دانشگاه کاشان

پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته علوم و فناوری نانو

عنوان:

ساخت غشا نانوفیلتراسیون کامپوزیتی لایه- نازک بوسیله پلیمریزاسیون بین سطحی بر پایه پلی سولفون : کاربرد آن در جداسازی پساب رنگینه نساجی

استاد راهنما:

دکتر احمد اکبری

بوسیله:

سید مجید مجللی رستمی

بهمن‌ماه۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحیم

تقدیم به پدر و مادرم

سر تعظیم بر بلندی نظر و راهنمایی‌های مشفقانه‌ی استاد فرزانه و بزگوارم ***آقای دکتراحمد اکبری*** فرود می‌آورم که به من آموختند به افق‌های آینده نظر داشته باشم. نتایج این تحقیق را مرهون رهنمودهای ارزنده و حکیمانه ایشان می‌دانم و به راستی که شاگردی ایشان افتخاری بس بزرگ برای اینجانب است.

بر خود لازم می‌دانم تا به رسم ادب از اساتید بزرگوارم ***آقای دکتر ابراهیم نعمتی لای*** و نیز ***آقای دکتر محمدرضا مزدیان‌فرد*** که قبول زحمت نموده و پایان‌نامه اینجانب را مطالعه فرمودند، نهایت تشکر و قدردانی را داشته باشم.

همچنین از جناب آقای **دکتر شیخ‌زاده** که به عنوان نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی در جلسه‌ی دفاع حضور به عمل رساندند کمال تشکر را دارم.

چکیده

غشا نانوفیلتراسیون کامپوزیتی لایه- نازک بوسیله پلیمریزاسیون بین‌سطحی با استفاده از محلول آلی تری‌مزوئیل کلرید (TMC) در n- هگزان و محلول آبی پیپرازین (PIP) بر روی زیرلایه الترافیلتراسیون بر پایه پلی‌سولفون (PSf) تهیه شد. مطالعه حاضر به بررسی اثر افزودنی دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) بر عملکرد غشاهای تهیه شده می‌پردازد. غشاهای الترافیلتراسیون اولیه توسط فرآیند وارونگی فاز تهیه شد. محلول ریخته‌گری پلیمر بوسیله حل کردن PSf در N- متیل-۲- پیرولیدون (NMP) همراه با مقادیر متفاوتی از پلی‌اتیلن گلایکول (PEG) به‌عنوان تشکیل دهنده حفره آماده گردید. لایه اولیه درون محلول آبی حاوی PIP و تری‌اتیل آمین (TEA) غوطه‌ور شده بود. پس از زهکشی محلول اضافی، محلول آلی TMC به درون قاب ریخته شد، جائیکه واکنش پلیمریزاسیون بین‌سطحی رخ می‌دهد. اثر غلظت TMC در فاز آلی بر روی عملکرد غشای کامپوزیتی به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام، DMSO در پنج نسبت مختلف به محلول‌های آبی در طول پلیمریزاسیون بین سطحی افزوده شد. اسپکتروسکوپی FT-IR حضور لایه پلی‌آمیدی را بروی سطح غشا تصدیق می‌کند. عکس‌های SEM تغییرات در ساختار سطح و مقطع عرضی غشا را در حضور مقادیر مختلف افزودنی DMSO نشان می‌دهند. تصاویر AFM دو و سه بعدی به‌منظور تحقیق زبری سطوح بکار برده شد. ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده خصوصیات شار آب بسیار خوب و احتباس نمک قابل قبولی را نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: نانوفیلتراسیون، پلی‌آمید، پلیمریزاسیون بین سطحی، افزودنی DMSO

Abstract

A thin-film composite nanofiltration membrane was prepared by interfacial polymerization using a trimesoyl chloride (TMC) in n-hexane organic solution and a piperazine (PIP) aqueous solution on a polysulfone (PSf) ultrafiltration substrate. The goal of the present study was to investigate the effect of the dimethyl sulfoxide (DMSO) additive on the performance of prepared composite membranes. The first ultrafiltration membranes were prepared via phase inversion process. Polymer casting solution was prepared by dissolving polysulfone in N-methyl-2-pyrrolidinon (NMP) with rang of polyethylene glycol (PEG) as pore former. The first layer was dipped into an aqueous solution containing PIP and triethylamine (TEA). After draining off the excess solution, the organic solution of TMC were poured into the frame where the conventional interfacial polymerization reaction occurred. The effect of the concentration of TMC in organic phase, on the performance of composite membrane were separately investigated. Finally, The DMSO was added in the aqueous solution in the five different compositions during interfacial polymerization. FT-IR spectroscopy confirmed the presence of polyamide layer on membrane surface. SEM images showed changes in surface and cross section membrane structure with the addition of DMSO. Two and three dimensional AFM photographs were employed for investigation on surface roughness. The estimate performance of prepared membranes shows a excellent water flux and reasonable salt rejection.

