دانشکده مهندسی شیمی

تهیه آزمایشگاهی غشا میکروفیلتراسیون پلیمری

دانشجو:

محمد امیری لرگانی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی گرایش طراحی فرایندهای جداسازی

اسفند ماه ۱۳۸۶

دانشکده مهندسی شیمی

تهیه آزمایشگاهی غشا میکروفیلتراسیون پلیمری

دانشجو:

محمدامیری لرگانی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی گرایش طراحی فرایندهای جداسازی

استاد راهنما:

دکتر تورج محمدی

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا مقبلی

اسفندماه ۱۳۸۶

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به

دو هدیه آسمانی خداوند

پدر بزرگوارم و مادر عزیزم.

تشکر و قدردانی:

لازم می دانم از خدمات عزیزانی که در اجرای پروژه اینجانب را یاری فرمودند تشکر نمایم:

از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر محمدی و استاد مشاور ارجمندم جنای آقای دکتر مقبلی که در طی اجرای پروژه با رهنمود های ارزشمند خود، اینجانب را راهنمایی فرمودند کمال تقدیر و تشکر را دارم.

از جناب آقای مهندس احمد رحیم‌پور، دانشجوی دوره دکتری مهندسی شیمی دانشگاه کرمانشاه به خاطر در اختیار گذاشتن پلیمر مورد استفاده در انجام این پروژه تشکر می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر پاک به خاطر همکاریهای شایان توجه ایشان تشکر می‌نمایم.

از دوستان بسیار عزیزم در آزمایشگاه جداسازی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت تشکر می‌نمایم.

چکیده

در این پروژه از پلی‌اترسولفون با جرم مولکولی متوسط ۵۸۰۰۰gr/mol برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون استفاده شده است. روش مورد استفاده جدایی فازی به وسیله رسوب فیلم پلیمری ازطریق غوطه‌ورسازی در حمام ضد حلال بوده است. برای مطالعه ساختار غشاها تصاویر SEM و AFM آنها تهیه گردید. اثر پلی‌وینیل‌پیرولیدون با جرم مولکولی متوسط ۱۵۰۰۰ gr/mol به عنوان افزودنی پلیمری و متانول، اتانول، ۱-پروپانول به عنوان ضد حلالهای افزودنی در محلول پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشا مورد مطالعه قرار گرفت. محلولهای پلیمری متنوع از ترکیب پلی‌اترسولفون، ان‌متیل‌پیرولیدون به عنوان حلال و درصدهای متفاوتی از افزودنی پلیمری و افزودنیهای ضد حلال تهیه شدند و برای تشکیل غشا در حمام آب مقطر فرو برده شدند. نتایج حاصله نشان می‌دهند که با افزایش تدریجی درصد وزنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون در محلول پلیمری ابتدا فلاکس جریان آب خالص و محلول پروتئینی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در غلظتهای بالای افزودنی پلیمری کاهش فلاکس و افزایش درصد جداسازی در غشاهای ساخته شده مشاهده می‌گردد. بررسی اثر افزودنی ضد حلال نشان می‌دهند که با افزایش تدریجی درصد وزنی افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری ساختار غشاها از حفرات بزرگ به حفرات انگشتی و ساختاری نامنظم و سپس به ساختاری اسفنجی همراه با لایه بالایی متراکم تغییر می‌کند. فلاکس جریانهای عبوری از غشاها با افزایش درصد وزنی افزودنی ضد حلال افزایش و درصد جداسازی پروتئین کاهش می‌یابد.

کلید واژه‌ها: غشا میکروفیلتراسیون، پلی‌اترسولفون، پلی‌وینیل پیرولیدون، افزودنی ضد حلال، جدایی فازی، رسوب از طریق غوطه‌ورسازی، ساختار و کارایی.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل۱ غشا و فرایندهای غشایی ۱

۱-۱. مقدمه ۲
۱-۲. تاریخچه گسترش استفاده از غشاها ۲
۱-۳. غشا ۶
۱-۴. تقسیم بندی غشاها ۷
۱-۴-۱. تقسیم بندی بر اساس جنس ۷
۱-۴-۲. تقسیم بندی بر اساس ساختمان غشا ۸
۱-۴-۳. تقسیم بندی بر اساس ساختار دانه بندی ۹
۱-۴-۴. تقسیم بندی غشاها بر اساس شکل هندسی سطح غشا ۱۱
۱-۵. تقسیم بندی فرآیندهای غشایی ۱۱

