

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه کاشان

پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته علوم و فناوری نانو

عنوان:

بررسی اثر دما در فرآیند جدایی فازی برای تهیه غشاهای نانوحفره

اساتید راهنما:

دکتر مسعود همدانیان خوزانی

دکتر احمد اکبری

استاد مشاور:

دکتر مرتضی اصغری

به وسیله:

مجید بوجاران

تیر ماه ۱۳۸۹

تشکر و قدردانی

خدا را سپاسگزارم که توفیق فرمود تا با یاری او این پایان نامه به اتمام رسید. بر خود لازم می-دانم از تمام اساتید بزرگوار که در طول این مدت مرا یاری و مساعدت نمودند صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم.

از اساتید راهنمای ارجمندم جناب آقایان دکتر مسعود همدانیان خوزانی و دکتر احمد اکبری که راهنمایی اینجانب را در انجام این تحقیق به عهده داشته‌اند و در به انجام رسیدن این پروژه مرا یاری نمودند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم که همراهی ایشان اگر نبود نمی-توانستم قدم از قدم بردارم و همچنین از جناب دکتر مرتضی اصغری به خاطر مشاوره‌های ارزشمندشان کمال تشکر را دارم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر مهران رضایی و دکتر سید ابوالقاسم کاهانی که از همکاری علمی ایشان بهره‌مند بوده‌ام و به عنوان استاد داور در جلسه‌ی دفاعیه شرکت نموده-اند و پایان نامه مرا مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاع بنده شرکت نموده‌اند، تشکر می-نمایم.

از اساتید محترم گروه آموزشی نانو، جناب آقای دکتر الماسی، دکتر رضانی، دکتر زاهدی‌فر و همچنین دکتر وکیلی‌نژاد سپاس و قدردانی می‌نمایم.

چکیده

پلیمر پلی(وینیلیدن فلوراید) یکی از پلیمرهای جالب دارای ممان دوقطبی بالا و آب‌گریزی زیاد است. از این پلیمر در کارهای زیادی از جمله در صنایع نیمه‌رسانا و الکترونیک استفاده‌های گوناگونی شده است. در این پروژه از این پلیمر جهت ساخت غشاهای نانوفیلتراسیون استفاده شد. بدین ترتیب که با استفاده از روش جدایی فاز و حلال N و N-دی‌متیل‌فرم‌آمید و تغییر دمای حمام انعقاد، دمای محلول سازی و همچنین غلظت پلیمر در محلول، حاصل غشاهای متفاوتی تهیه شد و مورد آزمایش های گوناگونی قرار گرفت. ابتدا بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی اندازه حفرات سطح زیرین اندازه‌گیری شد و سپس توسط روش BET و الگوریتم BJH اندازه حفرات سطح بالایی غشا که همان سطح‌گزینش پذیر است مورد محاسبه قرار گرفت. در ادامه با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی عکس‌هایی از سطح غشا گرفته شد تا زبری و میزان تخلخل غشا مشخص شود و بدلیل نیمه بلوری بودن پلیمر پلی(وینیلیدن فلوراید) توسط دستگاه پراش اشعه ایکس، میزان بلورینگی و فازهای بلوری در غشاها بررسی شد. در پایان با استفاده از دستگاه فیلتراسیون موجود در آزمایشگاه میزان دبی عبوری آب خالص هر غشا اندازه‌گیری شد که نتایج تمام موارد فوق در جداول و اشکال موجود در فصل سوم آمده است. در ضمن با استفاده از رنگ تارترازین غشاهای حاصل مورد آزمایش احتباس قرار گرفت. ساختارهای غشاهای حاصل از نوع نامتقارن بوده و بلورینگی پلیمر بر ریخت‌شناسی غشا موثر بوده که تاثیر آن بر روی ماکروتهپی‌ها مشخص است. طبق نتایج حاصل با افزایش دمای حمام انعقاد تخلخل کاهش می‌یابد و اندازه حفرات افزایش می‌یابد که باعث کاهش دبی و احتباس می‌شود.

