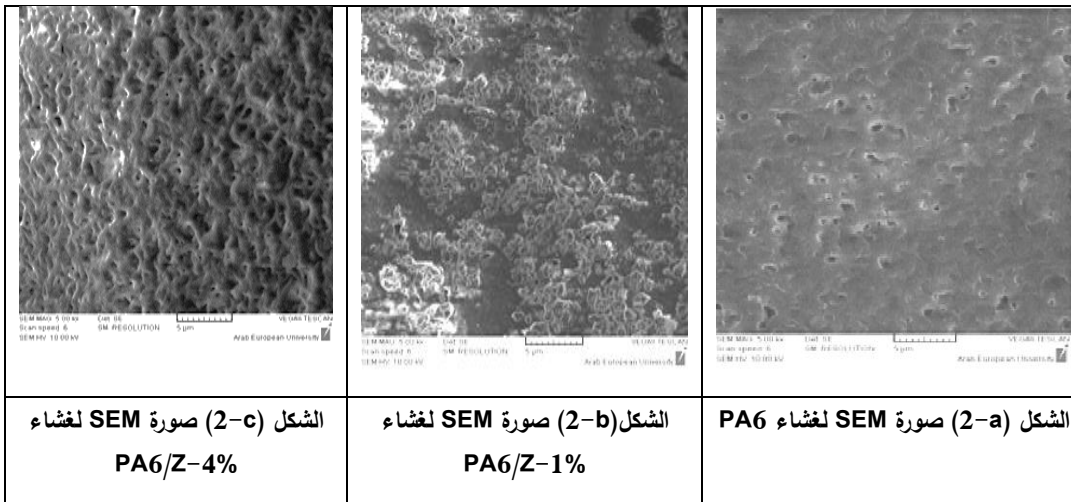
1-4 أثر تحميل الزيوليت في أداء فصل الغشاء:

يُظهر الشكل (1) تغير معدل تدفق الماء النقي J ($L/m^2.h$) وتغير نسبة احتجاز الأغشية لمُح كُلوَريد الصوديوم بتغير تركيز الزيوليت داخل الغشاء، حيث تُبين النتائج أنّ معدل تدفق الماء النقي يزداد أولاً ثمّ ينخفض عند تركيز 4% للزيوليت داخل غشاء البولي أميد ليعاود الازدياد من جديد عند تركيز 6% للزيوليت في الغشاء، بينما أظهرت الأغشية سلوكاً معاكساً في حجز الأملاح، وقد لوحظت هذه النتيجة في العديد من الأبحاث [34,21]. يُمكن تفسير زيادة معدل تدفق الماء النقي بزيادة تركيز الزيوليت في الغشاء الهجين إلى المسامية الداخلية والصفة الهدروفيلية التي يمتلكها الزيوليت والذي يعمل على تزويد الغشاء بقنوات شعرية داخلية تُسهل عبور جزيئات الماء [21,19]، كما أنّ الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) كان الأفضل باحتجاز ملح كُلوَريد الصوديوم لأنّ كمية الزيوليت عند هذا التركيز؛ كما أظهرت الدراسة المورفولوجية SEM (الأشكال (2-a) و(2-b) و(2-c)) [13]؛ كانت كافيةً لتغطية كامل سطح الغشاء الذي أصبح أكثر مسامية وأكثر انتظاماً في توزيع الفجوات، وأنّ الانخفاض في نسبة احتجاز الغشاء (PA6/Z-6%) للأملاح يُعزى إلى المحتوى الزائد من الزيوليت والذي يسدّ بعض المسام الدقيقة ويشكل عيوباً لتوزع الفجوات ويخفض المسامية [13].



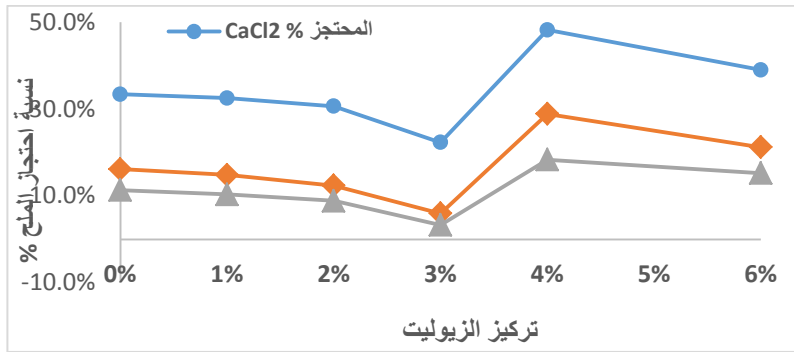
الشكل (1) تأثير تركيز الزيوليت في الغشاء الهجين في معدل تدفق الماء النقي ونسبة احتجاز الملح %

$$C_{f,NaCl} = 2000 \text{ mg/l} , P_{vacuum} = 0.92 \text{ bar} , t_{H_2O} = 18 \pm 2^\circ\text{C} , \tau = 20 \text{ minutes}$$



2-4 فعالية الأغشية الهجينة في احتجاز أملاح كلوريد الكالسيوم، كلوريد المغنيزيوم، كلوريد الصوديوم كلاً على حدة:

تُبين النتائج (الشكل (3)) انخفاض نسبة احتجاز الأملاح بازدياد محتوى الزيوليت داخل الغشاء من 1% حتى 3% وازدياد واضح في احتجاز الغشاء (PA6/Z-4%) للأملاح المدروسة ($R_{NaCl} \approx 18\%$) $R_{MgCl_2 \cdot 6H_2O} \approx 29\%$) $R_{CaCl_2} \approx 49\%$) ثم انخفاضها مجدداً عند تركيز للزيوليت 6%. يعود السبب في ذلك إلى البنية المورفولوجية للأغشية المحضرة (كما أُشير في الفقرة 4-1)، ولشبكة الروابط التي يمكن أن تتشكل داخل الغشاء أثناء تفاعل البلزمة، والتي يؤدي تزايد تشكلها إلى تزايد نسبة احتجاز الأملاح [21,7] وهو ما يحققه الغشاء (PA6/Z-4%)، علماً أنّ التراكيز المنخفضة للزيوليت (أقل من 4%) تؤدي إلى تشكل عيوب في شبكة البوليمر أثناء تفاعل البلزمة ليصبح سطح الغشاء المهجن غير متجانس ويحوي بعض الفجوات الواسعة التي تُمكن الملح من النفوذ، وهذا ما أشارت إليه دراسات مماثلة [22,12,9]. أمّا محتوى الزيوليت المرتفع داخل الغشاء (PA6/Z-6%)، فيسبب تكثف حبيبات الزيوليت على بعضها وانسداد بعض المسام الدقيق للغشاء، مما يؤثر سلباً في بنية الشبكة البلورية للغشاء [22,13] ويخفض من خصائص النفاذية مقارنة مع الغشاء (PA6/Z-4%).