فصل۲ غشاهای میکروفیلتراسیون، خصوصیات و موارد کاربرد آنها ۱۳

۲-۱. مقدمه ۱۴
۲-۲. خصوصیات غشاهای میکروفیلتراسیون صنعتی ۱۵
۲-۲-۱. فلاکس عبوری از غشا ۱۵
۲-۲-۲. میزان جداسازی اجزا از محلول خوراک ۱۶
۲-۲-۳. پس زنی ذرات توسط غشا ۱۶
۲-۳. کاربرد غشاهای میکروفیلتراسیون ۱۸
۲-۳-۱. استفاده از غشاهای میکروفیلتراسیون در صنایع دارویی ۲۰
۲-۳-۲. استفاده از غشاهای میکروفیلتراسیون در فیلتراسیون مشروبات الکلی و محلولهای خوراکی ۲۰
۲-۳-۳. استفاده از غشاهای میکروفیلتراسیون در صنایع الکترونیکی ۲۱
۲-۳-۴. استفاده از غشاهای میکروفیلتراسیون در تصفیه و خالص سازی آبهای آشامیدنی ۲۲

فصل۳ مواد اولیه و روشهای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون پلیمری ۲۴

۳-۱. مقدمه ۲۵
۳-۲. مواد اولیه پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون ۲۶
۳-۲-۱. پلیمرهای بر پایه هیدروکربنها ۲۷
۳-۲-۲. پلیمرهای سلولزی ۲۸
۳-۲-۳. پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون ۲۹

۳-۲-۴. پلی‌آمیدها ۳۰
۳-۲-۵. فلوروپلیمرها ۳۱
۳-۳. خصوصیات مهم پلیمرهای مورد استفاده برای ساخت غشاهای متخلخل ۳۲
۳-۳-۱. دمای گذر از حالت شیشه‌ای ۳۲
۳-۳-۲. پایداری حرارتی و شیمیایی ۳۴
۳-۳-۳. آبگریزی و آبدوستی پلیمرها ۳۵
۳-۴. روشهای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون پلیمری ۳۷
۳-۴-۱.Sintering ۳۷
۳-۴-۲.Stretching ۳۸
۳-۴-۳.Track etching ۳۹
۳-۴-۴.Template leaching ۴۰
۳-۴-۵. جدایی فازی ۴۱
۳-۴-۵-۱. روش جدایی فازی القایی به کمک حرارت (TIPS) ۴۱
۳-۴-۵-۲. رسوب سازی از طریق تبخیر حلال ۴۲
۳-۴-۵-۳. رسوب سازی از طریق فاز بخار ۴۲
۳-۴-۵-۴. رسوب از طریق غوطه ور سازی ۴۳

فصل۴ تهیه آزمایشگاهی غشا میکروفیلتراسیون پلیمری **۴۶**

۴-۱. مقدمه ۴۷
۴-۲. مواد و تجهیزات آزمایشگاهی به کار برده شده برای ساخت غشا ۴۸
۴-۲-۱. مواد به کار برده شده ۴۸
۴-۲-۱-۱. پلی‌اترسولفون ۴۸
۴-۲-۱-۲. پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) ۴۹
۴-۲-۱-۳. حلالها ۵۰
۴-۲-۱-۴. ضدحلالهای افزودنی ۵۰
۴-۲-۲. تجهیزات آزمایشگاهی به کار برده شده برای ساخت و ارزیابی عملیاتی غشاها ۵۱
۴-۲-۲-۱. همزن مغناطیسی ۵۱
۴-۲-۲-۲. فیلم کش ۵۲
۴-۲-۲-۳. صفحات شیشه‌ای ۵۳
۴-۲-۲-۴. حمام آلتراسونیک ۵۳
۴-۲-۲-۵. آون ۵۴
۴-۲-۲-۶ ویسکومتر ۵۴
۴-۲-۲-۷. سیستم میکروفیلتراسیون برای تست غشاهای تولیدی ۵۵
۴-۲-۲-۸. دستگاه طیف سنج نوریUV-VIS ۵۹
۴-۳. آزمایشات انجام شده برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون پلیمری ۶۰
۴-۳-۱. بررسی اثر افزودنی پلیمری PVP بر ساختار و کارایی غشاهای پلی‌اترسولفون ۶۰