کلمات کلیدی: نانو فیلتراسیون، پلی وینیلیدن فلوراید، جدایی فازی، حفرات غیر دایره‌ای، نانوحفره

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: اصول بنیادی، تعاریف و مفاهیم اولیه
۲	مقدمه
۴	تاریخچه
۵	۱-۱- تعریف غشا
۶	۲-۱- مکانیسم‌های جداسازی
۷	الف: غربال مولکولی
۷	ب: نفوذ مولکولی
۸	پ: اختلاف بار یونی
۸	۳-۱- انواع فرآیندهای غشایی
۸	۱-۳-۱- میکرو فیلتراسیون
۱۰	۲-۳-۱- اولترا فیلتراسیون
۱۰	۳-۳-۱- نانو فیلتراسیون
۱۲	۴-۳-۱- اسمز معکوس
۱۴	۴-۱- روشهای عملکرد فرآیندهای غشایی
۱۵	۵-۱- افت شار هنگام استفاده از غشاها
۱۶	۶-۱- روش‌های تهیه انواع ساختارهای غشایی
۱۶	۷-۱- غشاهای متقارن
۱۷	۱-۷-۱- غشاهای متقارن متراکم
۱۷	۱-۷-۱-۱- تهیه غشا متقارن متراکم با روش ریختن محلول
۱۸	۲-۷-۱-۲- تهیه غشا متقارن متراکم با روش پرس مذاب
۱۹	۸-۱- غشاهای متقارن متخلخل
۲۰	۹-۱- غشاهای غیرمتقارن
۲۱	۱-۹-۱- غشاهای وارونگی فاز
۲۲	۱-۹-۱-۱- انعقاد به وسیله تبخیر حلال
۲۳	۲-۹-۱-۲- انعقاد از فاز بخار
۲۳	۳-۹-۱-۳- انعقاد بوسیله تبخیر کنترل شده

۲۴	۱-۹-۱-۴- انعقاد حرارتی
۲۴	۱-۹-۱-۵- انعقاد تعلیقی
۲۵	۱-۸-۲- غشاهای کامپوزیتی
۲۶	۱-۸-۲-۱- تهیه زیر لایه متخلخل برای غشاهای کامپوزیتی
۲۶	۱-۸-۲-۲- تهیه لایه بالایی گزینش گر برای غشاهای کامپوزیتی
۲۷	۱-۹- مکانیسم تشکیل غشا
۲۹	۱-۱۰- بررسی اثر پارامترهای مختلف روی ریخت شناسی غشا
۲۹	۱-۱۰-۱- نوع پلیمر
۳۰	۱-۱۰-۲- نوع سیستم حلال/غیر حلال
۳۱	۱-۱۰-۳- غلظت پلیمر
۳۱	۱-۱۰-۴- ترکیب درصد حمام انعقاد
۳۲	۱-۱۰-۵- ترکیب درصد محلول پلیمری
۳۲	۱-۱۰-۵-۱- افزودن ناخالصی غیر حلال به محلول پلیمری
۳۴	۱-۱۰-۵-۲- اثر مواد افزودنی
۳۵	۱۱- شرح موضوع
۳۶	۱۲-۱- پلیمر پلی(وینیلیدن فلوراید)
۳۷	۱-۱۲- سنتز و ساختار مولکولی

فصل دوم: تجربیات آزمایشگاهی

۴۰	۲-۱- مواد مورد استفاده
۴۰	۲-۲- روش انجام آزمایش
۴۱	۲-۳- آنالیز غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی
۴۲	۲-۴- آنالیز غشا با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی
۴۲	۲-۵- اندازه گیری مساحت سطح با روش BET
۴۴	۲-۶- شناسایی نوع فاز بلوری و بلورینگی غشاها با XRD
۴۵	۲-۷- خصوصیات دستگاه فیلتراسیون موجود در آزمایشگاه

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۴۸	۳-۱- ریخت شناسی غشاها
۵۷	۳-۲- دمای حمام انعقاد
۶۲	۳-۳- دمای محلول سازی

