



دانشکده مهندسی - گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (صنایع گاز)

**ساخت و تعیین مشخصات غشای ترکیبی نانوساختار
پلی سولفون - پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS-Psf) و مطالعه خواص
گاز تراوایی آن**

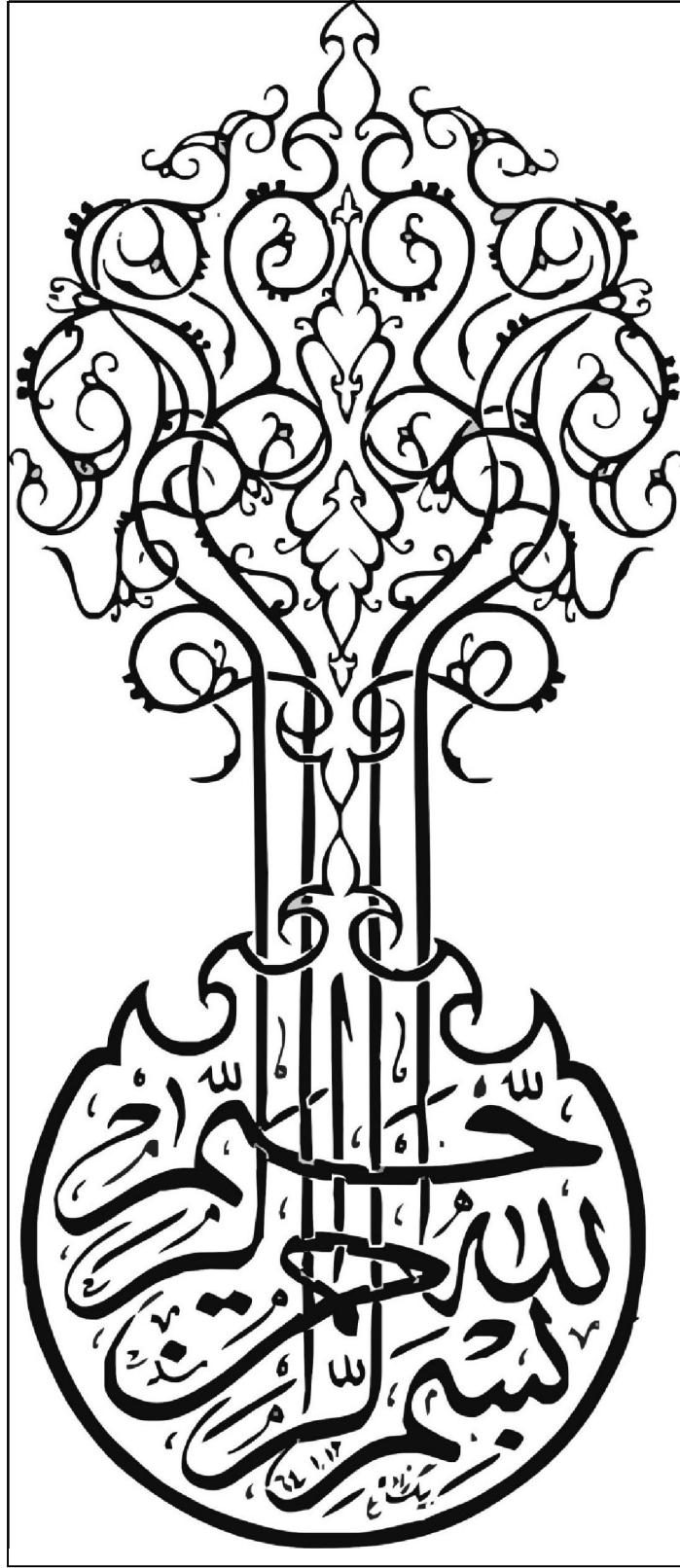
دانشجو:

سید علی اکبر منصوری

اساتید راهنما:

آقای دکتر مجید پاکیزه - آقای دکتر مهدی پور افشاری چنار

دی ماه ۸۹



"قل هل يستوی الذین یعلمون والذین لایعلمون، انما

یتذکر اولوالالباب"

"بگو آیا دانایان با نادانان مساوی اند؟ جز این نیست که تنها خردمندان یادآور می شوند"

سوره زمر، آیه ۹

سپاس و ستایش و مقببت خدای را سزا است که سطر تعالی انسان را با خاک بندگی

سرشت و آیه های علم و بینش و ایمان را در لابه لای باورش تقریر نمود.

