



پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (فرآوری و انتقال گاز)

# ساخت غشاء هیبریدی پلیمری - نانوذرات معدنی به کمک اولتراسوند

مؤلف:

رضا عابدینی

استاد راهنما:

دکتر سید محمود موسوی

شهریور ۱۳۸۹



## چکیده

در این پروژه سنتز نانوذرات  $TiO_2$  و استفاده از آنها در ساخت غشاء هیبریدی سلولز استات/ $TiO_2$  مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات  $TiO_2$  به کمک امواج فراصوت سنتز شده و اندازه ذرات از طریق دستگاه "اندازه‌گیری اندازه ذرات"<sup>1</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور بررسی پارامترهای مختلف بر ساخت نانوذرات  $TiO_2$  از طراحی آزمایش به روش تاگوچی بهره گرفته شد. در مرحله بعد، نانوذرات  $TiO_2$  با ترکیب درصدی وزنی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ به پلیمر سلولز استات اضافه شدند. غشاهای ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، روش حرارتی ثقلی (TGA) و تست ظرفیت آب (WC) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل از روش تاگوچی در ساخت نانوذرات نشان داد که پارامتر میزان آب دی یونیزه از بیشترین تاثیر بر روی اندازه نانوذرات  $TiO_2$  برخوردار می‌باشد. نانوذرات  $TiO_2$  با اندازه ۶۲nm در حالتیکه میزان آب دی یونیزه برابر ۱۵۰ ml بود، سنتز شدند و در ساخت غشاهای هیبریدی مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل از ارزیابی غشاهای نشان داد که اضافه کردن نانوذرات  $TiO_2$  به ساختار غشاء پلیمری، افزایش ضخامت و تخلخل بیشتر غشاء را به همراه دارد. همچنین نتایج تست TGA بیانگر بهبود پایداری حرارتی غشاء هیبریدی سلولز استات/ $TiO_2$  در قیاس با غشاء سلولز استات خالص می‌باشد، به طوریکه دمای تخریب مربوط به غشاء هیبریدی سلولز استات حاوی ۲۵ درصد از نانوذرات  $TiO_2$ ، در حدود  $60^{\circ}C$  بیشتر از غشاء سلولز استات خالص بوده است. همچنین تست ظرفیت آب هر یک از غشاهای، نشان‌دهنده افزایش تخلخل غشاء به واسطه افزودن نانوذرات  $TiO_2$  بوده است.

**کلمات کلیدی:** فراصوت، نانوذرات  $TiO_2$ ، سلولز استات، غشاء هیبریدی، خواص ساختاری، پایداری حرارتی، ظرفیت آب

---

<sup>1</sup> Particle size analyzer

پیش‌گفتار .....	۱
فصل اول: فناوری غشاء و فرآیندهای غشایی .....	۳
۱-۱- مقدمه .....	۴
۲-۱- تعریف غشاء .....	۵
۳-۱- تاریخچه .....	۶
۴-۱- نیروی محرکه در فرایندهای غشایی .....	۹
۵-۱- انواع غشاها .....	۱۱
۱-۵-۱- غشاهای متقارن .....	۱۱
۱-۱-۵-۱- غشاهای میکرومتخلخل .....	۱۱
۲-۱-۵-۱- غشاهای چگال (نامتخلخل) .....	۱۲
۳-۱-۵-۱- غشاهای دارای بار الکتریکی .....	۱۳
۲-۵-۱- غشاهای نامتقارن .....	۱۳
۳-۵-۱- غشاهای سرامیکی، فلزی و مایع .....	۱۴
۴-۵-۱- غشاهای مرکب .....	۱۴
۶-۱- فرایندهای غشایی .....	۱۶
۷-۱- غشاهای بنیادی .....	۲۳
۸-۱- انتخاب جنس غشاء .....	۲۴
۹-۱- ماژول‌های غشایی .....	۲۶
۱-۹-۱- ماژول قاب و صفحه‌ای .....	۲۷
۲-۹-۱- ماژول مارپیچی .....	۲۹
۳-۹-۱- ماژول الیاف توخالی .....	۳۱
۴-۹-۱- ماژول لوله‌ای .....	۳۳