۶۴

۳-۴- دبی غشاء ها

۶۶

۳-۵- زبری غشاء ها

۶۹

۳-۶- آنالیز پراش پرتو ایکس

۷۳

نتیجه گیری

۷۴

منابع

۷۷

پیوست

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۹	جدول ۱-۱- معرفی انواع فرآیندهایی غشایی، نوع فازهای درگیر و نیرو محرکه کاربردی آنها
۶۴	جدول ۱-۳- مقادیر احتباس تارترازین و دبی آب خالص در فشار ۲ بار
۶۸	جدول ۲-۳- پارامترهای زبری سطح غشاهای تهیه شده با تغییر غلظت، دمای محلول سازی و حمام انعقاد (P: درصد پلیمر، T_s : دمای محلول سازی و T_c : دمای حمام انعقاد)

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۶	شکل ۱-۱- نمایش شماتیک از نحوه جدا شدن اجزاء یک ترکیب توسط غشا
۱۱	شکل ۱-۲- احتباس غشاهای اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون به عنوان تابعی از فشار
۱۳	شکل ۱-۳- نمایش شماتیک از تعریف (الف): اسمز طبیعی، (ب): تعادل اسمزی و (ج): اسمز معکوس
۱۴	شکل ۱-۴- روش‌های عملکرد فرآیند غشایی
۱۵	شکل ۱-۵- مقایسه دبی جریان و ضخامت رسوب تشکیل شده بر حسب زمان در فیلتراسیون عمودی و افقی
۱۷	شکل ۱-۶- نمایش شماتیک از دو نوع معمول غشاهای متقارن
۱۸	شکل ۱-۷- نمایش شماتیک از ساختار و نحوه کار با کاردک ریخته‌گری
۱۸	شکل ۱-۸- نمایش شماتیک دستگاه مورد استفاده در ریختن چرخشی
۱۹	شکل ۱-۹- دستگاه مورد استفاده برای تهیه غشاهای متقارن به روش پرس مذاب در مقیاس آزمایشگاهی
۲۰	شکل ۱-۱۰- نمایش شماتیک از دو نوع معمول غشاهای غیرمتقارن
۲۲	شکل ۱-۱۱- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طی فرآیند تبخیر حلال
۲۳	شکل ۱-۱۲- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طی فرآیند جدایی فاز به روش انعقاد از فاز بخار
۲۴	شکل ۱-۱۳- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طول فرآیند جدایی فاز به روش تبخیر حلال
۲۴	شکل ۱-۱۴- دیاگرام فاز نشان دهنده نحوه تشکیل غشا به روش انعقاد حرارتی
۲۵	شکل ۱-۱۵- مسیر ترکیب درصد در طی تشکیل غشا از طریق فرآیند انعقاد تعلیقی
۲۶	شکل ۱-۱۶- نمایش شماتیک از ساختار یک غشا کامپوزیتی
۲۷	شکل ۱-۱۷- نمایش شماتیک از مسیر ترکیب درصد محلول پلیمری بلافاصله بعد از غوطه‌وری در حمام
۲۸	شکل ۱-۱۸- وابستگی انداز منافذ به سرعت انعقاد
۳۰	شکل ۱-۱۹- دیاگرام فاز سیستم سه‌گانه ارائه دهنده اثر برهم کنش بین حلال و غیرحلال روی ساختار نهایی غشا