۴-۳-۱-۱. مراحل تهیه آزمایشگاهی غشاها ۶۰
۴-۳-۲. بررسی اثر افزودنیهای ضد حلال بر ساختار و کارایی غشاهای میکروفیلتراسیون PES ۶۳
۴-۳-۲-۱. مراحل تهیه آزمایشگاهی غشاها ۶۴
۴-۳-۳. ساخت غشا میکروفیلتراسیون با حفرات بسیار بزرگ، مقاومت در برابر جریان عبوری بسیار کم و فلاکس بسیار زیاد ۶۷
۴-۳-۳-۱. مراحل تهیه آزمایشگاهی غشا ۶۸
۴-۴. آنالیزهای انجام شده بر روی غشاهای تولیدی ۷۰
۴-۴-۱. ارزیابی ساختار غشاهای تولیدی ۷۰
۴-۴-۱-۱. عکسبرداری توسط SEM ۷۰
۴-۴-۱-۲. عکسبرداری توسط میکروسکوپ روبشی AFM ۷۱
۴-۴-۱-۳. درصد آب موجود در حفرات غشا ۷۵
۴-۴-۱-۴. اندازه‌گیری تخلخل غشاهای ساخته شده ۷۵
۴-۴-۱-۵. آنالیز حرارتی غشاهای ساخته شده ۷۶
۴-۴-۲. ارزیابی عملیاتی غشاهای تولیدی ۷۷
۴-۴-۲-۱. فلاکس جریان آب خالص عبوری ۷۷
۴-۴-۲-۲. جداسازی پروتئین محلول در آب ۷۷

فصل۵ نتایج و بحث نتایج **۷۹**

۵-۱. مقدمه ۸۰
۵-۲. نتایج حاصله برای آزمایشات انجام شده برای بررسی اثر PVP برساختار و کارایی غشاهای PES ۸۰
۵-۲-۱. تصاویر SEM ۸۰
۵-۲-۲. ویسکوزیته محلول پلیمری ۸۶
۵-۲-۳. درصد آب موجود در حفرات غشاهای ساخته شده ۸۸
۵-۲-۴. تخلخل اندازه‌گیری شده برای غشاهای ساخته شده ۸۹
۵-۲-۵. نتایج حاصله برای فلاکس آب خالص و جداسازی پروتئین محلول در آب ۹۰
۵-۲-۶. نتایج حاصله از آنالیز حرارتی غشاهای ساخته شده ۹۳
۵-۳. نتایج حاصله از آزمایش بررسی اثر ضد حلالهای مختلف بر ساختار و کارایی غشاهای PES تولید شده ۹۵
۵-۳-۱. تصاویر SEM ۹۶
۵-۳-۲. تصاویر AFM ۱۰۴
۵-۳-۲-۱. تعین میانگین و توزیع اندازه حفرات غشاها به کمک تصاویر AFM ۱۰۹
۵-۳-۳. ارزیابی عملیاتی غشاها و بررسی اثر ضد حلال افزودنی ۱۱۵
۵-۴. نتایج حاصله برای ساخت غشاهایی با اندازه حفرات بسیار بزرگ و فلاکس جریان عبوری بسیار زیاد ۱۲۱
۵-۳-۳-۱. تصاویر SEM ۱۲۲