۱۰-۱- انتخاب نوع ماژول .....	۳۵
۱۱-۱- آینده غشاء .....	۳۵
۱-۱۱-۱- گزینش پذیری .....	۳۶
۲-۱۱-۱- میزان تولید .....	۳۶
۳-۱۱-۱- قابلیت اطمینان عملیاتی .....	۳۷

## فصل دوم: امواج فراصوت و کاربردها..... ۳۸

۱-۲- مقدمه .....	۳۹
۲-۲- تاریخچه .....	۳۹
۳-۲- امواج فراصوت .....	۴۰
۴-۲- نظریه های پدیده کاویتاسیون .....	۴۱
۱-۴-۲- نظریه نقطه داغ .....	۴۱
۲-۴-۲- نظریه الکتریکی .....	۴۲
۵-۲- مفهوم کاویتاسیون .....	۴۳
۱-۵-۲- کاویتاسیون اکوستیکی .....	۴۳
۱-۱-۵-۲- کاویتاسیون پایدار .....	۴۳
۲-۱-۵-۲- کاویتاسیون ناپایدار .....	۴۴
۶-۲- پارامترهای موثر بر کاویتاسیون .....	۴۴
۱-۶-۲- فرکانس .....	۴۵
۲-۶-۲- شدت امواج فراصوت .....	۴۶
۳-۶-۲- حلال .....	۴۶
۴-۶-۲- اندازه حباب .....	۴۷
۵-۶-۲- دما .....	۴۸
۶-۶-۲- فشار .....	۴۸

- ۴۹ ..... ۷-۶-۲ نحوه اعمال امواج فراصوت
- ۴۹ ..... ۱-۷-۶-۲ سیستم‌های هورن و پروب
- ۵۰ ..... ۱-۱-۷-۶-۲ هورن یا پروب صوتی
- ۵۱ ..... ۲-۱-۷-۶-۲ هورن فنجان‌ی
- ۵۱ ..... ۲-۷-۶-۲ سیستم با فرکانس بالا (۵۰۰Hz و ۹۰۰kHz)
- ۵۲ ..... ۳-۷-۶-۲ حمام فراصوت
- ۵۳ ..... ۷-۲ سیستم‌های شیمیایی تحت تاثیر امواج فراصوت
- ۵۳ ..... ۱-۷-۲ سیستم‌های همگن
- ۵۴ ..... ۱-۱-۷-۲ واکنش درون حباب
- ۵۵ ..... ۲-۱-۷-۲ واکنش در توده مایع
- ۵۵ ..... ۳-۱-۷-۲ واکنش در فصل مشترک توده مایع و حباب
- ۵۵ ..... ۲-۷-۲ سیستم‌های ناهمگن
- ۵۵ ..... ۱-۲-۷-۲ امواج فراصوت در سیستم‌های ناهمگن جامد-مایع
- ۵۸ ..... ۲-۲-۷-۲ ناهمگن مایع-مایع
- ۵۹ ..... ۸-۲ ارزیابی پارامترهای فراصوتی
- ۵۹ ..... ۱-۸-۲ سرعت امواج فراصوت در مایع هیدروکربنی خالص و مخلوط
- ۶۰ ..... ۲-۸-۲ ارزیابی توان آکوستیک
- ۶۱ ..... ۹-۲ سونوشیمی
- ۶۱ ..... ۱۰-۲ تفاوت سونوشیمی با روش‌های متداوال کلاسیکی
- ۶۲ ..... ۱-۱۰-۲ بالا بردن راندمان و کاهش زمان واکنش
- ۶۲ ..... ۲-۱۰-۲ بالا بردن واکنش پذیری واکنشگرها
- ۶۲ ..... ۳-۱۰-۲ تغییر مکانسیم یک واکنش
- ۶۲ ..... ۴-۱۰-۲ انجام واکنش‌های دو فازی توسط امواج در غیاب کاتالیزورهای انتقال فاز
- ۶۳ ..... ۱۱-۲ کاربردهای امواج فراصوت

- ۶۳.....۱-۱۱-۲-۱-امولسیون سازی
- ۶۳.....۲-۱۱-۲-۲-بیوشیمی
- ۶۴.....۳-۱۱-۲-۳-خوردگی
- ۶۴.....۴-۱۱-۲-۴-تجزیه ترکیبات آلی
- ۶۴.....۵-۱۱-۲-۵-سنتز نانو ذرات