Keywords: nanofiltration, polyamide, interfacial polymerization, DMSO additive.

University of Kashan
Institute of Nano Science & Nano Technology

Thesis

For Degree of Master of Science (MSc)
In Nanoscience and Nanotechnology

Title:

Fabrication of thin-film composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization based on polysulfone: their application in textile dye wastewater treatment

Supervisor:

Dr. Ahmad Akbari

By:

Seyed majid mojallali rostami

January 2012

فهرست مطالب

فصل اول

۱-۱- تعریف غشا..... ۱

۱-۲- انواع غشاهای پلیمری ۲

۱-۳- ساخت غشاهای پلیمری..... ۷

۱-۴- ساخت غشاها به روش وارونگی فاز ۷

۱-۴-۱- انعقاد به وسیله تبخیر حلال..... ۸

۱-۴-۲- انعقاد از فاز بخار ۹

۱-۴-۳- انعقاد بوسیله تبخیر کنترل شده ۱۰

۱-۴-۴- انعقاد حرارتی ۱۱

۱-۴-۵- انعقاد تعلیقی ۱۲

۱-۵- مکانیسم تشکیل غشا ۱۳

۱-۶- غشاهای مرکب ۱۶
۱-۶-۱- روش قالبگیری روی آب ۱۹
۱-۶-۲- روش غوطه‌وری ۲۰
۱-۶-۳- پلیمریزاسیون پلاسما ۲۱
۱-۶-۴- پلیمریزاسیون در سطح مشترک ۲۳
۱-۷- عوامل موثر بر عملکرد غشاهای کامپوزیت ۲۹
۱-۷-۱- غلظت و نوع واکنشگرها ۳۰
۱-۷-۲- زمان پلیمریزاسیون ۳۳
۱-۷-۳- شرایط پخت ۳۴
۱-۷-۴- نوع حلال آلی ۳۵
۱-۷-۵- استفاده از افزودنی‌ها ۳۶
۱-۸- بررسی مقالات ۳۷

۱-۹- شرح پروژه ۴۵

فصل دوم

۲-۱- تجهیزات و مواد مورد استفاده ۴۸

۲-۲- فرآیند تهیه غشا..... ۴۹

۲-۲-۱- ساخت غشاهای پلیمری پلی‌سولفون به‌روش وارونگی فاز..... ۵۰

۲-۲-۲- ساخت غشاهای پلیمری پلی‌سولفون اولیه..... ۵۲

۲-۲-۳- اصلاح سطح غشا با روش پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۵۳

۲-۳- ارزیابی عملکرد غشا ۵۶

۲-۳-۱- شار آب خالص..... ۶۰

۲-۳-۲- احتباس ۶۰

۲-۴- بررسی مورفولوژی غشا..... ۶۱

۲-۴-۱- بررسی مورفولوژی غشاهای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی ۶۱

۲-۴-۲- بررسی زبری سطح توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)..... ۶۲

۲-۴-۳- بررسی ساختار شیمیایی سطح غشا ۶۳

۲-۵- بررسی اثر PH بر روی عملکرد غشا ۶۴

۲-۶- جداسازی پساب نساجی ۶۴

فصل سوم

۳-۱- سنتز مونومر تری‌مزوئیل کلرید ۶۶

۳-۲- غشا پلیمری پلی‌سولفون ۷۰

۳-۲-۱- ساخت غشاهای اولیه پلیمری پلی‌سولفون..... ۷۱

۳-۲-۲- بهینه‌سازی غشاهای اولیه پلیمری پلی‌سولفون ۷۲

۳-۳- بهینه‌سازی غلظت مونومر تری‌مزوئیل کلرید در فاز آلی ۷۴

۳-۴- شناسایی و ریخت‌شناسی غشاهای پلیمری پلی‌سولفون ۷۷

۳-۴- بررسی افزودنی دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) بر روی شار و احتباس غشاهای پلی‌آمیدی اصلاح شده ۸۴