الشكل (2) تغير النسبة الوزنية للملح المحتجز بتغير الملح وتغير نسبة الزيوليت المضاف إلى غشاء البولي

أميد المهجن $C_{\text{salt}}=2000 \text{ mg/l}$, $P_{\text{vacuum}}=0.92 \text{ bar}$, $t_{\text{H}_2\text{O}}=18\pm 2^\circ\text{C}$, $\tau=20 \text{ minutes}$

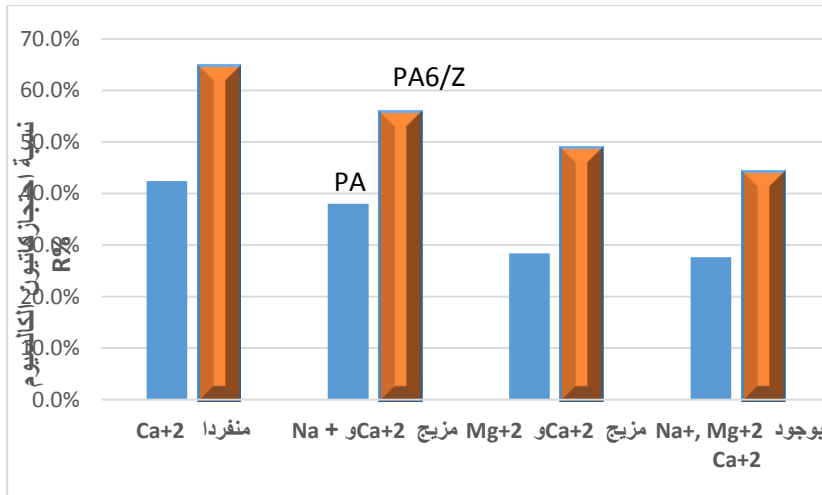
3-4 التأثير التفاضلي للكاتيونات في فعالية الأغشية:

تُعدُّ دراسة التأثير التفاضلي للكاتيونات من النقاط المهمة التي تساعد في شرح أداء الغشاء عند اختبارها في معالجة مياه طبيعية أو الاستعمال الصناعي، فالمياه الطبيعية أو الصناعية عبارة عن مستنقع من الأيونات والتي تتنافس فيما بينها لاجتياز الغشاء أو الاحتجاز عليه.

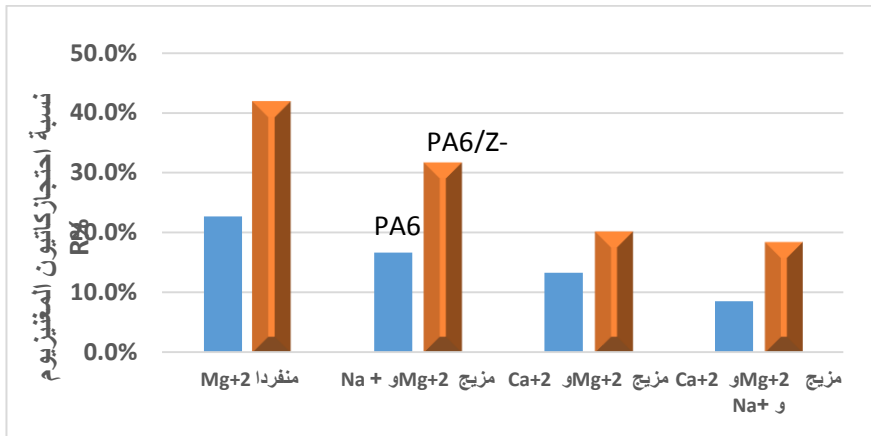
أُجريت الدراسة باختبار فعالية الغشاء (PA6/Z-4%) والغشاء (PA6) على الاحتجاز التنافسي لكاتيونات Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^+ وحساب معامل نفاذية كل كاتيون ($B_{\mu\text{m}}$) عند تركيز معين لهذا الكاتيون بهدف المقارنة، وبحيث تكون جميع الكاتيونات مرتبطة مع الأيون نفسه.

تدرجت الدراسة من دراسة فعالية الغشاء على احتجاز الكاتيون وحده، ثم إعادة الاختبار في حال وجود كاتيونين معاً يتنافسان على الاحتجاز، وأخيراً في حال معالجة الأغشية المدروسة لمحلول مائي صناعي يحوي الكاتيونات الثلاث مجتمعة في المحلول نفسه،

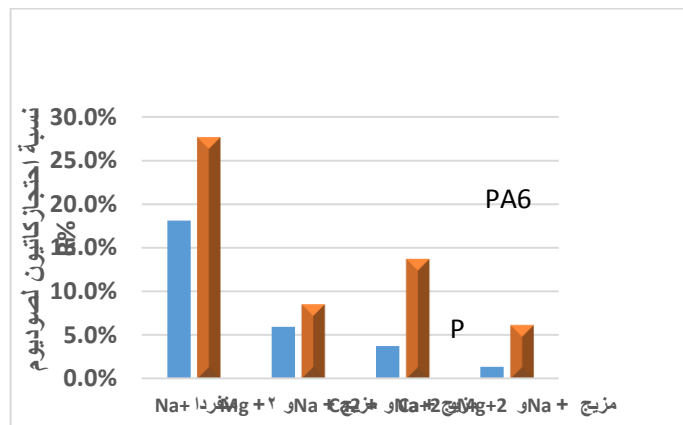
وذلك في الشروط نفسها من الضغط (ضغط تخلية 0.92bar) ودرجة حرارة المحلول ($18\pm 2^{\circ}\text{C}$) وتراكيز الكاتيونات المقيسة 1000mg/l .
 بينت النتائج (الأشكال (4) و(5) و(6)) أن الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) يفوق في حجه للكاتيونات بشكل واضح غشاء (PA6). وأن نسبة احتجاز كاتيون الكالسيوم على الأغشية هو الأعلى يليه كاتيون المغنيزيوم ثم كاتيون الصوديوم، وأن فعالية الأغشية (PA6, PA6/Z-4%) في احتجاز الكاتيونات المدروسة تتناقص في حال وجود الكاتيونات مجتمعةً مثني مثني أو في حال وجودها جميعاً في المحلول نفسه.