### فصل سوم: مروری بر کارهای انجام شده..... ۶۵

- ۶۶.....۱-۳-۱-مقدمه
- ۶۶.....۲-۳-۲-ساخت نانوذرات با استفاده از روش فراصوت
- ۷۱.....۳-۳-۳-ساخت غشاهای هیبریدی پلیمری - نانوذرات معدنی

### فصل چهارم: مواد، تجهیزات و روش‌های آزمایش..... ۷۹

- ۸۰.....۱-۴-۱-مقدمه
- ۸۰.....۲-۴-۲-مواد اولیه و تجهیزات
- ۸۰.....۱-۲-۴-۱-مواد اولیه و تجهیزات لازم برای ساخت نانوذرات  $TiO_2$
- ۸۰.....۱-۲-۴-۱-۱-تترا ایزوپروپیل تیتانت
- ۸۱.....۲-۴-۱-۲-اتانول
- ۸۱.....۲-۴-۱-۳-آب دی یونیزه
- ۸۱.....۲-۴-۱-۴-دستگاه اولتراسوند
- ۸۱.....۲-۴-۲-مواد اولیه و تجهیزات لازم برای ساخت غشای هیبریدی سلولز استات /  $TiO_2$
- ۸۱.....۲-۴-۲-۱-سلولز استات
- ۸۲.....۲-۴-۲-۲-۱-متیل-۲-پرولیدون"
- ۸۲.....۲-۴-۲-۳-نانوذرات  $TiO_2$
- ۸۲.....۲-۴-۲-۴-همزن مغناطیسی

- ۳-۴-۳- روش ساخت ..... ۸۲
- ۳-۴-۱- روش ساخت نانوذرات  $TiO_2$  ..... ۸۲
- ۳-۴-۱-۱- روش تاگوچی ..... ۸۳
- ۳-۴-۱-۲- ساخت نانوذرات  $TiO_2$  بر اساس روش تاگوچی ..... ۸۳
- ۳-۴-۲- ساخت غشاهای سلولز استات خالص و هیبریدی سلولز استات /  $TiO_2$  ..... ۸۴
- ۳-۴-۲-۲- ساخت غشاء سلولز استات خالص ..... ۸۴
- ۳-۴-۲-۳- ساخت غشاهای هیبریدی سلولز استات /  $TiO_2$  ..... ۸۵
- ۴-۴-۴- آنالیز نانوذرات و غشاهای ساخته شده ..... ۸۶
- ۴-۴-۱- تعیین اندازه ذرات  $TiO_2$  ساخته شده ..... ۸۶
- ۴-۴-۲- آنالیز غشاهای ساخته شده ..... ۸۶
- ۴-۴-۱-۲- ارزیابی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۸۶
- ۴-۴-۲-۲- روش حرارتی ثقلی ..... ۸۸
- ۴-۴-۲-۳- تست ظرفیت آب ..... ۸۸

- فصل پنجم: نتایج و بحث ..... ۸۹**
- ۵-۱- مقدمه ..... ۹۰
- ۵-۲- نتایج آنالیز اندازه ذرات ..... ۹۰
- ۵-۲-۱- تحلیل آنالیز واریانس (ANOVA Analysis) ..... ۹۲
- ۵-۲-۲- بر هم کنش بین پارامترها ..... ۹۳
- ۵-۲-۳- تاثیر  $[H_2O]$  و  $[H_2O/TIPT]$  بر اندازه ذرات ..... ۹۶
- ۵-۳- نتایج خواص فیزیکی و ساختاری غشاهای ساخته شده ..... ۹۶
- ۵-۳-۱- نتایج ارزیابی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۹۶
- ۵-۳-۱-۱- تاثیر نانوذرات  $TiO_2$  بر روی مورفولوژی غشاهای ساخته شده ..... ۱۰۰
- ۵-۳-۱-۲- تاثیر دمای حمام انعقاد (CBT) بر روی مورفولوژی غشاهای ساخته شده ..... ۱۰۱



۱۰۲ ..... ۲-۳-۵- نتایج تست حرارتی ثقلی

۱۰۷ ..... ۳-۳-۵- نتایج تست ظرفیت آب

---

۱۰۹ ..... فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱۱۱ ..... ۱-۶- نتیجه‌گیری