پدرو مادرم

وقتی که ناودان‌های چشمانت در جره‌ی خراب من، باحن آب و آینه حرف زد

وقتی که بیستون‌سازه‌ایت در عمق این خرابه‌های تنم بنا شد

وقتی که سقف شب‌های بیدیان بالجه فصیح تو در هم ریخت

وقتی که نام تو روزی بر پشتواره ابدیت حک شد و آوازه‌ات چنان گشت که دوشادوش نام

اقدس و جبروت الهی زمین بر سطرآیه‌های نور جاری شدی، آنجا که در کتاب حکمتش تقریر نمود:

"وَ اعْبُدُوا اللَّهَ وَ لَا تُشْرِكُوا بِهِ شَيْئاً وَ بِالْوَالِدَيْنِ
إِحْسَاناً"

و خدا را پرستید! و بیچ خیرراهمتای او قرار ندهید! و به پدرو مادر، نیکی کنید.

آری چنین مرابا تمام ناقوس های شومش در ورطه ی زوال که «دیگر غبار مقبره ها را هم بر هم نمی زند»

فرسنگ ها بر بال سفید ابرها پرواز داده ای.

فریادمی زخم، آری، این قطره با نگاه تو اقیانوس می شود.

سید علی اکبر منصور

تلاش ما و مساعی بزرگوارانی چون استاد ارجمند جناب آقای دکتر پاکنیزه که همواره در مسیر

پرالتهاب تحقیق، بنده حقیر را مورد ملاحظت خویش قرار داده و خط مشی ایشان در امر

پژوهش همواره راه گشا بود، همگامی و همدلی استاد گران سنگ اینجانب جناب آقای

دکتر پورافشاری که این سالها چونان برادری دلسوز در سحطات دشوار تحصیل در کنار بنده

بودند، حمایت و عنایت سرکار خانم دکتر محمودی که این سالیان خلا وجود ما درم را در این

شهر پر نموده و بی اغراق آئینه ی تمام نمای انسانیت و مصداق بی بدیل ِ، درخت هر

چه برابر تر افتاده تر و استعانت و یاری دوست و، همشین روزهای دلشین دانشگاه جناب
آقای مهندس ابوالفضل جمعه کیان که سنگ صبور روزگار این دیار بود و بی شک، پی
گیری ها و ممارست ایشان در این پژوهش موجب پیشبرد پایان نامه این حقیر گردید و
دوست خوبم جناب آقای ایمان زنگنه که سنگ زیرین آسیاب دردهای من در این
شهر آشوب پر آشوب بود رانمی توان از لوح ذهن محو نمود.

چکیده

در این پروژه غشاء ترکیبی PDMS/Psf جهت جداسازی گازها سنتز شد و تاثیر پارامترهای مهم بر روی میزان عملکرد غشاء ترکیبی مطالعه و بررسی گردید. تاثیر افزودنی‌های ناحلال، مخلوطهای آب/حلال با ترکیب درصد مختلف حلال به عنوان محیط انعقاد، دمای حمام انعقاد و انعقادکننده‌های متفاوت بر روی عملکرد، مورفولوژی و پایداری حرارتی غشای پلی‌سولفون بررسی شد. تکنیک‌های SEM و TGA جهت تعیین نمودن غشاهای ساخته شده به کار برده شدند. عملکرد جداسازی H_2/N_2 , CO_2/CH_4 و H_2/CH_4 غشاها، توسط ستاپ آزمایشگاهی تراوایی گازهای خالص مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایشات گازهای خالص نشان دادند که انتخاب‌پذیری-های ایده‌آل H_2/CH_4 , CO_2/CH_4 و H_2/N_2 غشاها با حضور ناحلال در محلول پلیمری بهبود می‌یابد. کاهش نسبت آب به دی متیل استامید به عنوان محیط انعقاد از آب خالص تا مخلوط ۹۰ درصد وزنی دی متیل استامید و ۱۰ درصد حجمی آب موجب حذف کامل ماکروحفرات و همچنین کاهش انتخاب‌پذیری غشاء گردید. کاهش دمای حمام انعقاد از ۸۰ به ۵ درجه سانتی‌گراد به طور کامل باعث حذف ماکروحفرات و نیز افزایش پایداری حرارتی غشاء شد. به عنوان یک نتیجه جالب، غشایی که در دمای حمام انعقاد ۲۵ درجه سانتی‌گراد ساخته شد بهترین کارایی جداسازی گاز را از خود نشان داد. به کارگیری متانول به عنوان منعقدکننده باعث ایجاد غشایی با انتخاب‌پذیری کمتری نسبت به غشاهای سنتز شده با حمام انعقاد متانول و آب شد و تراوایی-های دی اکسیدکربن و هیدروژن به ترتیب در حدود ۳ و ۹ برابر بیشتر از نمونه‌های سنتز شده توسط اتانول و آب به عنوان منعقدکننده گردیدند. غشاهای حاصل شده با به کارگیری متانول دارای پایداری حرارتی کمتری نسبت به غشاهای ساخته شده با منعقدکننده‌های اتانول و آب شدند.