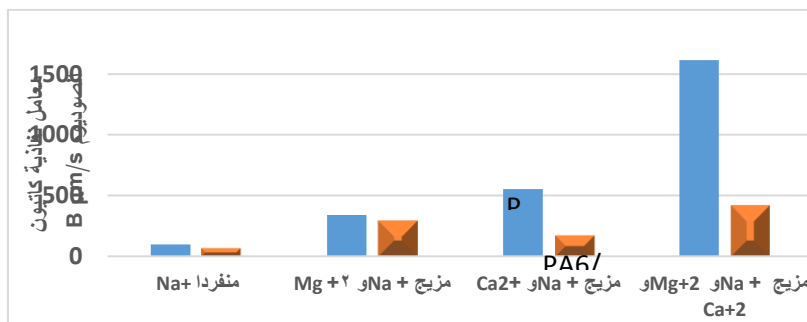
الشكل (4): التأثير التفاضلي لاحتجاز كاتيون الكالسيوم



الشكل (5): التأثير التفاضلي لاحتجاز كاتيون المغنيزيوم



الشكل (6) التأثير التفاضلي لاحتجاز كاتيون الصوديوم



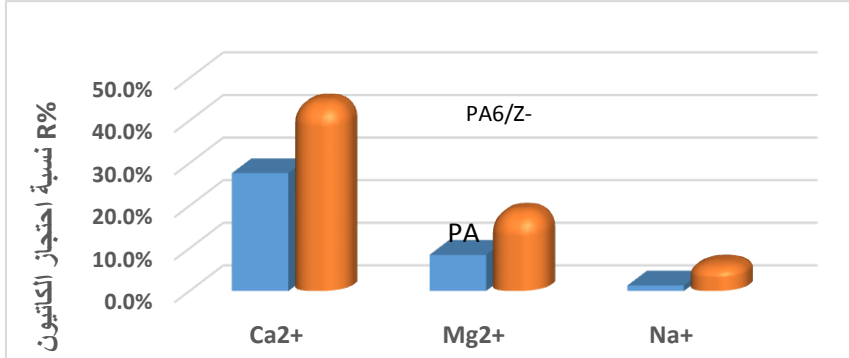
الشكل (7) معامل نفاذية كاتيونات الصوديوم

كما أظهرت النتائج (الجدول (2)) أنّ كاتيون الكالسيوم أقل نفاذية من كاتيون المغنيزيوم وأنّ كاتيون الصوديوم في جميع الأحوال هو الأعلى تغلغلاً من خلال كلا الغشائين المدروسين، وأنّ نفاذية كاتيون الصوديوم تزداد بشكل واضح في حال وجود كاتيونات منافسة للاحتجاز على الأغشية، ومع ذلك فإنّ وجود الزيوليت ضمن الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) قد أدى دوراً في خفض معامل نفاذية الصوديوم بشكل ملموس، وخاصة لحالة المحلول المائي الصناعي الذي يحوي مزيج الكاتيونات المدروسة (الشكل (7)).

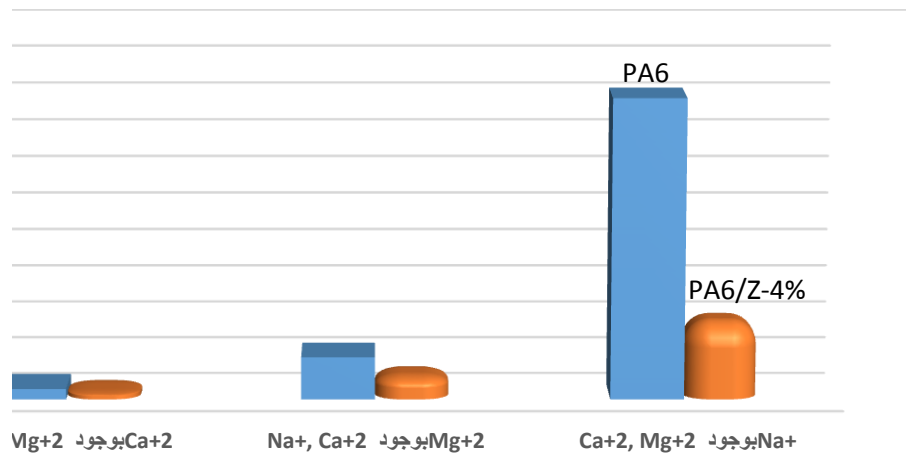
الجدول (2) معاملات نفاذية الكاتيونات من غشائي (PA6) و (PA6/Z-4%)

معاملات نفاذية كاتيونات الصوديوم (B _{μm/s})				معاملات نفاذية كاتيونات المغنيزيوم (B _{μm/s})				معاملات نفاذية كاتيونات الكالسيوم (B _{μm/s})				
Na ⁺ منفرداً	Na ⁺ و Mg ²⁺	Na ⁺ و Ca ²⁺	Na ⁺ و Mg ²⁺ و Ca ²⁺	Mg ²⁺ منفرداً	Mg ²⁺ و Na ⁺	Mg ²⁺ و Ca ²⁺	Mg ²⁺ و Na ⁺ و Ca ²⁺	Ca ²⁺ منفرداً	Ca ²⁺ و Na ⁺	Ca ²⁺ و Mg ²⁺	Ca ²⁺ و Na ⁺ و Mg ²⁺	الكاتيون الغشاء
1614	339	553	96	229	139	107	72	55.6	54	35	29	PA
418	294	173	72	122	109	60	38	35	29	22	15	PA/Z-4%

يبين الشكل (8) فعالية الغشاءين المدروسين في انتقائية احتجاز كاتيونات الصوديوم والكالسيوم والمغنيزيوم مجتمعة في المحلول نفسه وتفوق الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) (الشكل (9)) بشكل واضح في خفض معامل النفاذية للكاتيونات المدروسة حيث لم تتجاوز نسبة احتجاز كاتيون الصوديوم 1.3% على غشاء (PA) ونسبة 6.2% على غشاء (PA6/Z-4%). كما أظهرت النتائج تفوق الغشاء الهجين (PA/Z-4%) في جميع الحالات في احتجازه للكاتيونات المدروسة مقارنة بغشاء (PA).