۱۱۱ ..... ۲-۶- پیشنهادات

---

۱۱۲ ..... منابع و مراجع

- شکل (۱-۱): طرح شماتیکی از چگونگی عملکرد غشاء ..... ۵
- شکل (۲-۱): طرح ساده‌ای از گزینش‌پذیری غشاء ..... ۱۱
- شکل (۳-۱): شماتیکی از انواع اصلی غشاء ..... ۱۲
- شکل (۴-۱): سطح مقطع یک غشاء نامتقارن ..... ۱۴
- شکل (۵-۱): تصویر برش عرضی یک غشاء مرکب که صحت انجام لایه نشانی در آن مشهود است ..... ۱۵
- شکل (۶-۱): اصول اولیه فرایندهای اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و فیلتراسیون، فرایندهای مرتبط ..... ۱۶
- شکل (۷-۱): شکل شماتیکی از فرایند اسمز معکوس ..... ۱۷
- شکل (۸-۱): طرح شماتیکی از فرایند الکترو دیالیز ..... ۱۹
- شکل (۹-۱): شماتیکی از فرایند تراوش تبخیری ..... ۲۱
- شکل (۱۰-۱): شکل شماتیکی از چگونگی عملکرد مواد حمل‌کننده ..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱): فرایند انتقال تسریع‌یافته به وسیله حمل‌کننده جهت جابجایی گاز توسط هموگلوبین ..... ۲۲
- شکل (۱۲-۱): طرح شماتیکی از یک سیستم غشای الیاف توخالی جهت حذف مواد سمی متابولیکی از جریان خون ..... ۲۳
- شکل (۱۳-۱): ماژول قاب و صفحه‌ای، اجزا و نحوه جریان در آن ..... ۲۸
- شکل (۱۴-۱): ماژول غشایی قاب و صفحه‌ای و نحوه چیدمان آن ..... ۲۹
- شکل (۱۵-۱): اولین طرح ماژول قاب و صفحه‌ای برای جداسازی هلیوم از گاز طبیعی ..... ۲۹
- شکل (۱۶-۱): شماتیکی از ماژول‌های مارپیچی و نحوه جریان در آن ..... ۳۱
- شکل (۱۷-۱): دو نوع پیکربندی در ماژول‌های الیاف توخالی ..... ۳۳
- شکل (۱۸-۱): شماتیکی از ماژول لوله‌ای ..... ۳۴
- شکل (۱-۲): ارتفاعات امواج صوتی در محیط ..... ۴۰
- شکل (۲-۲): نمایی از نقاط داغ ..... ۴۲

- شکل (۳-۲): دما و فشار نقاط داغ ..... ۴۲
- شکل (۴-۲): تغییرات رشد حباب در حفره زایی ..... ۴۴
- شکل (۵-۲): فرآیند تشکیل، رشد و فروپاشی حباب در کائیتاسیون ناپایدار ..... ۴۴
- شکل (۶-۲): نمایی از هورن صوتی ..... ۵۰
- شکل (۷-۲): نمایی از هورن فنجان‌ی ..... ۵۱
- شکل (۸-۲): نمایی از سیستم های تحت امواج بطور مستقیم ..... ۵۲
- شکل (۹-۲): نمایی از سیستم های تحت امواج بطور غیرمستقیم ..... ۵۲
- شکل (۱۰-۲): نمایی از حمام فراصوت ..... ۵۳
- شکل (۱۱-۲): نمایی از حفره زایی صوتی در مایع همگن ..... ۵۴
- شکل (۱۲-۲): نمایی از فروپاشی حفره روی سطح ..... ۵۶
- شکل (۱۳-۲): نمایی از اثرات کائیتاسیون بر پودرهای معلق ..... ۵۷
- شکل (۱۴-۲): نمایی از تغییرات ساختار پودر نیکل قبل و بعد از تابش فراصوت ..... ۵۷
- شکل (۱۵-۲): تصویر جوش خوردن ذرات روی توسط امواج فراصوت توسط دستگاه SEM ..... ۵۸
- شکل (۱۶-۲): اثرات حفره زایی در سیستمهای ناهمگن مایع-مایع ..... ۵۹
- شکل (۱-۳): ذرات ساخته شده به روش هیدرولیز در شرایط هیدروترمال بوسیله تانگ و همکارانش ..... ۶۸
- شکل (۲-۳): نانوذرات ساخته شده از طریق فراصوت [۷۳] ..... ۷۰
- شکل (۳-۳): تاثیر ذرات  $TiO_2$  بر میزان شار آب خالص عبوری از غشاء [۷۶] ..... ۷۲
- شکل (۴-۳): تاثیر ذرات  $TiO_2$  بر روی کارایی غشای  $PA/TiO_2$  در شار عبوری و جریان ناتراوه  $MgSO_4$  [۷۸] ..... ۷۴
- شکل (۵-۳): جریان تراوه غشاء  $PI/TiO_2$  بر حسب زمان با توجه به درصد  $TiO_2$  [۷۹] ..... ۷۵
- شکل (۶-۳): گراف TGA مربوط به  $PI/TiO_2$  با توجه به درصد  $TiO_2$  [۷۹] ..... ۷۵
- شکل (۷-۳): تصویر TEM غشاء  $CA/SiO_2$  ساخته شده [۸۱] ..... ۷۷
- شکل (۱-۴): ساختار شیمیایی TIPT ..... ۸۰
- شکل (۲-۴): نمایی از دستگاه اولتراسوند مورد استفاده در این آزمایش ..... ۸۱