فهرست اشکال

عنوان صفحه

شکل۱-۱. نمایش ترسیمی دو فاز جدا شده توسط یک غشا ۶
شکل۱-۲. تقسیم بندی غشاها بر اساس دانه بندی ۹
شکل۱-۳. (۱): غشای متخلخل با ساختاری متقارن، (۲):غشای متخلخل با ساختاری نامتقارن، (۳): غشایی با لایه بالایی متراکم و لایه پایینی با حفرات انگشتی ، (۴): :غشایی با لایه بالایی متراکم و لایه پایینی متخلخل ۱۰
شکل۱-۴. محدوده کاربرد فرآیندهای با نیرو محرکه فشار ۱۲
شکل۲-۱. تصاویرمیکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح و مقایسه دو نوع غشا میکروفیلتراسیون از نوع صاف و عمیق با اندازه حفراتی در حدود μm ۰/۴۵ ..... ۱۴
شکل۲-۲. سیستمی متشکل از ماژولهای هالوفایبر برای تولید اب آشامیدنی از آبهای سطحی که با ظرفیت gfd۲۵۰۰۰۰۰۰ کار می کنند ۲۳
شکل۳-۱. تقسیم بندی غشاها بر اساس شکل هندسی، ساختار توده غشا، روشهای تولید، مکانیسم جداسازی وکاربردی که دارند. ۲۵
شکل۳-۲. ساختار شیمیایی سلولز (چپ) و استات سلولز(راست) ۲۸
شکل۳-۳. ساختار شیمیایی پرمصرفترین پلی‌آمیدها که برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون مورد استفاده قرار میگیرند ۳۰
شکل۳-۴. نمودار مقاومت کششی پلیمرهای آمورف، شبهه کریستال و کریستال به صورت تابعی از افزایش دما ۳۳
شکل۳-۵. (a) نمای کلی انجام فرایند ساخت غشای میکروفیلتراسون به روش کشش. (b) عکس SEM از سطح غشای میکروفیلترسیون PTFE با میانگین اندازه حفرات ۰/۲μm ۳۹
شکل۳-۶. (a) نمای کلی ساخت غشای میکروفیلتراسیون پلیمری به روش تابش امواج. (b) عکس SEM از سطح یک غشا میکروفیلتراسون با میانگین اندازه حفرات ۰/۲μm ۴۰
شکل۳-۷. (a): فرایند کلی ساخت غشا به روش جدایی فازی از طریق تماس با فاز بخار و (b): برش عرضی غشا میکروفیلترسیونSEM با میانگین اندازه حفرات ۰/۲ μm ۴۳

شکل۳-۸. شکل کلی ساخت غشا به روش جدایی فازی(رسوب از طریق غوطه ورسازی) ۴۴
شکل۳-۹. دیاگرام فازی فرایند جدای فازی سیستمهای سه تایی(پلیمر/ حلال/ ضد حلال) ۴۵
شکل۴-۱. ساختار شیمیایی پلی‌اترسولفون(BASF, Mw=58,000g/mol) ۴۸
شکل۴-۲. ساختار شیمیایی PVP ۴۹
شکل۴-۳. تصویر فیلم کش. ۵۲
شکل۴-۴. تصویر حمام آلتراسونیک (مدل KUDOS SK3310HP) ۵۳
شکل۴-۵. تصویر سل مورد استفاده در ارزیابی عملیاتی غشاها..... ۵۵
شکل۴-۶. تصویر سل و جریانهای عبوری از آن..... ۵۷
شکل۴-۷. سیستم میکروفیلتراسیون مورد استفاده در آزمایشگاه..... ۵۸
شکل۴-۸. شکل کلی سیستم میکروفیلتراسیون مورد استفاده..... ۵۹
شکل۴-۹. مراحل شکل گیری یک غشا از زمان ریخته‌گری محلول اولیه آن بر روی صفحه شیشه‌ای و فروبری در حمام انعقاد تا زمان شکل گیری غشا نهایی و کنده شدن آن از سطح شیشه..... ۶۳
شکل۴-۱۰. تعیین اندازه حفرات موجود بر سطح غشا به کمک نرم افزارDME SPM. ۷۳
شکل۵-۱. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با غلظتهای متفاوت PVP به عموان افزودنی پلیمری در محلول پلیمری با بزرگنمایی ۵۰۰x، (۱): بدون حضور افزودنی پلیمری ، (۲): ۱درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۳ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۶ درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۹ درصد وزنی ۸۲
شکل۵-۲. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با غلظتهای متفاوت PVP به عنوان افزودنی پلیمری در محلول پلیمری با بزرگنمایی ۳۰۰۰x، (۱): بدون حضور افزودنی پلیمری ، (۲): ۱درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۳ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۶ درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۹ درصد وزنی ۸۴
شکل۵-۳. تصاویر SEM از سطح غشاهای PES ساخته شده با غلظتهای متفاوت PVP به عنوان افزودنی پلیمری در محلول پلیمری با بزرگنمایی ۵۰۰۰x، (۱): بدون حضور افزودنی پلیمری ، (۲): ۱درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۳ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۶ درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۹ درصد وزنی ۸۵
شکل۵-۴. اثر درصد وزنی افزودنی PVP بر فلاکس جریان آب خالص عبوری از غشاهای PES..... ۹۰