الشكل (8) فعالية الغشاء في انتقائية احتجاز كاتيونات الصوديوم والكالسيوم والمغنيزيوم مجتمعة في المحلول نفسه



الشكل (9): معامل نفاذية كاتيونات الصوديوم والكالسيوم والمغنيزيوم من الغشاء في حال تواجدها معاً في المحلول نفسه

عُينت انتقائية كاتيون الصوديوم بالنسبة لكلٍ من Mg^{2+} و Ca^{2+} (العلاقة (6)) (الجدول (3))، حيث أظهرت النتائج أنّ انتقائية الغشاء لاحتجاز كاتيونات الصوديوم يزداد بوجود كاتيونات الكالسيوم بشكل أعلى نسبياً من وجود كاتيونات المغنيزيوم.

الجدول (3) انتقائية كاتيون الصوديوم بالنسبة للكاتيون ثنائي الشحنة Na^+/M^{2+}

انتقائية Na^+/Mg^{2+} (محلول يحوي Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})	انتقائية Na^+/Ca^{2+} (محلول من Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})	انتقائية Na^+/Mg^{2+} (محلول من Na^+ , Mg^{2+})	انتقائية Na^+/Ca^{2+} (محلول من Na^+ , Ca^{2+})	الغشاء
1.08	1.36	1.13	1.55	PA6
1.15	1.68	1.34	1.96	PA6/Z-4%

يمكن تفسير ماسبق على أساس شحنة وحجم الكاتيون (الذي يعكسه نصف قطر الأنيون) (الجدول (4)).

الجدول (4) أنصاف أقطار الأيونات المدروسة

نصف قطر الأيون nm		نوع الأيون	نصف قطر الكاتيون nm		نوع الكاتيون
غير المميّه	الميميه		غير المميّه	الميميه	
[23] 0.164	[23] 0.332	Cl ⁻	[23] 0.100	[23] 0.412	Ca ²⁺
[23] 0.179 [25] 0.264	[23] 0.340	NO ₃ ⁻	[23] 0.072	[23] 0.428	Mg ²⁺
[26] 0.162	-	CH ₃ COO ⁻	[23] 0.117	[23] 0.358	Na ⁺

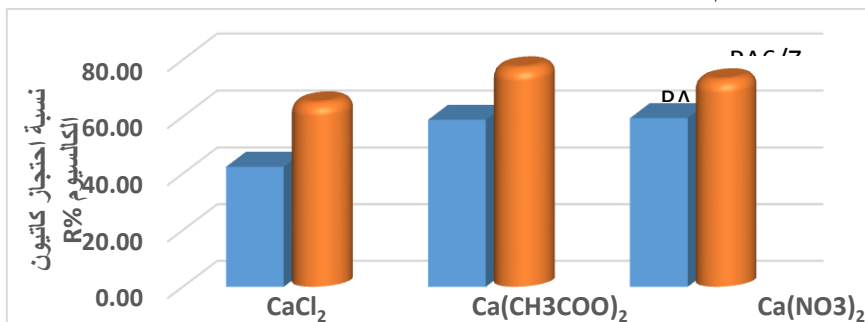
يمكن تفسير نتائج الدراسة أن كلاً من Ca²⁺ و Mg²⁺ يتمتعان بشحنة ثنائية تقابل شحنة أحادية Na⁺، واحتجاز الأيونات متعددة الشحنة أسهل من الأيونات أحادية الشحنة، وذلك بسبب حدوث تأثيرات عزل كهربائية تصدّ الأيونات ذات الشحنة الأكبر بمسافة أبعد عن سطح الغشاء وتمنعها نسبياً من النفاذ عبر مسامات الغشاء [20].

يعود سبب تفوق الغشاءين المدروسين باحتجاز كاتيون الكالسيوم مقارنة بكاتيون المغنيزيوم على الرغم من أنّ لكليهما شحنة ثنائية، إلى أنّ نصف قطر الـ Ca²⁺ المميّه (0.412 nm) أقل منه لـ Mg²⁺ (0.428 nm) (الجدول (4)) ومن ثمّ فلكاتيون الكالسيوم كثافة أعلى من كثافة كاتيون المغنيزيوم.

4-4 دراسة تأثير الأنيون المرافق في احتجاز كاتيون الكالسيوم:

تؤدي كلاً من كثافة الشحنة السطحية وحجم الأيون المميّه وشكل الأيون في الفراغ دوراً مهماً في عملية الاحتجاز وتطرية المياه [20,24]، وعلى اعتبار أنّ معظم الأغشية ذات شحنة سطحية سالبة [24]، الأمر الذي يجعل لشحنة الأنيون تأثيراً في عمل الغشاء. أُجريت الدراسة باختبار فعالية الغشاء (PA6/Z-4%) والغشاء (PA6) في احتجاز كاتيون

الكالسيوم المتواجد بتركيز معين في كل من أملاح كلوريد الكالسيوم و نترات الكالسيوم و خلات الكالسيوم وحساب معامل نفاذيته بهدف المقارنة.

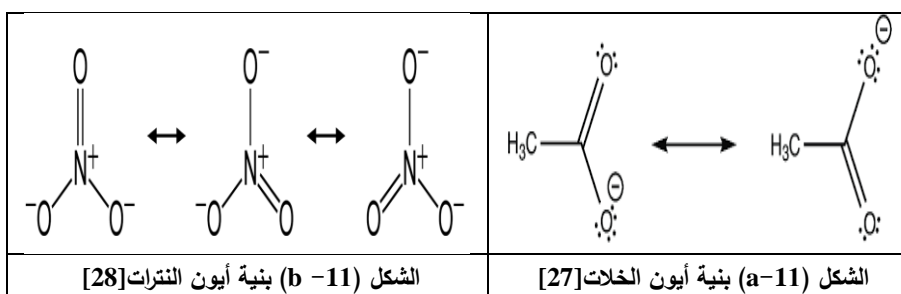


الشكل (10) تأثير الايون المرافق في فعالية الغشاء في احتجاز كاتيون الكالسيوم

بينت النتائج في الشكل (10) اختلاف نسبة احتجاز كاتيون الكالسيوم تبعاً لنوع الأيون المرافق، كما تظهر نتائج الجدول (5) ازدياد نفاذية ملح كلوريد الكالسيوم مقارنةً بكل من نترات الكالسيوم و خلات الكالسيوم، ويعود السبب في ذلك إلى صغر نصف قطر أيون الكلور أمام كل أيونات من النترات و الخلات، (الجدول(4))، بالإضافة للشكل الفراغي للأيون، فأیوني النترات و الخلات يتمتعان ببنية مستوية (الشكل 11) جعلتهما أكثر احتجازاً من أيون الكلور.