- شکل ۱-۲۰- مسیر ترکیب درصد برای سیستم سلولزاستات/دی اکسان/آب در غظتهای
 ۳۱ مختلف سلولز استات
- شکل ۱-۲۱- مسیر ترکیب درصد برای سیستم سلولزاستات/دی اکسان/آب در دو جز حجمی
 ۳۲ مختلف دی اکسان در حمام انعقاد
- شکل ۱-۲۲- مسیر ترکیب درصد برای سیستم سلولزاستات/دی اکسان/آب در سه جزء
 ۳۳ حجمی مختلف آب در محلول پلیمری
- شکل ۱-۲۳- اثر افزودن آب به محلول پلیمری روی ساختار نهایی غشا
 ۳۴
- شکل ۱-۲۴- نمایش اثر اضافه کردن مواد افزودنی بر ساختار غشا از روی دیاگرام فاز
 ۳۵
- شکل ۲-۱: نمایش دستگاه اندازه گیری مساحت سطح غشا به روش BET (سمت چپ)
 ۴۳ به همراه متعلقات جهت انجام عملیات پیش تصفیه (سمت راست)
- شکل ۲-۲: نمایش کلی دستگاه XRD
 ۴۵
- شکل ۲-۳: نمایش کلی دستگاه فیلتراسیون
 ۴۶
- شکل ۳-۱- نمودار سیستم سه گانه N و N-دی متیل فرم آمید-پلی وینیلیدن فلوراید-آب
 ۵۰
- شکل ۳-۲- عکس های بدست آمده از نمونه های با تغییر درصد وزنی پلیمر (عکس های
 ۵۵ AFM سطح رویی)
- شکل ۳-۳- عکس های بدست آمده از نمونه های با تغییر درصد وزنی پلیمر (عکس های
 ۵۶ SEM سطح رویی و سطح مقطع)
- شکل ۳-۴- عکس های حاصل از نمونه با تغییر دمای حمام انعقاد (عکس AFM سطح رویی)
 ۵۸
- شکل ۳-۵- عکس های حاصل از نمونه با تغییر دمای حمام انعقاد (عکس های SEM سطح مقطع)
 ۵۸
- شکل ۳-۶- عکس های حاصل از نمونه با تغییر دمای حمام انعقاد (عکس های SEM سطح زیرین)
 ۵۹
- شکل ۳-۷- عکس های حاصل از نمونه با تغییر دمای حمام انعقاد (عکس های SEM بزرگ
 ۵۹ شده ماکروتهی جاها و بخش اسفنجی)
- شکل ۳-۸- عکس حاصل از نمونه با تغییر دمای محلول سازی (عکس های AFM سطح رویی
 ۶۳ و SEM سطح مقطع)
- شکل ۳-۹- نمودار توزیع حفرات غشاها با دمای حمام متفاوت
 ۶۵
- شکل ۳-۱۰- عکس های سه بعدی غشاها
 ۶۶
- شکل ۳-۱۱- طیف پراش اشعه ایکس غشاها
 ۷۲

فهرست علائم و اختصارات (Abrevitions)

TFC	Thin film Composite
T-T	Tail to tail
H-H	Head to Head
BET	Bet – Elmmmer – Teler
M _w	Molecular weight
d	Dansity
XRD	X – Ray – Diffraction
LMH	Liter / hm ²

فصل اول

اصول بنیادی، تعاریف و مفاهیم اولیه

مقدمه

شاید این سوال در ذهن پدید آید که چه چیزی در مقیاس نانومتری وجود دارد که یک فناوری بر پایه آن بنا نهاده شده است. آنچه باعث ظهور نانوفناوری شده است، نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد است. این موضوع یکی از مهمترین خصوصیات مواد تولید شده در مقیاس نانو (نانو مواد یا مواد نانو) است. هنگامی که مواد در اندازه‌ی نانو تهیه می‌شوند در حالتی بین حالت مولکولی و حالت متراکم قرار می‌گیرند و قوانین کوانتومی شامل حال آنها شده و مواد خصوصیات حالت توده‌ای خود را از دست داده و یک سری دیگر از خصوصیات وابسته به اندازه در آنها ظاهر می‌شود. خواص نوری، خواص مغناطیسی، نقاط ذوب، گرماهای ویژه و ریخت شناسی بلور از جمله مواردی هستند که تحت تاثیر اندازه قرار می‌گیرند.

اولین گام در علم نانو، ساخت نانومواد می‌باشد. در این زمینه خلوص، پخش یکنواخت، توزیع اندازه‌ی یکنواخت ذرات و سایر خواص شیمیایی و اصلاح آنها اهمیت زیادی دارد. یکی از دسته‌بندی‌های مهم در حوزه نانو مواد، مواد نانوساختار می‌باشند که ساختارهایی چون نانوسرامیک‌ها، آلیاژهای فلزی نانو ساختار و ساختارهای پلیمری خود آرا از جمله مواد مهم متعلق به این دسته هستند. غشاهای پلیمری نانوساختار که در علم فیلتراسیون غشایی از آنها به عنوان غشاهای نانوفیلتراسیون نام برده می‌شود، با دارا بودن اندازه منافذی در محدوده ۰/۵ تا ۵ نانومتر و مقداری بار سطحی (مثبت یا منفی)، قابلیت جداسازی گزینشی آلاینده‌ها، رنگینه‌ها و یون‌های فلزی از آب را دارا هستند. چنین قابلیت غشاها را به یک ابزار صنعتی مهم در زمینه فرآیندهای جداسازی تبدیل می‌کند که کاربرد آنها به ویژه در زمینه تصفیه پسابهای صنعتی و شیرین سازی آب از اهمیت بالایی برخوردار است. اساس بسیاری از فرآیندها در صنایع شیمیایی، جداسازی می‌باشد. جداسازی اعم از جداسازی اجزا یک ماده مرکب از یکدیگر، جداسازی جهت خالص سازی و یا جداسازی به منظور حذف مواد سمی از پسابهای