کلمات کلیدی: غشاء ترکیبی PDMS/Psf ترکیب محلول ریخته‌گری، ترکیب درصد حمام انعقاد، نوع ناحلال،

دمای حمام انعقاد

فهرست مطالب

۱-۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تعریف غشاء	۴
۳-۱- آینده غشاء	۵
۴-۱- میزان تولید	۶
۵-۱- قابلیت اطمینان عملیاتی	۶
۶-۱- فرآیندهای جداسازی غشایی	۷
۷-۱- حذف بخارهای آلی از هوا	۸
۸-۱- آب زدایی از گاز طبیعی	۸
۹-۱- جداسازی نیتروژن از هوا	۸
۱۰-۱- فرآیند تولید اکسیژن از هوا	۹
۱۱-۱- فرآیند جداسازی هیدروژن	۹
۱۲-۱- فرآیند جداسازی CO ₂ از گاز طبیعی	۱۰

۱۱- فصل دوم: تقسیم بندی غشاهای جداساز گازی	۱۱
۱-۲- تقسیم بندی غشاهای	۱۲
۱-۱-۲- غشاهای معدنی	۱۲
۲-۱-۲- غشاهای فلزی (غشاهای پالادیوم)	۱۲
۳-۱-۲- غشاهای سیلیکا	۱۲
۴-۱-۲- غشاهای سرامیکی	۱۳
۵-۱-۲- غشاهای کربنی	۱۳
۶-۱-۲- غشاهای زئولیت	۱۳
۷-۱-۲- غشاهای پلیمری	۱۴
۱-۷-۱-۲- غشای پلیمری لاستیکی	۱۴
۱-۱-۷-۱-۲- پلیمرهای سیلیکونی (پلی ارگانوسیلوکسانها)	۱۵
۲-۷-۱-۲- پلیمرهای شیشه‌ای	۱۹
۱-۲-۷-۱-۲- پلی استیلن‌ها	۱۹
۲-۲-۷-۱-۲- پلی وینیل تری متیل سیلان	۲۲

۲۲ پلی امید ۳-۲-۷-۱-۲
۲۶ فاکتورهای کنترل کننده ضریب حلالیت ۱-۳-۲-۷-۱-۲
۲۷ تاثیر ساختمان اسید دی انیدریدها ۲-۳-۲-۷-۱-۲
۲۸ تاثیر ساختمان دی آمینها ۳-۳-۲-۷-۱-۲
۲۹ افزایش نفوذپذیری انتخاب پذیری برای هیدروژن / متان ۴-۳-۲-۷-۱-۲
۲۹ تراوایی بخار آب ۵-۳-۲-۷-۱-۲
۲۹ پلی هتروآرپلینها ۴-۲-۷-۱-۲
۳۱ پلی سولفون ها، پلی کربنات ها، و دیگر پلیمرهای شیشه ای ۵-۲-۷-۱-۲

فصل سوم: مروری بر غشاهای پلیمری جداکننده هیدروژن

۳۶ مقدمه ۱-۳
۳۷ غشاهای پلیمری انتخاب پذیر H_2 ۲-۳
۳۸ طراحی مولکولی پلیمرهای انتخاب پذیر H_2 ۱-۲-۳
۴۰ عمل الحاقی یونهای هالوژن در پلیمرها ۲-۲-۳
۴۱ ترکیب پلیمرها ۳-۲-۳
۴۲ پیوند عرضی شیمیایی ۴-۲-۳
۴۳ غشاهای نانوکامپوزیت ۵-۲-۳

فصل چهارم: روش های متداول ساخت غشاء پلیمری

۴۸ روش های ساخت غشاء پلیمری ۱-۴
۴۹ روش های ساخت غشاهای متخلخل ۱-۱-۴
۴۹ کلوخه سازی ۲-۱-۴
۵۰ شکل دادن انبساطی ۳-۱-۴
۵۱ حک کردن با اسید یا قلیا ۴-۱-۴
۵۲ جدایش فازی ۱-۴-۱-۴
۵۳ فرآیند ژله ای کردن حرارتی ۲-۴-۱-۴
۵۴ جدایش فازی مرطوب ۳-۴-۱-۴
۶۱ جدایش فازی خشک- مرطوب ۲-۴-۱-۴
۶۱ روش های ساخت غشاهای چگال ۱-۲-۴
۶۲ روش ساخت غشاهای پوسته پیوسته ۲-۲-۴
۶۴ روش ساخت غشاهای مرکب ۱-۲-۲-۴
۶۶ پلیمریزاسیون بین سطحی ۱-۲-۲-۴