يعود سبب تفوق الغشاءين المدروسين باحتجاز كاتيون الكالسيوم في ملح نترات الكالسيوم مقارنة مع ملح خلات الكالسيوم، على الرغم من تماثل الأيونين في الشحنة، إلى كثافة شحنة الأيون، حيث يبلغ نصف القطر الأیوني للنترات 0.179 nm [23] في حين يبلغ نصف القطر الأیوني للخلات 0.162 nm [26] (الجدول(4)) وبذلك فإن للنترات كثافة شحنة أعلى منها للخلات، وهذا ما يؤدي إلى تنافر أكبر مع الغشاء ويرفع نسبة احتجاز الملح.

الجدول (5) نسبة احتجاز كاتيون الكالسيوم ومعامل نفاذيته في كل من أملاح كلوريد الكالسيوم ونترات الكالسيوم وخلات الكالسيوم								
Ca(CH ₃ COO) ₂		الملح المدروس	Ca(NO ₃) ₂		الملح المدروس	CaCl ₂		الملح المدروس
PA6/Z-4%	PA6	نوع الغشاء	PA6/Z-4%	PA6	نوع الغشاء	PA6/Z-4%	PA6	نوع الغشاء
72.81	59.52	نسبة احتجاز Ca ²⁺	77.01	58.91	نسبة احتجاز Ca ²⁺	64.71	42.41	نسبة احتجاز Ca ²⁺
2.96	4.11	معامل نفاذية Ca ²⁺	2.53	4.54	معامل نفاذية Ca ²⁺	4.48	8.58	معامل نفاذية Ca ²⁺



5-4 اختبار فعالية الأغشية في احتجاز Fe³⁺ :

تُعد إزالة المعادن الثقيلة المنحلة بتركيز منخفضة من المياه الطبيعية والمياه العادمة مشكلة حقيقية يتم التعامل معها وحلها بطرائق مختلفة [4]. يمكن أن تكون تطبيقات التناضح العكسي طريقة فعالة لاحتجاز المعادن الثقيلة، وللتحقق من ذلك اختُبرت فعالية

الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) في احتجاز Fe^{3+} بتركيز مختلفة تراوحت من (mg/l 10-120) من عينات مياه صناعية. أُعيدت التجربة مع الغشاء (PA6) بهدف المقارنة.

الجدول (6) فعالية الأغشية في احتجاز كاتيون الحديد						
التركيز الأولي لكاتيون Fe^{3+} (mg/l) C_f						نوع الغشاء
120 mg/l	80 mg/l	50 mg/l	40 mg/l	20 mg/l	10mg/l	
نسبة الاحتجاز	نسبة الاحتجاز	نسبة الاحتجاز	نسبة الاحتجاز	نسبة الاحتجاز	نسبة الاحتجاز	PA6
6.41	37.55	52.42	60.80	70.25	82.4	
36.56	58.08	71.25	76.25	84.50	97.20	PA6/Z-4%

الجدول (7) معاملات نفاذية كاتيون الحديد من غشائي (PA6) و (PA6/Z-4%)						
التركيز الأولي لكاتيون Fe^{3+} (mg/l) C_f						نوع الغشاء
120 mg/l	80 mg/l	50 mg/l	40 mg/l	20 mg/l	10mg/l	
معامل النفاذية	معامل النفاذية	معامل النفاذية	معامل النفاذية	معامل النفاذية	معامل النفاذية	PA6
$B_{um/s}$	$B_{um/s}$	$B_{um/s}$	$B_{um/s}$	$B_{um/s}$	$B_{um/s}$	
92.24	10.50	5.73	4.07	2.67	1.35	PA6/Z-4%
6.02	5.93	2.45	2.56	1.51	0.24	

بينت النتائج في الجدول (6) تفوق الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) في احتجازه لـ Fe^{3+} مقارنة بغشاء (PA6). تصل أعلى نسبة احتجاز للحديد على غشاء (PA6/Z-4%) إلى 97% عند التركيز 10 mg/l وهي أعلى من نسبة احتجاز غشاء PA6 بفارق 15%، ويزداد هذا الفارق ليبلغ 30% عند التركيز (120 mg/l) كما أن معامل النفاذية عند هذا التركيز قد وصل إلى 6.02 لغشاء (PA6/Z-4%)، في حين بلغ 92.24 لغشاء (PA6) (الجدول (7) ويُعزى السبب في ذلك إلى التحسن في فعالية الغشاء بعد إضافة الزيوليت

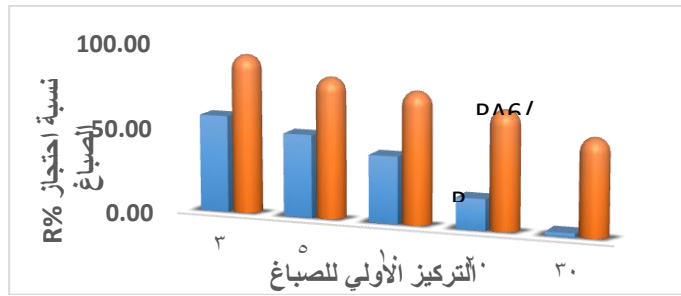
(كما أشير في الدراسة (1-4)). تشير نتائج الجداول (6 و 7) إلى ازدياد نفاذية Fe^{3+} وانخفاض نسبة احتجازه بازدياد التركيز، ويعود السبب في ذلك إلى تأثير القوة المحركة لانتقال الأيون، حيث تتخفص سماكة الطبقة الكهربائية المضاعفة للغشاء بازدياد تركيز الأيون، ومن ثمّ تزداد سهولة تغلغل الأيونات عبر مسامات الغشاء، ويصبح طول مسار الانتشار أمام هذه الأيونات أقصر، وهو ما يسهل نفاذيتها من الغشاء [37,36,35,30].