شکل۵-۵. اثر افزودنی PVP بر فلاکس جریان عبوری محلول پروتئینی و درصد جداسازی پروتئین محلول در آب. ۹۲
شکل۵-۶. اثر غلظت افزودنی PVP برپایداری حرارتی غشاهایPES . ۹۳
شکل۵-۷. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با متانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری با بزرگنمایی x۸۰۰، (۱): بدون حضور افزودنی ضد حلال، (۲): ۵درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۱۰ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۱۵درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۲۰ درصد وزنی ۹۷
شکل۵-۸. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با اتانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری با بزرگنمایی x۸۰۰، (۱): بدون حضور افزودنی ضد حلال، (۲): ۵درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۱۰ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۱۵درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۲۰ درصد وزنی ۹۹
شکل۵-۹. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با اتانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری با بزرگنمایی x۳۰۰۰، (۱): بدون حضور افزودنی ضد حلال، (۲): ۵درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۱۰ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۱۵درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۲۰ درصد وزنی . ۱۰۰
شکل۵-۱۰. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با پروپانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری با بزرگنمایی x۸۰۰، (۱): بدون حضور افزودنی ضد حلال، (۲): ۵درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۱۰ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۱۵درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۲۰ درصد وزنی . ۱۰۲
شکل۵-۱۱. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای PES ساخته شده با ۱-پروپانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری با بزرگنمایی x۳۰۰۰، (۱): بدون حضور افزودنی ضد حلال، (۲): ۵درصد وزنی ضد حلال، (۳): ۱۰ درصد وزنی ضد حلال، (۴): ۱۵درصد وزنی ضد حلال، (۵): ۲۰ درصد وزنی . ۱۰۳
شکل۵-۱۲. تصاویر AFMگرفته شده از سطح غشای PES بدون حضود ضد حلال افزودنی، (۱): ۲μm × ۲μm، (۲): ۵ μm×۵μm. ۱۰۵
شکل۵-۱۳. تصاویر AFMگرفته شده از سطح غشای PES به همراه ۱۵ درصد وزنی متانول ، (۱): ۵μm ×۵μm، (۲): ۵ μm×۵μm. ۱۰۶

شکل۵-۱۴. تصاویر AFM گرفته شده از سطح غشای PES بـه همـراه ۱۵ درصـد وزنـی اتـانول، (۱): ۱μm ×۱μm، (۲): ۵ μm×۵μm. ۱۰۷
شکل۵-۱۵. تصاویر AFM گرفته شده از سطح غشای PES به همراه ۱۵ درصد وزنی۱- پروپانول، (۱): ۱۰μm ×۱۰μm، (۲): ۵ μm×۵μm. ۱۰۸
شکل۵-۱۶. توزیع اندازه حفرات اندزه گیری شده از عکس AFM بر روی کاغذ لگـاریتمی بـرای غشـا PES بدون حضور ضد حلال افزودنی. ۱۱۰
شکل۵-۱۷. توزیع اندازه حفرات غشا PES بدون حضور ضد حلال افزودنی. ۱۱۰
شکل۵-۱۸. توزیع اندازه حفرات اندزه گیری شده از عکس AFM بر روی کاغذ لگـاریتمی بـرای غشـا PES با ۱۵ درصد وزنی متانول در محلول پلیمری. ۱۱۱
شکل۵-۱۹. توزیع اندازه حفرات غشا PES به همراه ۱۵ درصد وزنی متانول در محلول پلیمری. ۱۱۱
شکل۵-۲۰. توزیع اندازه حفرات اندزه گیری شده از عکس AFM بر روی کاغذ لگـاریتمی بـرای غشـا PES با ۱۵ درصد وزنی اتانول در محلول پلیمری. ۱۱۲
شکل۵-۲۱. توزیع اندازه حفرات غشا PES به همراه ۱۵ درصد وزنی اتانول در محلول پلیمری. ۱۱۲
شکل۵-۲۲. توزیع اندازه حفرات اندزه گیری شده از عکس AFM بر روی کاغذ لگـاریتمی بـرای غشـا PES با ۱۵ درصد وزنی ۱-پروپانول در محلول پلیمری. ۱۱۳
شکل۵-۲۳. توزیع اندازه حفرات غشا PES به همراه ۱۵ درصد وزنی پروپانول در محلول پلیمری. ۱۱۳
شکل۵-۲۴. تاثیردرصد وزنی متانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری بر فلاکس جریان آب خالص عبوری از غشاهای PES ساخته شده. ۱۱۶
شکل۵-۲۵. تاثیر درصد وزنی متانول در محلول پلیمری به عنوان افزودنی ضد حلال بر فلاکس جریان محلول پروتئینی عبوری و درصد جداسازی پروتئین برای غشاهای PES ساخته شده. ۱۱۷
شکل۵-۲۶. تاثیردرصد وزنی اتانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمری بر فلاکس جریـان آب خالص عبوری از غشاهای PES ساخته شده. ۱۱۸
شکل۵-۲۷. تاثیر درصد وزنی اتانول در محلول پلیمری به عنوان افزودنی ضد حلال بر فلاکس جریان محلول پروتئینی عبوری و درصد جداسازی پروتئین برای غشاهای PES ساخته شده. ۱۱۹
شکل۵-۲۸. تاثیردرصد وزنی ۱-پروپانول به عنوان افزودنی ضد حلال در محلول پلیمـری بـر فلاکـس جریان آب خالص عبوری از غشاهای PES ساخته شده. ۱۲۰