۶۶ پوشش‌دهی غوطه‌وری	۴-۲-۲-۲
۶۷ پلی‌مریزاسیون پلاسمایی	۴-۲-۲-۳
۶۸ پلی‌مریزاسیون پیوندی	۴-۲-۲-۴

۶۹ فصل پنجم: مواد، تجهیزات و روش‌ها	
۷۰ ۱-۵- مقدمه	
۷۰ ۲-۵- مواد اولیه	
۷۰ ۱-۲-۵- پلی‌سولفون (Psf)	
۷۱ ۲-۲-۵- دی‌متیل‌استامید (DMAC)	
۷۱ ۳-۲-۵- تترا‌هیدرو فوران (THF)	
۷۲ ۴-۲-۵- اتانول (Ethanol)	
۷۲ ۵-۲-۵- متانول (Methanol)	
۷۲ ۶-۲-۵- آب دی‌یونیزه (Deionized Water)	
۷۲ ۷-۲-۵- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS)	
۷۳ ۸-۲-۵- تترا‌اتیل‌اورتو‌سیلیکات (TEOS)	
۷۳ ۹-۲-۵- دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لاورات (DBTDL)	
۷۳ ۱۰-۲-۵- هگزان (Hexane)	
۷۴ ۳-۵- تجهیزات مورد استفاده در ساخت غشاء:	
۷۴ ۱-۳-۵- ترازو	
۷۴ ۲-۳-۵- آون	
۷۵ ۳-۳-۵- همزن و اولتراسونیک	
۷۵ ۴-۳-۵- کپسول‌های گاز	
۷۶ ۵-۳-۵- تیغه پخش‌کن (Casting blade)	
۷۶ ۶-۳-۵- مدول‌های استیلی و تفلونی مورد استفاده جهت تست غشاها	
۷۸ ۷-۳-۵- پایه برنجی	
۷۸ ۸-۳-۵- دبی‌سنج‌حبابی	
۷۹ ۹-۳-۵- ستاپ‌تست‌گاز	
۸۱ ۴-۵- ساخت غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf	
۸۳ ۵-۵- تعیین مشخصات غشای کامپوزیتی PDMS/Psf	
۸۳ ۱-۵-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	

۵-۵-۲- آنالیز تجزیه حرارت وزنی (TGA) ۸۳

۵-۶- اندازه گیری تراوش پذیری و گزینش پذیری غشاها ۸۴

فصل ششم: نتایج و بحث ۸۵

۶-۱- مقدمه ۸۶

۶-۲- تاثیر پارامترهای ساخت بر روی ساختار غشاء و خواص تراوایی گازها ۸۷

۶-۲-۱- تاثیر استفاده از ناحلال در محلول ریخته‌گری ۸۷

۶-۲-۲- اضافه نمودن حلال در حمام انعقاد ۹۲

۶-۲-۳- تاثیر دمای حمام انعقاد (CBT) ۹۹

۶-۲-۴- نوع ناحلال به کار رفته در حمام انعقاد ۱۰۳

۶-۳- تاثیر پارامترهای حمام انعقاد بر روی خواص حرارتی غشاء ۱۱۰

۶-۴- مقایسه نتایج کار حاضر با سایر محققین ۱۱۱

فصل هفتم: نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادات ۱۱۲

۷-۱- نتیجه‌گیری ۱۱۳

۷-۲- پیشنهادات ۱۱۴

منابع و مراجع ۱۱۶

فهرست اشکال

شکل (۱-۱): روند توسعه سیستم‌های جداساز گازی ۴

شکل (۱-۲): طرح شماتیکی از چگونگی عملکرد غشاء ۵

شکل (۱-۲): ساختمان مولکولی پلی استیلن ها ۲۱

شکل (۲-۲): ساختار شیمیایی اسید دی انیدریدها ۲۳

شکل (۳-۲): ساختار شیمیایی دی آمین ها ۲۴

شکل (۴-۲): برهم کنش CT میان دی انیدریدها و دی آمین ها ۲۴

شکل (۵-۲): مقدار جذب تعادلی، C، دی اکسید کربن و متان توسط پلی ایمید ها بر طبق T_g ۲۶