بينت الدراسة إمكانية استخدام الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) بكفاءة في احتجاز المعادن الثقيلة إلى جوار تقنيات الأغشية المتقدمة التي استخدمت في المجال نفسه مثل RO وNF.

4-6- اختبار فعالية الأغشية في احتجاز صباغ أزرق المتيلين:

تحظى عملية المعالجة بالترشيح لاحتجاز المركبات العضوية ذات التراكيز المنخفضة باهتمام كبير، إذ تُطبق هذه المعالجة بفعالية لاحتجاز المركبات العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض والمبيدات ومعالجة المياه السطحية وإزالة اللون من النفايات السائلة الناتجة عن صناعات الورق والأنسجة [31].

اختُبرت فعالية الغشاء (PA6/Z-4%) في احتجاز صباغ أزرق المتيلين بتراكيز تراوحت من (3-30 mg/l) لعينات لمياه صناعية وأُعِيدت التجربة مع غشاء (PA6) للمقارنة.



الشكل (12) فعالية الأغشية في احتجاز صباغ أزرق المتيلين

يُظهر الشكل (12) تفوق الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) في احتجاز الصباغ مقارنة بغشاء (PA6). تبين نتائج الجدول (8) أن أعلى نسبة احتجاز للغشاء الهجين (PA6/Z-4%) تصل لـ 93% عند التركيز 3 mg/l وهي أعلى من نسبة احتجاز غشاء PA6 بما يزيد عن 30% كما تصل نسبة احتجاز الغشاء الهجين إلى 56% عند تركيز لأزرق المتيلين يصل لـ 30 mg/l وهي أعلى من نسبة احتجاز غشاء PA6 بما يزيد عن 40%، يُعزى السبب في ذلك إلى التحسن في فعالية الغشاء بإضافة الزيوليت، حيث تزداد الشحنة السالبة للغشاء بوجود الزيوليت، وهو ما يساعد في زيادة جذب الصباغ الأساسي لسطح الغشاء [29].

لُوحظ أن الأغشية التي تم الحصول عليها، بعد عملية الترشيح وتطبيق ضغط التخلية، كانت ملونة وهذا يعود إلى قوة انجذاب الأصبغة لسطح الغشاء [31] وامتزازها.

الجدول (8) فعالية الأغشية الهجينة في احتجاز صباغ أزرق المتيلين

التركيز الأولي للصبغ C_f (mg/l)										نوع الغشاء
30 (mg/l)		20 (mg/l)		10 (mg/l)		5 (mg/l)		3 (mg/l)		
معامل	نسبة	معامل	نسبة	معامل	نسبة	معامل	نسبة	معامل	نسبة	PA6
التفاضلية	الاحتجاز	التفاضلية	الاحتجاز	التفاضلية	الاحتجاز	التفاضلية	الاحتجاز	التفاضلية	الاحتجاز	
262.49	2.35	28.05	18.38	9.65	39.55	6.63	48.80	4.79	56.87	
6.33	56.47	3.66	69.16	2.45	77.00	1.76	82.36	0.62	92.93	PA6/Z-4%

تُثبت عملية الترشيح للمحاليل المائية الصناعية الحاوية على صباغ (MB)، عبر الغشاء (PA6/Z-4%) ضمن الظروف التجريبية، فعاليتها في احتجاز الأصبغة وهو ما يجعلها ذات دور واعد للاستخدام مستقبلاً كطريقة متممة إلى جوار مراحل المعالجة المعروفة.

7-4- السعة التبادلية الأيونية للغشاء IEC_{mem}:

تُعبّر السعة التبادلية الأيونية للغشاء عن نتاج التوصيل الأيوني للأغشية [32]. عُيّنَت السعة التبادلية الأيونية للغشاء الهجين (PA6/Z-4%) وأُعيد الإجراء مع الغشاء (PA6) للمقارنة ويظهر الجدول (9) النتائج:

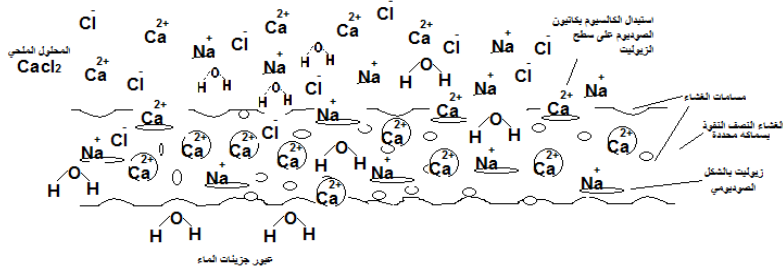
الجدول (9) السعة التبادلية الأيونية للزيوليت والغشاء بالنسبة لكاتيون الكالسيوم والمغنسيوم					
العينة المدروسة	الوزن الجاف للعينة المدروسة (g)	IEC _{mem} (Ca) mmol/g	IEC _{mem} (Ca) mg/g	IEC _{mem} (Mg) mmol/g	IEC _{mem} (Mg) mg/g
غشاء PA6	1.1406	0.05	2.03	0.05	1.21
غشاء PA6/Z-4%	1.1604	0.28	11.03	0.18	4.32
الزيوليت المحضر	0.5	1.40	56	0.68	16.52

تُظهر النتائج أن السعة التبادلية الأيونية للغشاء الهجين أكبر منها لغشاء البولي أميد. ويعود السبب في ذلك إلى أن الزيوليت يقوم بدور مبادل أيوني، وهذا ما أكدته نتائج السعة التبادلية الأيونية العالية للزيوليت المحضر (الجدول 9)). كما أن وجود الزيوليت ضمن الغشاء يزيد الشحنة السطحية السالبة للغشاء ويزيد الصفة الهيدروفيلية له [19,21] ويؤدي إلى زيادة التوصيل الأيوني بالنسبة للغشاء (PA6/Z-4%) مقارنة مع الغشاء PA6 وهو ما أشارت إليه دراسة أخرى مماثلة [32].