صنایع، یکی از مهمترین و گاهی پرهزینه ترین بخشها در اکثر عملیات واحدهای^۱ صنعتی می- باشد. روشهای جداسازی معمول علاوه بر پیچیدگیهای طراحی دستگاهی، انرژی زیادی را مصرف می کنند. هزینه بالای منابع انرژی، باعث شده تا تلاشهای فراوانی جهت توسعه و ابداع روشهای نوین در فرآیند جداسازی صورت گیرد.

غشا^۲ و فرآیند فیلتراسیون غشایی^۳ به سبب مزایایی چون سهولت تهیه غشا، سادگی کاربرد مدولههای مختلف غشایی در کنار سایر واحدهای صنعتی و مهمتر از همه عدم حضور تغییر فاز در یک فرآیند غشایی، با سرعت زیادی در حال گسترش و جایگزینی به جای فرآیندهای جداسازی معمول قدیمی نظیر تقطیر، تبخیر، استخراج و غیره می باشد.

فیلتراسیون غشایی برای مقاصدی همچون تغلیظ، استخراج، پالایش محصولات و در تصفیه پساب مورد استفاده قرار می گیرد. غشاهای فیلتراسیون پلیمری برحسب اندازه مولکولهایی که پس می زنند به چهار دسته اسمز معکوس^۴، نانوفیلتراسیون^۵، اولترافیلتراسیون^۶ و میکروفیلتراسیون^۷ طبقه بندی می شود. در این میان غشاهای نانوفیلتراسیون به خاطر خصوصیات ویژه ای که از نقطه نظر شار خروجی و گزینش پذیری بالا نسبت به دیگر غشاها دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته اند و مطالعات بسیاری نیز بر روی این نوع از غشا صورت گرفته است.

در سالهای اخیر غشاها و روشهای جداسازی غشایی از یک ابزار آزمایشگاهی ساده به یک فرآیند صنعتی رشد پیدا کرده اند. امروزه غشاها در یک مقیاس گسترده برای تولید آب آشامیدنی (به کمک فرآیند اسمز معکوس)، برای رفع پسابهای صنایعی چون نساجی (به کمک نانوفیلتراسیون)، جهت بازیابی مواد ارزشمند (به وسیله الکترودیالیز)، به منظور تفکیک ماکرومولکولها در صنایع غذایی و دارویی (به کمک اولترا فیلتراسیون)، برای دفع اوره و مواد سمی از جریان خون (توسط دیالیز مصنوعی) و نیز برای پخش و رهایش دارو در صنایع دارو سازی کاربرد دارند.

1 Unit Operations
2 Membrane
3 Membrane Filtration
4 Reverse Osmosis
5 Nanofiltration
6 Ultrafiltration
7 Microfiltration

اگر چه فرآیندهای غشایی در روش‌های عملیاتی با هم تفاوت دارند ولی در ساختارهای مورد استفاده و نیرو محرکه‌های کاربردی دارای چندین جنبه عمومی و مشترک هستند که آنها را به ابزارهای مفیدی برای جداسازی تبدیل می‌کند.

آنچه که در تمام فرآیندهای جداسازی به عنوان یک ضابطه مطرح است این است که فرآیند جداسازی باید از نظر تکنیکی و عملیاتی به سادگی قابل اجرا باشد و نیز به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد. شرایط و خصوصیات زیر جداسازی غشایی را به یک روش قابل رقابت و حتی برتر در بین سایر فرآیندهای جداسازی تبدیل می‌کند [۱، ۲]:

۱. انجام عملیات جداسازی به طور پیوسته

۲. مصرف پایین انرژی

۳. سهولت ترکیب با سایر فرآیندهای جداسازی

۴. انجام جداسازی در شرایط ملایم دما و فشار

۵. سادگی تبدیل به مقیاس صنعتی

علم و فناوری غشا یک علم بین رشته‌ای است که شیمی پلیمر را جهت بهبود ساختارهای غشایی، شیمی-فیزیک و ریاضیات را برای توصیف خواص انتقالی و جداسازی غشاهای مختلف و مهندسی شیمی را برای طراحی فرآیندهای جداسازی در مقیاس بزرگ صنعتی در بر می‌گیرد.