شکل (۶-۲): SCO_2/SCH_4 (برحسب گروههای عاملی برای ppo و پلی ایمیدها) ۲۷

شکل (۷-۲): ساختمان مولکولی پلی اتر ایمید ۳۰

شکل (۸-۲): ساختمان مولکولی پلی سولفون ۳۳

شکل (۹-۲): ساختمان مولکولی پلی کربنات ها ۳۳

شکل (۱۰-۲): شماتیکی از مراحل تولید سلولز استات ۳۴

- شکل (۳-۱): باند بالایی ربسون برای غشاهای پلیمری رایج: (الف) انتخاب‌پذیر H_2 ، (ب): انتخاب‌پذیر CO_2 ... ۳۹
- شکل (۳-۲): مکانیزم پیوند عرضی ۴۳
- شکل (۳-۳): تاثیرات پیوند عرضی بر روی انتخاب‌پذیری غشاهای پلی‌ایمید ۴۴
- شکل (۳-۴): ساختمانها و خواص آلیفاتیک دی‌آمین‌ها ۴۵
- شکل (۳-۵): عملکرد غشاء پس از پیوند عرضی با دی‌آمین‌های متفاوت ۴۶
- شکل (۴-۱): تصویری از غشای آماده شده توسط روش کلوخه‌سازی ۵۰
- شکل (۴-۲): تصویری از فرآیند شکل‌دادن انبساطی ۵۱
- شکل (۴-۳): نمایی از حک کردن با اسید و قلیا ۵۲
- شکل (۴-۴): ساختار غشای تولید شده در صورتی که سردسازی به آهستگی انجام شود ۵۳
- شکل (۴-۵): ساختار غشای تولید شده در صورتی که سردسازی به سرعت انجام شود ۵۴
- شکل (۴-۶): طرح شماتیک انرژی آزاد مخلوط (ΔG_m) به عنوان تابعی از ترکیب درصد برای سیستم سه‌تایی شامل حلال، پلیمر و غیرحلال ۵۶
- شکل (۴-۷): نمایش سه بعدی سطح باینودال در دماهای متفاوت برای یک سیستم سه‌تایی شامل حلال، پلیمر و غیرحلال ۵۶
- شکل (۴-۸): تصویر منحنی ΔG_m بر حسب ترکیب درصد ۵۷
- شکل (۴-۹): نمایش شماتیک یک سیستم سه‌تایی با جدایش مایع-مایع ۵۷
- شکل (۴-۱۰): نمایی از سطح مقطع غشا پلی‌سولفون بالا به لایه‌های چگال و متخلخل ۶۰
- شکل (۴-۱۱): نمایی از سطح مقطع غشا پلی‌سولفون که نشان‌دهنده لایه‌های چگال سطحی و زیرلایه متخلخل ناشی از فرآیند جدایش لحظه‌ای می‌باشد ۶۰
- شکل (۴-۱۲): شکل شماتیک غشاهای چگال با پوسته‌پیوسته ۶۳
- شکل (۴-۱۳): روش توسعه داده شده توسط Browall که در این روش وی لایه‌ای از پلیمر را بر روی غشاهای مرکب پوشاند ۶۳
- شکل (۴-۱۴): شکل شماتیکی از غشاهای جداسازی گازها (الف) غشای لوئب و سوریراجان، (ب) غشای هنیس و تریپودی ۶۴
- شکل (۴-۱۵): شکل شماتیکی از ساختار غشاهای مرکب الف: تک لایه، ب: چند لایه ۶۵
- شکل (۴-۱۶): تشکیل غشای مرکب توسط پلیمریزاسیون بین سطحی ۶۶
- شکل (۴-۱۷): شماتیکی از فرآیند پوشش‌دهی غوطه‌وری ۶۷
- شکل (۴-۱۸): شماتیکی از دستگاه پلیمریزاسیون پلاسمایی ۶۸
- شکل (۵-۱): ساختمان مولکولی پلی‌سولفون ۷۱
- شکل (۵-۲): ساختمان مولکولی DMAC ۷۱
- شکل (۵-۳): ساختمان مولکولی THF ۷۱