8-4- آلية عمل الغشاء الهجين:

يُفيد وضع آلية لعمل الغشاء الهجين بتقديم العديد من الإيضاحات حول الدور المحتمل الذي يمكن أن تؤديه بلورات الزيوليت في أداء الغشاء ودورها المتوقع في الفصل المضاف لدور الغشاء، فمن الضروري فهم آلية انتقال الكتلة في الأغشية الهجينة لتوضيح العلاقة بين بنية الغشاء، وأدائه، والتطور الحاصل في أداء الغشاء الهجين. يُوصف أداء غشاء الفصل على أنه عبور للجزيئات من الغشاء بواسطة آلية انتشار المحلول، ووفقاً لهذه الآلية تُمتز المادة النافذة أولاً على سطح الغشاء، ثم تنتشر عبر الغشاء تحت تأثير التدرج في التركيز ليقوم الغشاء بعدها بلفظ المادة النافذة إلى الجانب الآخر عبر عملية انتزاز [14,7]. يسهم وجود الزيوليت على زيادة الصفة الهيدروفيلية للغشاء مما يساعد على انتشار الماء ومروره عبر الغشاء، والذي يؤثر في سلوك نقل الأيونات عبر الأغشية الهجينة [32]. يمكن وضع آلية لتفهم طبيعة عمل الغشاء الهجين المحضر (الشكل (13)).

ينتشر الماء المحمل بالأيونات المنحلة على سطح الغشاء وتبدأ بعدها عملية تبادل أيوني بين المواقع الفعالة على سطح الغشاء والكاتيونات الموجودة في الوسط (تبادل Ca^{2+} < Na^+ Mg^{2+} [38])، وعند وصول القوى الكهربائية السطحية إلى حد معين يزيد التنافر بين الكاتيونات الموجبة المرتبطة بالسطح والكاتيونات القريبة التي تجرب الاقتراب من سطح الغشاء مما يزيد من دور الغشاء الهجين في احتجاز الأملاح. وهو ما يمكن الغشاء من العمل كمرشح ومنخل جزيئي وفق آلية الانتشار المعروفة.



الشكل (13) رسماً تمثيلاً لآلية عمل الغشاء

5-الاستنتاجات:

اختُبرت فعالية أغشية هجينة محضرة بتركيز مختلف من البولي أميد (PA6) والزيوليت Y المحضر مخبرياً في احتجاز أملاح كلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنيزيوم وكلوريد الصوديوم، وُدس التأثير التفاضلي لكاتيونات الكالسيوم والمغنيزيوم والصوديوم، وُدس تأثير الأنيون المرافق لكاتيون الكالسيوم في فعالية غشاء PA6 والغشاء الهجين (PA6/Z-4%)، واختُبرت فعالية الغشاء الهجين في احتجاز كل من Fe^{3+} وصبغ أزرق المتيلين من محاليل مائية صناعية، وُعِين عدد من المعاملات ذات الصلة كمعدل تدفق الماء النقي ونسبة احتجاز الملح ومعامل نفاذيته، واقترحت آلية تشرح عمل الغشاء الهجين وتُلخص النتائج بما يأتي:

-يؤثر توضع الزيوليت داخل الغشاء في أداء الفصل لديه فيزداد معدل التدفق في جميع الأغشية الهجينة على اختلاف تركيز الزيوليت فيها مقارنة بغشاء PA6.
-يتعلق سلوك احتجاز الأملاح في الأغشية الهجينة بتركيز الزيوليت فيها، ويظهر الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) أعلى نسبة احتجاز بين الأغشية الهجينة جميعها.

- يتفوق الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) على غشاء PA6 في فعالية الفصل واحتجاز الأملاح.
- تؤدي الكاتيونات دوراً تنافسياً في الاحتجاز على الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) عند تواجدها في البيئة المائية نفسها فيزداد احتجاز الغشاء للكاتيونات وفق الترتيب ($R_{Ca} > R_{Mg} > R_{Na}$).
- تتعلق نسبة الاحتجاز بنوع الأيون المرافق فنظهر نترات الكالسيوم أعلى نسبة احتجاز أمام كل من خلات الكالسيوم وكلوريد الكالسيوم.
- أظهر الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) نجاحاً في احتجاز كاتيونات المعان الثقيلة (Fe^{3+}) ودوراً واعداً في فصل المركبات العضوية ممثلة بصباغ أزرق المتيولين.
- يبدي الغشاء الهجين (PA6/Z-4%) سعة تبادل أيونية أعلى من السعة التبادلية لغشاء PA6.
- تقوم حبيبات الزيوليت بدور داعم لعملية الترشيح داخل الغشاء.

6-المراجع:

- [1] Al Mayyahi.A, and Al Asadi.H,2017, Reverse Osmosis Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes for Water Desalination: A Study, International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS) Volume 4, Issue 8, PP 7-13.
- [2] Bates. E, Conroy. B, 2016, Zeolite Nanoparticles In Reverse Osmosis, university Of Pittsburgh Swanson School Of Engineering, V 3,N 4,P 1-4.
- [3] Ma.N, Wei.J, Liao.R, Tang.C,2012, Zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes: Towards enhanced performance for forward osmosis, Journal of Membrane Science 405– 406 ,PP149– 157.
- [4] Bakalár.T, Búgel .M and Gajdošová.L,2009,Heavy metal removal using reverse osmosis, Acta Montanistica Slovaca Ročník ,V.14, No .3, PP 250-253.
- [5] Abu Qdais.H ,Moussa.H, 2004, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, Desalination, No. 164 , PP 105-110.
- [6] Maximous.N.N, Nakhla.G.F and Wan. W. K, 2010, Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption and Membrane Processes: a Comparative Study, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Environmental and Ecological Engineering, V.4, No.4,PP125-130.
- [7] Souza.V.C and Quadri. M. G. N,2013, Organic-Inorganic Hybrid Membranes In Separation Processes: A 10-Year Review, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 30, No. 04, pp. 683 – 700.
- [8] Malekpour.A, Samadi-Maybodi.A and Sadati. M. R,2011, Desalination Of Aqueous Solutions By LTA And MFI Zeolite Membranes Using Pervaporation Method, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 28, No. 04, pp. 669 – 677.
- [9] Lind.M.L, Heon Jeong.B , Subramani .A, Huang .X and Hoek. E. M.V. 2008, Effect of mobile cation on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes, J. Mater. Res., Vol. 24, No. 5,pp1624-1631.