- شکل (۳-۴): ساختار مولکولی سلولز استات ..... ۸۲
- شکل (۴-۴): طریقه ساخت غشاهای مورد نظر به روش جدایش فازی ..... ۸۶
- شکل (۵-۴): دستگاه اندازه‌گیری اندازه ذرات مورد استفاده برای تعیین اندازه ذرات  $TiO_2$  ..... ۸۶
- شکل (۶-۴): میکروسکوپ الکترونی روبشی CamScan MV2300 و اساس کار آن ..... ۸۷
- شکل (۱-۵): نتایج مربوط به آنالیز اندازه ذرات  $TiO_2$  ..... ۹۲
- شکل (۲-۵): برهم کنش بین میزان آب مورد استفاده و نسبت حجمی آب به TIPT ..... ۹۴
- شکل (۳-۵): برهم کنش بین میزان آب مورد استفاده و نسبت حجمی آب به اتانول ..... ۹۴
- شکل (۴-۵): برهم کنش بین میزان آب مورد استفاده و مدت زمان سونیکاسیون ..... ۹۴
- شکل (۵-۵): برهم کنش نسبت حجمی آب به TIPT و نسبت حجمی آب به اتانول ..... ۹۵
- شکل (۶-۵): برهم کنش نسبت حجمی آب به TIPT و مدت زمان سونیکاسیون ..... ۹۵
- شکل (۷-۵): برهم کنش نسبت حجمی آب به اتانول و مدت زمان سونیکاسیون ..... ۹۵
- شکل (۸-۵): عکس‌های SEM غشاهای سلولز استات خالص و هیبریدی سلولز استات با ۵ و ۱۰ درصد از نانوذرات  $TiO_2$  ..... ۹۸
- شکل (۹-۵): عکس‌های SEM غشاهای هیبریدی سلولز استات با ۱۵، ۲۰ و ۲۵ درصد از نانوذرات  $TiO_2$  ..... ۹۹
- شکل (۱۰-۵): تاثیر نانوذرات  $TiO_2$  بر ساختار غشاهای M15 و M18 ..... ۱۰۱
- شکل (۱۱-۵): تاثیر دمای حمام انعقاد بر ساختار غشاهای M4، M5 و M6 ..... ۱۰۱
- شکل (۱۲-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به غشاهای M1 تا M6 ..... ۱۰۳
- شکل (۱۳-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به سلولز استات خالص (غشاهای M1 تا M3) ..... ۱۰۴
- شکل (۱۴-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به سلولز استات  $5\%TiO_2$  (غشاهای M4 تا M6) ..... ۱۰۴
- شکل (۱۵-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به سلولز استات  $10\%TiO_2$  (غشاهای M7 تا M9) ... ۱۰۵
- شکل (۱۶-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به سلولز استات  $15\%TiO_2$  (غشاهای M10 تا M12) ..... ۱۰۵
- شکل (۱۷-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به سلولز استات  $20\%TiO_2$  (غشاهای M13 تا M15) ..... ۱۰۶
- شکل (۱۸-۵): نتایج تست حرارتی ثقلی مربوط به سلولز استات  $25\%TiO_2$  (غشاهای M16 تا M18) ..... ۱۰۶