تاریخچه

نخستین مطالعات و تحقیقات صورت گرفته در مورد پدیده‌های غشایی به اواخر قرن هیجدهم باز می‌گردد. اولین بار، ابه نوله^۱ در سال ۱۷۴۸ برای تشریح نفوذ آب از میان یک دیافراگم کلمه اسمز^۲ را ابداع نمود [۳]. در قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم غشاها هیچ کاربرد صنعتی یا تجاری نداشتند ولیکن به عنوان ابزاری آزمایشگاهی در توسعه پدیده‌های فیزیکی-شیمیایی به کاربرده می‌شدند. در آن زمان پژوهشگران هر نوع غشایی که در دسترس آنان بود، همانند مثانه خوک، گاو و گوسفند و روده‌های دیگر حیوانات، را مورد آزمون قرار می‌دادند.

¹ Abbe Nolet

² Osmosis

بعدها و در سال ۱۹۰۷ غشاهای کلودیون (نیتروسولوز) توسط بشولد^۱ مورد توجه قرار گرفت [۳]. این غشاها بسیار مورد توجه قرار گرفتند تا اینکه در اوایل دهه ۱۹۳۰ غشاهای کلودیون با حفرات کوچک به طریق تجاری تولید شدند. این نوع از غشاها اولین نمونه از غشاهای میکروفیلتراسیون بودند که توسط انسان قابل تولید بود. در طی بیست سال بعدی دامنه پلیمرهای مورد استفاده در تولید غشاهای میکروفیلتراسیون به دیگر پلیمرها نیز کشیده شد که استات سلولز مهمترین آنان بود. اولین کاربرد ویژه غشاها در اواخر جنگ جهانی دوم در تهیه آب آشامیدنی بود.

اکتشافی ابتدایی که منجر به سوق دادن پدیده‌های غشایی از آزمایشگاه به صنعت گردید در اوایل دهه ۱۹۶۰ توسط فرآیند لوب-سریراجان^۲ بود که از طریق این فرآیند غشاهای اسمز معکوس نامتقارن، بی‌عیب و با شار بالا را می‌توان تولید نمود [۱۰-۲]. این غشاها شامل یک فیلم سطحی گزینشی و فوق‌العاده نازک می‌باشد که بر روی یک پایه میکرومتخلخل، که ضخیم‌تر و دارای نفوذپذیری بالاتر است، قرار دارد و استحکام مکانیکی لایه سطحی را تامین می‌کند. غشاهای حاصله از فرآیند لوب-سریراجان شاری ۱۰ برابر کارایی بیش از غشاهای اسمز معکوس آن زمان را داشتند. این امر آن را تبدیل به تکنیکی قابل اجرا برای نمک‌زدایی می‌نمود. در دهه ۱۹۸۰ با استفاده از این مدل غشاهایی مدلسازی گردید که به غشاهای مرکب لایه نازک^۳ معروف گردید و هم‌اکنون غالب غشاهای مورد استفاده در صنعت از این نوع می‌باشند [۳]. امروزه فرآیندهای غشایی به طور گسترده در واحدهای نمک‌زدایی و تهیه آب آشامیدنی و در صنایع غذایی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۱- تعریف غشا

از آنجایی که مهمترین عنصر در فرآیند غشایی خود غشا است، یک تعریف و معرفی کامل از غشا لازم و ضروری به نظر می‌رسد. از طرفی ارائه یک تعریف دقیق از غشا که تمام جنبه‌های مختلف آن را بیوشاند، مشکل به نظر می‌رسد.