- [10] Ferreira.R.S.B, Pereira.C.H, Filho.E.A, Leite.A.M.D, Araújo.E.M, Lucena Lira.H, 2018, Coagulation Bath in The Production of Membranes of Nanocomposites Polyamide 6/Clay, Mat. Res. Vol.20 .
- [11] Medeiros.K.M, Araújo.E.M, Lucena Lira.H ,Farias Lima.D , Lima.C.A,2017, Hybrid Membranes of Polyamide Applied in Treatment of Waste Water, Mat. Res. Vol.20, No.2.
- [12] Dan Li, Li He, Dong.D, Forsyth.M and Wang.H,2011, Preparation of silicalite– polyamide composite membranes for desalination,Asia-Pac. J. Chem. Eng.
- [13] Hommaid.O.A and Al Bakri.I.M,2019, Preparation of Polyamide-6/zeolite-Y Hybrid Membranes, and the evaluation of their Structural, Physical and Mechanical Properties, Egyptian Journal of chemistry,(online Article).
- [14] Cheng.X, Pana.F, Wang.M, Lia.W , Songa,Y , Liua,G, Yang.H, Gaoa.B, Wua.H, Jiang.Z,2017, Hybrid membranes for pervaporation separations,Journal of Membrane Science,No. 541 ,pp 329–346.
- [15] Clescert.S.L,Greenberg.E,A,Eaton.D.A,1999,Standard methods for the Examination of Water and Wastewater,American Public Health Association, SMWW 1000-3000,C2340,180-185.
- [16] <http://www.mtsu.edu/chemistry/chem2230/pdfs/Exp9A.pdf>.4/7/2018.
- [17] Goswami. D.C and Kalita.H,1988, Rapid Determination of Iron in Water by Modified Thiocyanate Method, DefSci J, Vol38, NO. 2, pp 177-182.
- [18] ناجي، ح، م، 2009، دراسة امتزاز صبغة Methylene Blue من محاليلها المائية باستعمال طين الأتبلغايت بطريقتي الدفعات وعمود، مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة، المجلد الثالث، العدد الثالث، ISSN1991-8941.
- [19] Lind.M.L, Ghosh.A.K, Jawor.A, Huang.X , Hou.W, Yang.Y and Hoek.E.M.V, 2009, Influence of Zeolite Crystal Size on Zeolite-Polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes, Vol 25 , No.17,PP 10139–10145.

- [20] Cheng.W, Liu. C, Tong.T, Epsztein.R, Sun.M, Verduzco.R, Ma.J,Elimelech.M, 2018, Selective removal of divalent cations by polyelectrolyte multilayer nanofiltration membrane: Role of polyelectrolyte charge, ion size, and ionic strength, *Journal of Membrane Science* 559 ,PP 98-106.
- [21] hui Jiang.Z, fa Xiao.C, Wang.X and yu Hu.X,2010, Structure And Performance Of Polyamide-6 Membranes Prepared By Thermally Induced Phase Separation, *Chinese Journal of Polymer Science Vol. 28, No. 5, P 721-729.*
- [22] Dong.H, Xin-ying .Q, Zhang .L, Cheng.L, Chen.H and Gao.C,2011, preparation And Characterization Of Surface-modified Zeolite-polyamide Thin Film Nanocomposite Membranes For Desalination, *Desalination And Water Treatment*,N o.34 ,P 6–12.
- [23] Volkov. A.G, Paula.S, Deamer. D.W,1997,Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics Vol 42* ,PP153-160.
- [24] Anim-Mensah .A, Krantz.W.B, Govind.R,2008,Studies on polymeric nanofiltration-based water softening and the effect of anion properties on the softening process, *European Polymer Journal*,No. 44 ,PP 2244–2252.
- [25] Kodejš .Z and SLÁMA.I,1981, Viscosity of calcium nitrate—calcium iodide hydrous melts,*Chem. Zvesti* ,Vol 35, No(4),PP 507—513.
- [26] <https://WWW.wolframalpha. Com,3-20-2019,11:52 Am>.
- [27] <https://www.researchgate.net/figure/The-two-Lewis-resonance-structures-of-the-acetate-anion-viz-the-conjugated-base-of,fig4,10pm,30/8/2019>.
- [28] <https://chemistry.stackexchange.com/questions/9725/how-is-the-nitrate-ion-NO3- formed, 10pm,30/8/2019>.
- [29] Hwan Mo.J, Hwan Lee.Y, Kim.J, Yun Jeong.J, Jegal. J, 2008, Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse, *Dyes and Pigments*,No. 76 ,pp 429-434.

- [30] Rodríguez-Calvo.A, Silva-Castro.G.A, Osorio.F, González-López .J and Calvo.C, 2014, Novel Membrane Materials for Reverse Osmosis Desalination, Hydrol Current Res,V.5, N.2P 1-7.
- [31] Lopes.C, Petrus.J.C, Riella.G,2005, Color and COD retention by nanofiltration membranes, Desalination ,No.172 ,pp 77-83.
- [32] Li.J, Zhao.Z, Yuan.S, Zhu.J and Van der Bruggen.B,2018,High-Performance Thin-Film-Nanocomposite Cation Exchange Membranes Containing Hydrophobic Zeolitic Imidazole Framework for Monovalent Selectivity, Appl. Sci, 8, 759.
- [33] Daramola.O.M, Aransiola .E.F and Ojumu.T.V, 2012, Potential Applications of Zeolite Membranes in Reaction Coupling Separation Processes, review, Materials, No.5, P 2101-2136.
- [34]Tsung Y. T, Wei-Hsuan L, Yen-Yu L, Yu-Chuan H,Umasankar R, Yue-Tang L, Ming-Jou O,2008, Permeability property of Nylon 6 nanocomposite membranes with various clay minerals, *Desalination*, 233 ,183–190.
- [35] Li .L, Liu. N, McPherson .B, Lee. R, 2008, Influence of counter ions on the reverse osmosis through MFI zeolite membranes: implications for produced water desalination. *Desalination* 228: 217-225.
- [36] Li. D, Wang. H, 2010, Recent developments in reverse osmosis desalination membranes. *Journal of Materials Chemistry* 20: 4551-4566.
- [37] Li .L, Dong. JH, Nenoff. T.M, 2007, Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis. *Separation and Purification Technology* 53: 42-48.
- [38] Letterman.R.D,1999,Water quality and treatment, AHandbook of community water supplies.