۷۲	شکل (۴-۵): ساختمان مولکولی پلی دی متیل سیلوکسان
۷۳	شکل (۵-۵): ساختار شیمیایی TEOS
۷۳	شکل (۶-۵): ساختار شیمیایی DBTDL
۷۴	شکل (۷-۵): ترازوی دیجیتالی
۷۴	شکل (۸-۵): آون
۷۵	شکل (۹-۵): همزن و اولتراسونیک کلینر
۷۵	شکل (۱۰-۵): کپسول های گاز
۷۶	شکل (۱۱-۵): تیغه پخش کن
۷۷	شکل (۱۲-۵): مدول های استیل و تفلونی
۷۸	شکل (۱۳-۵): پایه برنجی
۷۸	شکل (۱۴-۵): دبی سنج حبابی
۸۰	شکل (۱۵-۵): شماتیک سیستم آزمایشگاهی فشار ثابت
۸۰	شکل (۱۶-۵): شماتیکی از اجزاء سل غشایی
	شکل (۱-۶): تاثیر میزان ناحلال در محلول ریخته گری بر روی ساختار غشای پلی سولفون: الف) ۰٪ وزنی ناحلال، ب) ۸٪ وزنی ناحلال، ج) ۱۴/۴٪ وزنی ناحلال
۹۰	شکل (۲-۶): شماتیکی از ساختمان غشایی
۹۵	شکل (۳-۶): تاثیر درصد وزنی حلال در حمام انعقاد بر روی ساختمان غشای پلی سولفون حمام انعقاد: الف) ۰٪ وزنی DMAC، ب) ۴۰٪ وزنی DMAC، ج) ۸۰٪ وزنی DMAC، د) ۹۰٪ وزنی DMAC
۹۶	شکل (۴-۶): تاثیر درصد وزنی حلال در حمام انعقاد بر کیفیت سطحی غشاء: حمام انعقاد الف) آب خالص، ب) ۸۰٪ DMAC و ۲۰٪ آب
۹۷	شکل (۵-۶): تاثیر دمای حمام انعقاد بر روی ساختار غشای پلی سولفون: الف) ۵°C، ب) ۲۵°C، ج) ۵۰°C د) ۸۰°C
۱۰۱	شکل (۶-۶): تاثیر ناحلال های متفاوت در ساختار غشاء: الف) آب، ب) اتانول، ج) متانول
۱۰۵	شکل (۷-۶): نمایی از لایه چگال غشاهای ساخته شده با حمام انعقاد: الف) متانول، ب) اتانول، ج) آب دی یونیزه.
۱۰۶	شکل (۸-۶): تصاویر SEM از سطح غشاء
۱۰۶	شکل (۹-۶): تصویر SEM از سطح مقطع غشاء PDMS_Psf ساخته شده در این تحقیق غشاء
۱۰۹	شکل (۱۰-۶): تاثیر پارامترهای متفاوت حمام انعقاد بر پایداری حرارتی غشاء
۱۱۱	

فهرست جداول

جدول (۱-۱) : کاربردهای صنعتی غشاها در جداسازی گازها	۷
جدول (۱-۲): خواص فیزیکی چند پلیمر سیلیکونی	۱۵
جدول (۲-۲) : ضرائب تراوایی ، نفوذ ، حلالیت برای دی اکسید کربن و متان در پلیمرهای سیلیکونی	۱۷
جدول (۳-۲): مقایسه پلیمر شیشه ای و لاستیکی PDMS , PTMSP	۲۱
جدول (۴-۲) : مقایسه خواص انتقال گاز پلی کربنات ها و پلی ایمیدها	۳۲
جدول (۱-۳): غشاهای تجاری مرسوم جهت جداسازی هیدروژن	۳۹
جدول(۱-۵): مشخصات فیزیکی پلی سولفون به کاررفته در این پژوهش	۷۰
جدول (۱-۶): خواص تراوایی ذاتی پلی سولفون	۹۰
جدول (۲-۶): خواص تراوایی ذاتی پلی سولفون	۹۰
جدول (۳-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر ناحلال در محلول پلیمری):	۹۱
جدول (۴-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر ناحلال در محلول پلیمری):	۹۱
جدول (۵-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر ناحلال در محلول پلیمری):	۹۲
جدول (۶-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر درصد ترکیب حمام انعقاد):	۹۷
جدول (۷-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر درصد ترکیب حمام انعقاد):	۹۸
جدول (۸-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر درصد ترکیب حمام انعقاد):	۹۸
جدول (۹-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (دمای حمام انعقاد):	۱۰۲
جدول (۱۰-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (دمای حمام انعقاد):	۱۰۲
جدول (۱۱-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (دمای حمام انعقاد):	۱۰۳
جدول (۱۲-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر ناحلال در حمام انعقاد):	۱۰۷
جدول (۱۳-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی PDMS/Psf (تاثیر ناحلال در حمام انعقاد):	۱۰۷
(تاثیر ناحلال PDMS/Psf جدول (۱۴-۶): خصوصیات تراوایی گازی در میان غشاء کامپوزیتی	
۱۰۸ در حمام انعقاد)	

فصل اول

مفاهيم کلی

(۱-۱) مقدمه

در طول ۲۰ سال گذشته، جداسازی گازی، توسط تکنولوژی غشایی به عنوان یکی از کاربردهای مهم صنعتی به شمار می‌آید. این درحالی است که مطالعه‌ی جداسازی گازی، تاریخچه‌ای طولانی را به همراه دارد. توماس گراهام^۱ مطالعات اصولی را در یک دوره ۲۰ساله، جهت اندازه‌گیری تراوش پذیری^۲ گازها آغاز نمود [۱]. گراهام اولین محقق بود که مدل انحلال- نفوذ را مطرح کرد. و آزمایشات او بر روی غشاهای متخلخل منجر به قانون نفوذ گراهام گردید. در اوایل قرن بیستم غشاهای جداساز گازی توانایی حضور در عرصه صنعت را نداشتند. از سال ۱۹۴۳ تا ۱۹۴۵، قانون نفوذ گراهام برای اولین بار جهت جداسازی، $U^{235}F_6$ از $U^{238}F_6$ به کار گرفته شد که این جداسازی قسمتی از پروژه منهتن^۳ بود. اولین وبزرگترین واحد غشاهای جداساز گازی در دنیا در نوکسویل^۴ تاسیس گردید که تا بیش از ۴ دهه یکی از بزرگترین واحدهای غشایی جداساز گازی در دنیا به شمار می‌رفت.