۳-۵- بررسی دانسیته بار یونی در سطح غشا..... ۹۸

۳-۶- جداسازی رنگینه از پساب نساجی ۹۹

۴- نتیجه‌گیری ۱۰۲

۵- پیشنهادات ۱۰۴

منابع ۱۰۵

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱- انواع دی‌آمین‌های مورد استفاده در پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۳۱

جدول ۱-۲- انواع آسیل هالیدهای مورد استفاده در پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۳۲

جدول ۱-۳- خلاصه نتایج آزمایش‌های واکنش پلیمریزاسیون بین دی‌آمین‌های مختلف و تری-مزوئیل کلرید..... ۴۲

جدول ۳-۱- ترکیب درصدهای مختلف جهت ساخت غشاهای پلیمری پلی‌سولفون..... ۷۰

جدول ۳-۲- پارامترهای زبری غشا زیرلایه پلی‌سولفون و غشا کامپوزیتی پلی‌آمیدی..... ۸۳

جدول ۳-۳- پارامترهای زبری سطح غشاهای اصلاح شده در حضور دی‌متیل سولفوکسید..... ۹۵

جدول ۳-۴- مقایسه غشا کامپوزیتی تهیه شده با سایر غشاهای گزارش شده در مقالات..... ۹۶

جدول ۳-۵- مقایسه غشا کامپوزیتی تهیه شده با غشاهای کامپوزیت پلی‌آمیدی صنعتی..... ۹۷

فهرست شکل‌ها و نمودارها

شکل ۱-۱- دسته بندی غشاها بر اساس مورفولوژی آن‌ها.....۳

شکل ۱-۲- ساختار یک غشا کامپوزیت به صورت شماتیک.....۶

شکل ۱-۳- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طی فرآیند تبخیر حلال.....۸

شکل ۱-۴- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طی فرآیند جدایی فاز به روش انعقاد از فاز بخار.....۱۰

شکل ۱-۵- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طول فرآیند جدایی فاز به روش تبخیر حلال.....۱۱

شکل ۱-۶- دیاگرام فاز نشان دهنده نحوه تشکیل غشا به روش انعقاد حرارتی.....۱۲

شکل ۱-۷- مسیر ترکیب درصد در طی تشکیل غشا از طریق فرآیند انعقاد تعلیقی.....۱۳

شکل ۱-۸- نمایش شماتیکی از مسیر ترکیب درصد محلول پلیمری بلافاصله بعد از غوطه‌وری در حمام.....۱۴

شکل ۱-۹- وابستگی انداز منافذ به سرعت انعقاد.....۱۵

شکل ۱-۱۰- نمای شماتیک از یک غشا مرکب.....۱۷

شکل ۱-۱۱- روش قالبگیری روی آب برای تهیه غشا مرکب.....۱۹

شکل ۱-۱۲- روش غوطه‌وری برای تهیه غشا مرکب..... ۲۰

شکل ۱-۱۳- نمای دستگاه پلیمریزاسیون پلاسما..... ۲۱

شکل ۱-۱۴- طرحی از یک غشا کامپوزیتی..... ۲۳

شکل ۱-۱۵- ساختار پیوند عرضی پلی‌اتیلن‌ایمین با تولوئن- ۲و۴- دی‌ایزوسیانات..... ۲۴

شکل ۱-۱۶- واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی در حضور رباینده اسید..... ۲۷

شکل ۱-۱۷- ایجاد حفرات در فیلم تشکیل شده..... ۳۰

شکل ۱-۱۸- فرمول مولکولی لایه پلی‌آمیدی شبیه‌سازی شده با نرم‌افزار Materials Studio (الف) یک حلقه (ب) حلقه پلیمری..... ۴۱

شکل ۱-۱۹- ساختار دی‌آمین‌های استفاده شده توسط پینمان..... ۴۱

شکل ۲-۱- نمای فرآیند ریخته‌گری محلول پلیمری توسط فیلم‌کش..... ۵۰

شکل۲-۲- نمای شماتیک فرآیند انعقاد..... ۵۱

شکل ۲-۳- غلطک سطح غشا جهت حذف محلول اضافی..... ۵۴

شکل ۲-۴- غشا پلیمری پلی‌سولفون آماده شده برای انجام پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۵۴