شکل (۵-۱۹): تشکیل فضای خالی در سطح مشترک پلیمر و ذرات  $\text{TiO}_2$  ..... ۱۰۸

شکل (۵-۲۰): درصد ظرفیت آب غشاهای ساخته شده بر حسب دمای حمام انعقاد ..... ۱۰۸

جدول (۱-۱): نیروی محرکه ، محلول عبوری از غشاء و محلول دفع شده از غشاء چند فرایند جداسازی	۲۴
جدول (۲-۱): انواع فرآیندهای غشایی برای چند محصول	۲۵
جدول (۱-۲): مقادیر مربوط به رابطه (۲-۴)	۶۰
جدول (۱-۳): تاثیر نوع و فرکانس امواج فراصوت بر اندازه نانوذرات [۷۱]	۶۹
جدول (۲-۳): تاثیر نوع و زمان فراصوت بر اندازه نانوذرات [۷۴]	۷۱
جدول (۳-۳): تاثیر ذرات $TiO_2$ بر مقاومت مکانیکی غشاهای ساخته شده [۷۶]	۷۳
جدول (۴-۳): نتایج تاثیر نانوذرات $TiO_2$ بر روی خواص غشاء $PVDF/TiO_2$ [۷۷]	۷۳
جدول (۵-۳): تاثیر نانوذرات سیلیکا بر روی عملکرد غشاهای هیبریدی ساخته شده [۸۰]	۷۶
جدول (۶-۳): تاثیر نانوذرات سیلیکا بر روی مقاومت مکانیکی غشاء $CA/SiO_2$ ساخته شده [۸۰]	۷۶
جدول (۱-۴): پارامترها و سطوح مورد نظر با توجه به روش تاگوچی ( $L_9$ )	۸۳
جدول (۲-۴): نمونه های غشاهای خالص و هیبریدی ساخته شده	۸۵
جدول (۱-۵): نتایج حاصل از انجام آزمایش ها به روش تاگوچی	۹۰
جدول (۲-۵): جدول آنالیز واریانس مربوط به نمونه های مختلف	۹۲
جدول (۳-۵): جدول آنالیز واریانس مربوط به نمونه های مختلف با در نظر گرفتن پارامترهای اول و دوم	۹۳
جدول (۴-۵): شرایط غشاهای ساخته شده به همراه کدهای مربوطه	۹۷
جدول (۵-۵): نتایج حاصل از انجام تست ظرفیت آب	۱۰۷

## پیش‌گفتار:

کاربرد تکنولوژی جداسازی غشایی نسبت به فرآیندهای معمولی و کلاسیک جداسازی، دارای برتری‌های فراوانی می‌باشد که از جمله آنها می‌توان به مصرف انرژی کمتر، کم‌هزینه بودن در قسمت سرمایه‌گذاری اولیه، توانایی جداسازی مواد حساس به دما در صنایع غذایی و دارویی، زیاد بودن نرخ انتقال جرم و . . . اشاره نمود. علاوه بر این، انجام برخی از جداسازی‌هایی که توسط این فرآیندها صورت می‌گیرند توسط سایر روش‌های جداسازی امکان‌پذیر نیستند.

مهمترین مسئله در فرآیندهای غشایی ساخت و کیفیت غشاء مورد نظر می‌باشد که با توجه به نوع فرایند می‌توان از انواع غشاهای پلیمری، سرامیکی، فلزی و یا هیبریدی استفاده نمود.

نانوذرات معدنی متخلخل دسته مهمی از مواد متخلخل را شامل می‌شوند که به کمک روش‌های مختلف می‌توان سطح مقطع آنها را افزایش داده و تخلخل‌هایی منظم با هندسه خاص و یکسان و با ابعاد مشخص برای کاربردهای مورد نیاز مانند: جداسازی غشایی، انتخاب مولکولی با دقت بالا در فرآیندهای کاتالیزوری و دیگر کاربردهای مربوط به سطح، تهیه کرد. امروزه استفاده از نانوذرات معدنی متخلخل در ساخت انواع غشاهای هیبریدی پلیمری - نانو ذرات معدنی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد که با پراکنده کردن منظم آنها در ساختار ماتریسی غشاء، کیفیت و کارایی آن را افزایش می‌دهد. این نانوذرات باعث کاهش انواع مقاومت‌های غشایی مانند مقاومت حاصل از تشکیل کیک و مقاومت کلی فیلتراسیون می‌گردند و به این ترتیب موجب افزایش بازبایی شار عبوری از غشاء می‌شوند، همچنین باعث بهبود پایداری شیمیایی و حرارتی غشاء می‌گردند که عملکرد آنها در شرایط مختلف بهبود می‌بخشند. مسئله مهم در این بخش استفاده از روشی مناسب برای تولید این نانوذرات و پراکنده کردن آنها در ساختار ماتریسی غشاء می‌باشد.