در سال ۱۹۴۰ تا ۱۹۵۰، بارر^۵ [۲] و آمرنگن^۶ [۳] و دیگران اصول تئوریه‌های مدرن را جهت تراوش پذیری گازها مطرح نمودند. در این بازه زمانی بود که مدل انحلال - نفوذ تراوش پذیری گازها به عنوان یک مدل برای انتقال گازها در میان غشاها پذیرفته شد. علی‌رغم وجود مواد پلیمری مناسب، در آن دوره، تکنولوژی ساخت غشاها نتوانستند پیشرفت قابل توجهی را جهت ایجاد سیستم‌های غشایی جداساز گازی نمایند. مونسانتو^۷، اولین

¹ Thomas Graham

² Permeability

³ Manhattan

⁴ Knoxville

⁵ Barrer

⁶ Amerongen

⁷ Monsanto

فصل اول مفاهیم کلی

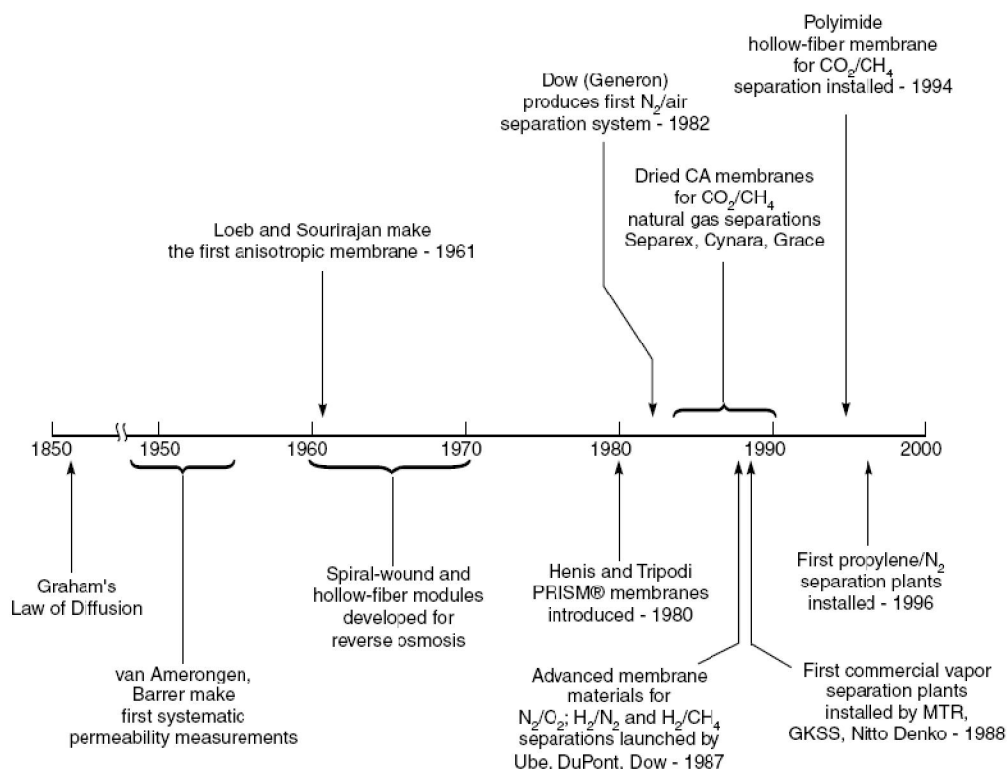
کمپانی بود که در سال ۱۹۸۰ در بازارهای تجاری دنیا با تولید غشاهای پریم^۱، جهت جداسازی هیدروژن از جریان گازهای خروجی واحد آمونیاک مطرح شد [۴].