شکل ۲-۵- نمای شماتیک از سل انتهای بسته..... ۵۶

شکل ۲-۶- نمای شماتیک از سل با جریان متقاطع.....۵۶

شکل ۲-۷- نمای شماتیک تست عملکرد غشا.....۵۸

شکل ۳-۱- واکنش بین ۱و۳و۵- بنزن‌تری کربوکسیلیک اسید و تیونیل کلرید.....۶۶

شکل ۳-۲- نمای شماتیک سیستم بازروانی.....۶۷

شکل ۳-۳- طیف IR ۱و۳و۵- بنزن‌تری کربوکسیلیک اسید شکل ۳-۴- طیف IR تری‌مزوئیل کلرید ۶۷

شکل ۳-۵- تغییر ضریب نفوذ غشاهای زیرلایه با تغییر درصد پلی‌اتیلن گلایکول.....۷۱

شکل۳ -۶- تغییرات ضریب نفوذ محلول Na_2SO_4 بر حسب غلظت پلی‌اتیلن گلایکول.....۷۲

شکل ۳-۷- تغییر احتباس محلول Na_2SO_4 بر حسب غلظت پلی‌اتیلن گلایکول.....۷۳

شکل ۳-۸- ضریب نفوذپذیری برحسب غلظت تری‌مزوئیل کلرید.....۷۵

شکل ۳-۹- احتباس محلول‌های الکترولیت برحسب غلظت تری‌مزوئیل کلرید.....۷۵

شکل ۳-۱۰- طیف IR غشا پلی‌سولفون.....۷۶

شکل ۳-۱۱- طیف IR لایه پلی‌آمیدی.....۷۸

شکل ۳-۱۲- طیف IR غشا کامپوزیتی لایه نازک پلی‌آمیدی.....۷۹

شکل ۳-۱۳- تصاویر سطح غشاهای زیرلایه پلیمری پلی‌سولفون (الف) و نانوفیلتراسیون کامپوزیتی لایه نازک (ب)..... ۸۰

شکل ۳-۱۴- تصاویر مقطع عرضی غشاهای زیرلایه پلیمری پلی‌سولفون (الف) و نانوفیلتراسیون کامپوزیتی لایه نازک (ب)..... ۸۰

شکل ۳-۱۵- عکس AFM غشا پلیمری پلی‌سولفون زیرلایه..... ۸۲

شکل۳ -۱۶- عکس AFM غشا کامپوزیت لایه نازک پلی‌آمیدی..... ۸۲

شکل ۳-۱۷- ساختار شبکه لایه پلی‌آمیدی تشکیل شده بر روی سطح غشای پلی‌سولفون..... ۸۴

شکل ۳-۱۸- تأثیر افزودنی دی‌متیل سولفوکسید بر روی امتزاج‌پذیری دو فاز آبی و آلی..... ۸۵

شکل ۳-۱۹- اثر دی‌متیل سولفوکسید بر ساختار لایه پلی‌آمیدی..... ۸۶

شکل ۳-۲۰- اثر افزودنی دی‌متیل سولفوکسید بر روی ضریب نفوذ..... ۸۸

شکل ۳-۲۱- اثر افزودنی دی‌متیل سولفوکسید بر احتباس نمک‌ها..... ۸۸

شکل ۳-۲۲- تصاویر سطح (الف) غشا زیرلایه پلی‌سولفون، (ب) غشا کامپوزیت پلی‌آمیدی، (ج) غشا کامپوزیت پلی‌آمیدی در حضور ۶ w/w% دی‌متیل سولفوکسید..... ۹۰

شکل ۳-۲۳- تصاویر مقطع عرضی غشا زیرلایه پلی‌سولفون..... ۹۱

شکل ۳-۲۴- تصاویر مقطع عرضی غشا کامپوزیت پلی‌آمید..... ۹۱

شکل ۳-۲۵- تصاویر مقطع عرضی غشا کامپوزیت پلی‌آمید در حضور ۶w/w% دی‌متیل سولفوکسید..... ۹۲