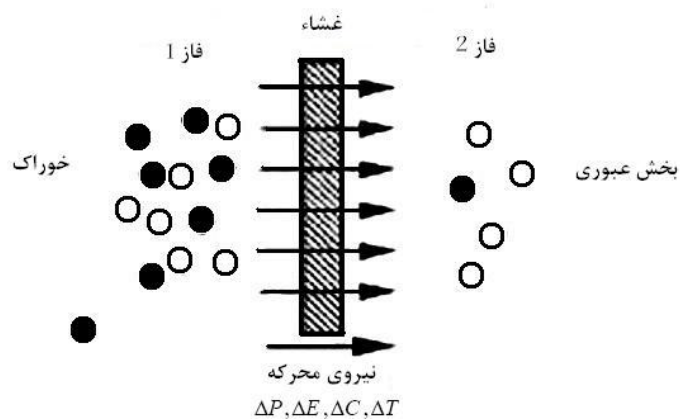
¹ Bechhold

² Loeb-Sourirajan

³ Thin film composite (TFC)

در عمومی ترین جمله گفته می‌شود که "غشا یک سد است که دو فاز را از هم جدا می‌کند و انتقال اجزا شیمیایی مختلف را محدود می‌کند" [۲].

یک غشا می‌تواند از نظر ساختاری همگن^۱ یا غیر همگن^۲، متقارن^۳ یا غیر متقارن^۴ باشد. از نظر طبیعت فیزیکی مایع یا جامد و از لحاظ طبیعت شیمیایی ممکن است آلی (پلیمری یا مایع) و یا معدنی (فلزی، شیشه‌ای، سرامیکی یا زئولیتی) باشد. می‌تواند بدون بار، دارای بارهای مثبت یا منفی و یا حتی دارای دوقطبی باشد. ضخامت آن ممکن است بین کمتر از ۱۰ نانومتر تا بیشتر از یک سانتیمتر باشد. مقاومت الکتریکی آن ممکن است از چندین مگا اهم تا کسری از یک اهم باشد. انتقال جرم از میان یک غشا ممکن است به وسیله جابجایی یا نفوذ یک مولکول تحت میدان الکتریکی، تغییرات یا شیب غلظت، فشار و یا دما صورت بگیرد.



شکل ۱-۱- نمایش شماتیک از نحوه جداسازی اجزاء یک ترکیب توسط غشا

۱-۲- مکانیسم‌های جداسازی

به طور کلی سه نوع مکانیزم جداسازی توسط غشاها وجود دارد [۶، ۷]:

-
- 1 Homogeneous Membrane
 - 2 Heterogeneous Membrane
 - 3 Symmetric Membrane
 - 4 Asymmetric Membrane

الف: غربال مولکولی

فقط ترکیباتی می‌توانند از غشا عبور نمایند که اندازه مولکولی آنان کوچکتر از اندازه حفره‌های غشا باشد. این نوع غشاها که تحت عنوان غشاهای متخلخل^۱ معروفند، برای فیلتراسیون محلولهای مایع-مایع یا مایع-جامد استفاده می‌شوند. این مکانیزم در مورد غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون قابل مشاهده می‌باشد. در این مکانیزم، وقتی اندازه ذرات از اندازه منافذ بزرگتر باشد، ذرات روی سطح غشا جمع می‌شوند که به این مکانیزم غربال سطحی^۲ می‌گویند اما وقتی اندازه ذرات کوچکتر از اندازه منافذ باشد ذرات وارد منفذ شده و ممکن است در داخل منافذ به دام بیفتند به این مکانیزم مکانیزم غربال عمقی^۳ می‌گویند. بنا به تعریف آیوپاک، غشاهای منفذدار را با توجه به بزرگی قطر روزنه‌ها می‌توان در سه گروه زیر تقسیم‌بندی کرد:

۱. غشاها با حفره کوچک^۴؛ قطر متوسط روزنه‌ها در این نوع غشاها کمتر از ۲ نانومتر می‌باشد.
۲. غشاها با حفره متوسط^۵؛ قطر متوسط روزنه‌ها در این نوع غشاها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر می‌باشد.
۳. غشاها با حفره بزرگ^۶؛ قطر متوسط روزنه‌ها در این نوع غشاها بزرگتر از ۵۰ نانومتر است.