در اواسط دهه ۸۰ میلادی، سیستم‌های غشایی سپارکس^۲، فرآیندهای جداسازی غشایی را جهت حذف دی اکسیدکربن از متان در گاز طبیعی به کار برد. اگرچه چرخه تولید این واحدها در دهه ۹۰ میلادی به علت کاهش قیمت گاز طبیعی، متوقف گردید ولی در سال‌های بعد رشد قابل توجهی را از خود نشان داد. در همان بازه زمانی، شرکت دو^۳، اولین سیستم غشایی تجاری را برای جداسازی نیتروژن از هوا به کار گرفت. کاربرد این غشاها به سرعت در سراسر دنیا گسترش یافت و نیمی از بازارهای جهانی تولید نیتروژن از هوا را به خود اختصاص داد. امروزه به طور تقریبی حدود ۱۰۰۰۰ سیستم غشایی تولید نیتروژن از هوا در دنیا نصب گردیده است. این در حالی است که تکنولوژی غشاهای جداساز گازی تا ۱۰ سال آینده به بیشترین رشد خود خواهد رسید. شکل زیر خلاصه‌ای از روند توسعه تکنولوژی غشاهای گازی را از سال ۱۸۵۰ تا ۲۰۰۰ میلادی نشان می‌دهد.

¹ Prism

² Separex

³ Dow



شکل (۱-۱) : روند توسعه سیستم‌های جداساز گازی

(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.

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

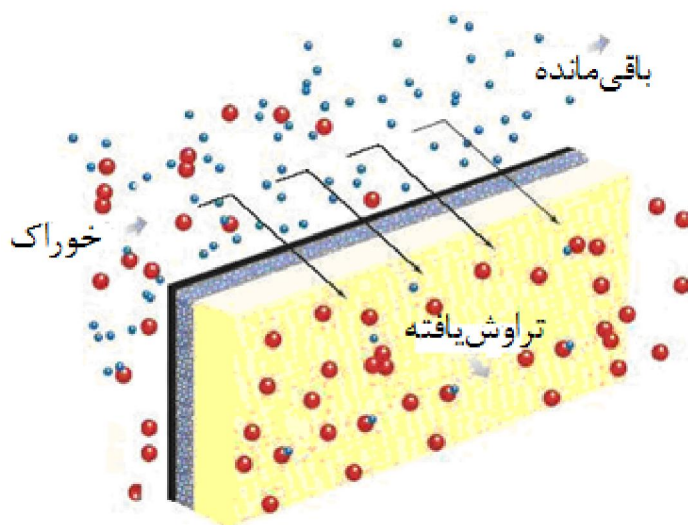
فصل اول مفاهیم کلی

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 جز و دیگری تهی از آن می‌گردد. این عملکرد را می‌توان در شکل (۱-۲) مشاهده نمود. بدین ترتیب جریان خوراک پس از تماس با غشاء به دو جریان مجزا تقسیم می‌شود.

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

(۲) جریان دفع‌شده یا باقی‌مانده که 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، ممکن است خنثی و یا حامل بارهای منفی، مثبت و یا دو قطبی باشد.



شکل (۱-۲) : طرح شماتیکی از چگونگی عملکرد غشاء

۱-۳) آینده غشاء

از سال ۱۹۶۰ میلادی که آغاز فناوری مدرن غشاء می‌باشد، مسأله اصلی غشاها، گزینش‌پذیری نسبت میزان تولید به هزینه، بهبود پایداری غشاها و قابلیت اطمینان عملیاتی بوده است. امروزه نیز این مسأله در کانون توجه محققین و صنعتگران قرار گرفته است.

۱-۴) میزان تولید

طراحی یک سیستم غشایی که قابلیت جداسازی خوبی داشته باشد امری است شدنی اما مشکل اصلی، بالا بودن هزینه‌های عملیاتی سیستم به دلیل مصرف زیاد انرژی می‌باشد. بنابراین میزان تولید یا عملکرد جداسازی بر واحد هزینه، بحثی است که در همه فرایندهای جداسازی غشایی وجود دارد. چندین عامل باعث ایجاد مشکل در میزان تولید و هزینه سیستم‌های غشایی می‌شوند از جمله این عوامل، مواد غشاء، پیکربندی غشاء و بازده بسته بندی غشاء می‌باشد. مواد غشایی با تراوایی ذاتی بالا، میزان تولید را بهبود می‌دهند. همچنین نازک بودن و بالا بودن شار و بازده بسته‌بندی غشاها نیز هزینه کل فرآیند را کاهش خواهند داد. به همین دلیل استفاده از ماژول در غشاها رایج است، چون سطح زیادی از غشاء را در حجم کم قرار می‌دهد. البته برای کاهش هزینه‌ها محدودیت وجود دارد. به عنوان مثال در یک کارخانه مدرن، هزینه ماژول غشاء تنها ۳۵-۲۵٪ هزینه سرمایه‌گذاری کلی کارخانه می‌باشد و هزینه جایگزینی ماژول بیش از ۱۰٪ هزینه عملیاتی کل نخواهد بود. بنابراین هر قدر هزینه‌های غشاء نسبت به ماژول کاهش یابد، متأسفانه تغییری در اقتصاد فرآیند ایجاد نخواهد شد.