شکل ۳-۲۶- عکس‌های دوبعدی و سه بعدی AFM غشاهای کامپوزیتی پلی‌آمیدی همراه با (الف) ۲٪ (ب) ۴٪ (ج) ۶٪ (ح) ۸٪ (چ) ۱۰٪ دی‌متیل سولفوکسید..... ۹۴

شکل ۳-۲۷- جداسازی نمک‌های مختلف بر حسب pH..... ۹۸

شکل ۳-۲۸- اثر زمان بر ضریب تفوذ و احتباس رنگ در فشار ثابت (۴bar)..... ۹۹

شکل ۳-۲۹- اثر فشار عملیاتی بر عملکرد جداسازی رنگ..... ۱۰۰

۱-۱- تعریف غشا

اگرچه مشکل است که تعریف کاملی از غشا ارائه گردد، اما در یک تعریف عمومی، غشا می‌تواند یک مرز گزینشی[۱] بین دو فاز باشد، اصطلاح گزینشی ماهیت غشا یا فرآیند غشایی را معرفی می‌کند. در این تعریف اشاره‌ای به ساختار غشا یا وظیفه غشا نشده است. غشا می‌تواند ضخیم یا نازک باشد. ساختارش می‌تواند همگن یا ناهمگن باشد. فرآیند انتقال می‌تواند از نوع فعال یا غیرفعال باشد. انتقال غیرفعال می‌تواند بوسیله اختلاف فشار، غلظت یا دما تحریک شود. به‌علاوه، غشا می‌تواند طبیعی یا سنتزی، خنثی یا باردار باشد. گزینش‌پذیری انتقال جرم بین دو فاز را کنترل می کند. در یک فرآیند غشایی عموماً دو فاز وجود دارند که به وسیله غشا (فاز سوم) به طور فیزیکی از یکدیگر جدا می‌شوند. غشا انتقال جرم بین دو فاز را کنترل می‌کند [۱]. 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].

فازها به صورت مخلوطی از اجزا می‌باشند. یکی از اجزاء موجود در مخلوط بیش از سایرین انتقال می‌یابد. به عبارت دیگر غشا نسبت به یکی از اجزا انتخاب‌گر است. در این صورت انتقال آن جز از یک فاز به فاز دیگر توسط غشا انجام خواهد شد. به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن جز و دیگری تهی از آن خواهد شد.

به طور خلاصه دو عمل اصلی که توسط غشا انجام می‌گیرد عبارتند از: نفوذپذیری یا تراوش[۲] و انتخاب‌گری یا گزینش‌پذیری. تمام موادی که به عنوان غشا عمل می‌کنند یک خاصیت

---

۱ Selective
۲ Permeability

کلی دارند که عبارتست از این که مواد مختلف را به صورت انتخابی از خود عبور می‌دهند. فرآیندهایی که براساس استفاده از غشاها پایه‌گذاری شده‌اند می‌توانند در کاربرد و نیز نیروی محرکه لازم برای انجام جداسازی کاملاً متفاوت باشند. انتقال جرم در طول یک غشا ممکن است به وسیله نفوذ یا جابه‌جایی حاصل شود. جابه‌جایی می‌تواند در اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی، غلظت، فشار یا درجه حرارت انجام شود.

۱-۲- انواع غشاهای پلیمری

پیشرفت در شیمی و تکنولوژی پلیمرها یک نقطه عطف در فناوری‌های غشایی بود. پلیمرها به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی- شیمیایی ویژه، قیمت مناسب و فرآیندپذیری آسان و قابل کنترل از اهمیت ویژه‌ای در تهیه غشاها برخوردار است. با استفاده از علوم شیمی و فیزیک پلیمرها می‌توان گستره وسیعی از ساختارهای غشایی را تهیه کرد [۳].

ساختمان غشا یا مورفولوژی آن نقش اساسی در چگونگی عملکرد غشا دارد. به عبارت دیگر نحوه جداسازی اجزا که توسط غشا انجام می‌شود تابعی از ساختمان آن است. به طور کلی غشاهای جامد سه نوع ساختار دارند:

- غشاهای حفره‌دار یا متخلخل[۱]
- غشاهای بدون حفره[۲]
- غشاهای کامپوزیت[۳]

در شکل ۱-۱ این تقسیم بندی به صورت شماتیک نشان داده شده است.

[۱] Porous membrane
[۲] Non-porous membrane
[۳] Composite membrane