ب: نفوذ مولکولی

در غشاهای بدون حفره یا متراکم^۷، مکانیزم جداسازی به وسیله نفوذ مولکولی در درون فضاهای خالی موجود در ماکرومولکول‌های سازنده غشا کنترل می‌شود. غشاهای متراکم همانند مواد همگنی در نظر گرفته می‌شود که برحسب عملکرد مکانیکی غشا دارای ضخامت بین ۱ تا ۳۰۰ میکرومتر می‌باشد. با افزایش ضخامت غشا نفوذپذیری حلال در غشا کاهش می‌یابد. در

1 Porous membrane
2 Surface Sieving
3 Depth Sieving
4 Micro Porous
5 Mesoporous
6 Macroporous
7 Dense Membrane

این غشاها نسبت مناطق بی‌نظم به مناطق منظم (بلوری) تاثیر بسزایی در عملکرد غشا خواهد داشت.

انتقال مولکول و به دنبال آن گزینش پذیری، ناشی از عملکرد پدیده نفوذ است که در آن برهم‌کنش‌های حلال-پلیمر و حل‌شونده-پلیمر نقش اساسی را بازی می‌کند. این غشاهای بدون حفره در اغلب موارد برای تصفیه گاز و یا در فرآیند اسمز معکوس مورد استفاده قرار می‌گیرند.

ج: اختلاف بار یونی

این نوع مکانیزم بیشتر در غشاهای نوع تعویض یونی و نانوفیلتراسیون مشاهده می‌شود. در این نوع مکانیزم بر حسب بار یونی مولکول در محلول و چگالی بار یونی موجود در سطح غشا، عمل جداسازی کنترل و هدایت می‌شود.

۱-۳- انواع فرآیندهای غشایی

بسته به ساختار غشا، نیروی محرکه، شرایط فرآیند و در نهایت خصوصیات اجزایی که از غشا عبور می‌کنند و یا توسط غشا پس زده می‌شوند، چندین نوع فرآیند غشایی مختلف مطرح هستند. جدول (۱-۱) چند نمونه از فرآیندهای غشایی را به همراه نیرو محرکه‌هایی که این فرآیندها را سبب می‌شوند نشان می‌دهد [۴].

از بین فرآیندهای ذکر شده در جدول (۱-۱) فرآیندهای میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس دارای اهمیت و کاربرد بیشتری می‌باشند که در اینجا به اختصار توضیح داده می‌شوند [۶، ۷].

۱-۳-۱- میکرو فیلتراسیون

این فرآیند برای جداسازی ذرات جامد و سوسپانسیون استفاده می‌شود و اندازه ذرات جدا شده توسط این غشاها در محدوده ۱۰-۰/۲ میکرومتر قرار می‌گیرد. با توجه به نوع غشاها که دارای حفره‌های بزرگی هستند، دبی جریان خروجی بسیار بالاست. محدوده فشار مورد استفاده در این فرآیند بین ۰/۱ تا ۵ بار می‌باشد. مکانیسم جداسازی در این فرآیند، غربال

مولکولی می‌باشد. در واقع میکرو فیلتراسیون در صنایع غذایی و زیستی برای جدا کردن ذرات معلق و باکتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

جدول ۱-۱- معرفی انواع فرآیندهایی غشایی، نوع فازهای درگیر و نیرو محرکه کاربردی آنها

نیرو محرکه	فاز محصول	فاز خوراک	نوع فرآیند
Δp	مایع	مایع	میکرو فیلتراسیون
Δp	مایع	مایع	اولترا فیلتراسیون
Δp	مایع	مایع	نانو فیلتراسیون
Δp	مایع	مایع	اسمز معکوس
Δp	گاز	گاز	جداسازی گاز
Δp	گاز	گاز	نفوذ بخار
Δp	گاز	مایع	نفوذ تبخیری ^۱
ΔE	مایع	مایع	الکترو دیالیز
ΔE	مایع	مایع	الکترولیز غشایی
Δc	مایع	مایع	دیالیز
Δc	مایع	مایع	دیالیز نفوذی
Δc	مایع	مایع	غشا تماسی
$\frac{\Delta c}{\Delta p}$	مایع	گاز	
$\frac{\Delta c}{\Delta p}$	گاز	مایع	
$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	مایع	مایع	اسمز گرمایی
$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	مایع	مایع	تقطیر غشایی

1 Pervaporation