روش فراصوت در تولید انواع نانوذرات معدنی متخلخل، نانو پودرها، نانو سل ژل‌ها و نانو امولسیون‌ها قابل استفاده است و زمان سنتز را تا چند برابر کاهش می‌دهد و موادی با ساختار پایدار و سطح مقطع

افزایش یافته ایجاد می‌کند. مواد تولید شده به روش فراصوت را می‌توان با غلظت‌های مختلف و با روش - های گوناگون در ساختار پلیمری مورد نظر پراکنده کرد و یک غشاء هیبریدی پلیمری - نانوذرات معدنی با کارایی بالا تولید نمود، که ساخت این نوع غشاء هدف این پروژه می‌باشد.

در این پروژه در ابتدا نانوذرات  $TiO_2$  به کمک فراصوت سنتز شده‌اند. سپس نانوذرات مورد نظر به محلول پلیمری سلولز استات اضافه شده تا غشاء هیبریدی  $CA/TiO_2$  ساخته شود. در نهایت خواص ساختاری و پایداری حرارتی غشاهای ساخته شده از روش‌های گوناگون مورد ارزیابی قرار می‌گیرند.



فصل اول

# فناوری غشاء و فرآیندهای غشایی

در سال‌های اخیر غشاها و تکنیک‌های جداسازی غشایی از مقیاس آزمایشگاهی به فرایندهای صنعتی رشد و گسترش پیدا کرده‌اند. امروزه غشاها برای تولید آب آشامیدنی از آب دریا با استفاده از پدیده اسمز معکوس، پاکسازی و بازیافت مواد با ارزش از سیال خروجی از کارخانجات صنعتی به وسیله الکترودیالیز و نانوفیلتراسیون، تصفیه پساب‌های صنعتی با استفاده از فرایندهای فیلتراسیون (میکرو، اولترا و نانوفیلتراسیون) و فرایند بیوراكتورهای غشایی<sup>۲</sup>، تفکیک محلول‌های ماکرومولکول در صنایع دارویی و غذایی به وسیله اولترافیلتراسیون، حذف اوره و دیگر مواد سمی از سیستم خون با کمک دیالیز، جداسازی گازها به منظور تولید نیتروژن، شیرین‌سازی گاز طبیعی، بازیافت گازهای ارزشمند در فرایندهای پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

مهمترین مشخصه غشاها توانایی آنها در کنترل نرخ تراوش عناصر و ترکیبات مختلف شیمیایی می‌باشد. در سیستم‌های دارو رسانی کنترل شده، هدف تعدیل نرخ تراوش دارو از منبع آن به عضو مورد نظر می‌باشد. در بسیاری از موارد، فرایندهای غشایی سریع‌تر و مؤثرتر از تکنیک‌های جداسازی معمولی می‌باشند. با وجود غشاها، جداسازی معمولاً در دمای محیط انجام می‌شود، بنابراین جداسازی محلول‌های حساس به دما بدون هیچ تغییر شیمیایی انجام می‌پذیرد. اهمیت این موضوع در صنایع دارویی و بیوفناوری که محصولات حساس به دما هستند، مشخص می‌شود [۱].

مهمترین عنصر تشکیل‌دهنده یک سیستم غشایی، غشاء می‌باشد. برای دستیابی به اهمیت غشاها و فرایندهای موبوط به آن، بحثی کوتاه از تاریخچه و خصوصیات اساسی، انواع و نیروهای محرکه غشاها در ادامه آورده شده است.