شکل۵-۲۹. تاثیر درصد وزنی۱-پروپانول در محلول پلیمری به عنوان افزودنی ضد حلال بر فلاکس جریان محلول پروتئینی عبوری و درصد جداسازی پروتئین برای غشاهای PES ساخته شده..... ۱۲۱
شکل۵-۳۰. تصاویر SEM از سطح غشاهای تولیدی. (۱):۲ درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۸ درصد وزنی آب در حمام اولیه، (۲): ۲درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۱۰ درصد وزنی آب در حمام اولیه غوطه‌ورسازی، (۳): ۲ درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۱۳ درصد وزنی آب در حمام اولیه غوطه‌ورسازی، (۴) : ۵درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۱۰ درصد وزنی آب در حمام اولیه غوطه‌ورسازی، (۵): درصد وزنی PVP درمحلول پلیمری و ۱۳ درصد وزنی آب درحمام اولیه غوطه-ورسازی..... ۱۲۲
شکل۵-۳۱. تصاویر SEM از برش عرضی غشاهای تولیدی. (۱):۲ درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۸ درصد وزنی آب در حمام اولیه، (۲): ۲درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۱۰ درصد وزنی آب در حمام اولیه غوطه‌ورسازی، (۳): ۲ درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۱۳ درصد وزنی آب در حمام اولیه غوطه‌ورسازی، (۴) : ۵درصد وزنی PVP در محلول پلیمری و ۱۰ درصد وزنی آب در حمام اولیه غوطه‌ورسازی، (۵): درصد وزنی PVP درمحلول پلیمری و ۱۳ درصد وزنی آب درحمام اولیه غوطه‌ورسازی..... ۱۲۳

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول۲-۱. تعدادی از غشاهای میکروفیلتراسیون که توسط کارخانجات مختف ساخته می‌شوند ... ۱۷

جدول۲-۲. حجمی از محلولهای مختلف را که توسط غشا میکروفیلتراسیون قبل از رسیدن به نقطه بحرانی گرفتگی غشا می‌توان فیلتر کرد ۱۹

جدول۳-۱. دمای گذر از حالت شیشه‌ای پلیمرهایی که برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون مورد استفاده قرار میگیرند ۳۴

جدول۳-۲. کشش سطحی مواد پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون. ۳۶

جدول۴-۱. خواص افزودنی PVP ۴۹

جدول۴-۲. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی حلالها برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون PES . ۵۰

جدول۴-۳. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ضد حلالهای افزودنی مورد استفاده ۵۱

جدول۴-۴. ترکیب درصدهای وزنی محلول پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشاء..... ۶۱

جدول۴-۵. ترکیب درصد محلول پلیمری مورد استفاده برای ساخت غشا..... ۶۵

جدول۴-۶. ترکیب درصد محلول پلیمری مورد استفاده و حمام اولیه غوطهورسازی. ۶۸

جدول۵-۱. اثر غلظت افزودنی PVP بر ویسکوزیته محلول پلیمری..... ۸۶

جدول۵-۲. اثر افزودنی PVP بر درصد آب محبوس درون حفرات غشاهای ساخته شده ۸۸

جدول۵-۳. اثر افزودنی PVP بر تخلخل غشاهای ساخته شده..... ۸۹

جدول۵-۴. پارامترهای به دست آمده از آنالیز حرارتی غشاهای PES ساخته شده..... ۹۴

جدول۵-۵. پارامترهای زبری سطح برای غشاهای PES به همراه ۱۵ درصد وزنی افزودنیهای ضد حلال ۱۱۴