---

<sup>2</sup> MBR

## ۲-۱- تعریف غشاء

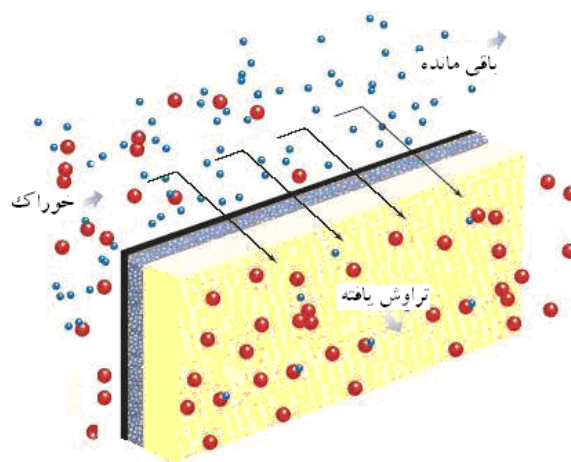
ارائه یک تعریف جامع و کامل از غشاء که تمام جوانب در آن رعایت شده باشد بسیار مشکل است. به طور کلی یک غشاء مانعی است که دو فاز را جدا نموده و انتقال انواع اجزای شیمیایی را به نحو خاصی کنترل می‌نماید. در واقع غشاء مانع جداکننده‌ای است که نرخ تراوش اجزای شیمیایی مجاور خود را تعدیل می‌کند [۱].

در یک فرایند غشایی عموماً دو فاز وجود دارد که به وسیله فاز سوم (غشاء) به طور فیزیکی از یکدیگر جدا شده‌اند. فازها از مخلوطی از اجزا تشکیل شده‌اند که یکی از اجزای موجود در مخلوط بیش از سایرین انتقال می‌یابد. به عبارت دیگر غشاء نسبت به یکی از اجزا انتخابگر و گزینش‌پذیر است. در این صورت انتقال آن جز از یک فاز به فاز دیگر توسط غشاء انجام خواهد شد. به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن و جزء دیگری تهی از آن می‌گردد. این عملکرد را می‌توان در شکل (۱-۱) مشاهده نمود. بدین ترتیب جریان خوراک پس از تماس با غشاء به دو جریان مجزا تقسیم می‌شود.

(۱) جریان تراوش یافته: جریانی است که از میان غشاء عبور می‌کند.

(۲) جریان دفع شده یا باقی مانده: جریانی است که از غشاء عبور نکرده و از آن دفع می‌شود.

یک غشاء می‌تواند همگن یا ناهمگن، متقارن یا نامتقارن (از نظر ساختار)، جامد یا مایع، خنثی و یا حامل بارهای منفی، مثبت و یا دو قطبی باشد.



شکل (۱-۱): طرح شماتیکی از چگونگی عملکرد غشاء

اولین مطالعات سیستماتیک پدیده‌های غشایی را می‌توان در تحقیقات دانشمندان قرن هجدهم پیدا کرد. برای مثال آبه نولت<sup>۳</sup> عبارت "اسمز" را برای تشریح پدیده تراوش آب از میان دیافراگم در سال ۱۷۴۸ میلادی به کار برد. در طی قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم غشاها کاربرد صنعتی یا تجاری نداشتند اما در آزمایشگاه‌ها برای توسعه نظریه‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شدند. برای مثال ونت هوف<sup>۴</sup> در سال ۱۸۸۷ میلادی از داده‌های فِفر<sup>۵</sup> و تراب<sup>۶</sup> و با کمک یک غشاء، فشار اسمزی محلول‌ها را اندازه‌گیری کردند. تحقیقات انجام شده در این زمینه به ایجاد معادله معروف ونت هوف انجامید. این معادله، فشار اسمزی محلول‌ها را طبق رابطه زیر محاسبه می‌کند [۱].

$$\pi = \frac{x_1 RT}{V_2} \quad (1-1)$$

که در این رابطه

$x_1$  : ترکیب درصد ذره رقیق در محلول

R : ثابت گازها

T : درجه حرارت

$V_2$  : حجم ماده خالصی که در یک طرف غشاء قرار دارد.

در همان سال‌ها (۱۸۸۷-۱۸۹۰) مفهوم غشاء نیمه‌تراوای کاملاً گزینش پذیر توسط ماکسول و دیگران در توسعه تئوری جنبشی گازها به کار گرفته شد.

اولین محققین غشایی از هر گونه دیافراگم موجود نظیر مثانه خوک و یا غلاف روده و معده حیوانات به عنوان غشاء استفاده می‌کردند. بعدها استفاده از غشاهای کلودیون (نیتروسولوز) ترجیح داده شد، چرا که

<sup>3</sup> Abbe Nolet

<sup>4</sup> Van't Hoff

<sup>5</sup> Pfeffer

<sup>6</sup> Traube