جدول۵-۶. میانگین اندازه حفرات برای غشاهای PES به همراه ۱۵ درصد وزنی افزودنیهای ضد حلال ۱۱۴

جدول۵-۷. فلاکس آب خالص عبوری از غشاها ۱۲۴

فصل۱

غشا و فرایندهای غشایی

۱-۱. مقدمه

با توجه به اینکه هدف در این مطالعه علمی تهیه غشاهای میکروفیلتراسیون پلیمری در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد، در این فصل به صورت گذرا به غشا و فرایندهای غشایی پرداخته می‌شود. ابتدا غشا و انواع آن و سپس انواع مدولهای غشایی مورد استفاده به صورت خلاصه معرفی خواهند شد.

۱-۲. تاریخچه گسترش استفاده از غشاها

ایده ساخت غشاهای نیمه‌تراوایی که با صرف حداقل انرژی ممکن دو فاز مختلف را بر اساس قوانین ترمودینامیکی حاکم جدا کند از ۱۵۰ سال پیش مطرح بوده است. اما تلاش برای استفاده عملی از غشاها در صنایع به سال ۱۹۹۰ میلادی بر می‌گردد. در آن زمان برای اولین بار بچهولد[1] روشی را برای ساخت غشاهایی از جنس نیتروسلولز که دارای اندازه معینی از حفرات می باشند ارائه نمود. در ادامه افرادی همچون زیگموندی[2]، بچمن[3]، الفورد[4] و فری[5] به تصحیح و بهبود روشهای موجود برای ساخت غشا پرداختند و برای اولین بار از غشاهای میکروفیلتراسیون و دیالیز ساخته شده برای جداسازی محلولهای آزمایشگاهی استفاده کردند [۱].

[1] Bechhold
[2] Zsigmondy
[3] Bachmann
[4] Elford
[5] Ferry

در سال ۱۹۳۰ میلادی تولید غشاهای متخلخل به صورت کاملا تجاری و در واحدهای کوچک صنعتی آغاز شد. اولین غشاهای تعویض یونی نیز در این سال توسط ترول[۱] و میر[۲]ساخته شدند. در سال ۱۹۶۰ میلادی اولین قوانین و مقررات حاکم بر فعالیتهای صنایع غشایی برای استاندارد کردن روشهای تولید غشاها وضع شدند [۲].

در ابتدای دهه ۱۹۳۰ غشاهای میکروحفره کالوئیدن به صورت تجاری در دسترس هستند. در طی دوره ۲۰ ساله بعدی شیوه نخستین ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون[۳] در مورد پلیمرهای دیگر نیز که در این میان استات سلولز را می توان برشمرد، به کار گرفته شد. نخستین کاربری در خور توجه غشاها در آزمودن آب آشامیدنی در پایان جنگ جهانی دوم بود. آب آشامیدنی مجامع بزرگی در آلمان و بسیاری نقاط اروپا کمیاب شده بود و فیلترهای آزمودن سلامت آب به صورت فوری مورد نیاز بودند. تلاش برای دستیابی به این فیلترها که به وسیله ارتش آمریکا حمایت مالی می شد، از سوی شرکت میلی پر[۴]، نخستین و بزرگترین تولید کننده آمریکایی غشاهای میکروفیلتراسیون تا کنون، انجام شد [۳].

فرایند ساخت غشاهای اسمز معکوس (RO)[۵] که عاری از نقص، با شار بالا و یکدست[۶] بود که از سوی لوئب و سوریراجان در ابتدای دهه ۱۹۶۰ ارائه شد، نقطه آغازی برای رهیافت جداسازی غشایی در ابتدای دهه ۱۹۶۰ از آزمایشگاه به فرآیندهای صنعتی شد. این غشاها از یک لایه بسیار نازک و گزینش‌گر بر روی پایه میکروحفره ضخیم تر اما تراواتری که استحکام مکانیکی غشا را ایجام می نمود، ساخته شدند. شار غشاهای ساخته شده توسط لوئب و سوریراجان ۱۰ برابر بیشتر از شار غشاهایی بود

[1] Teroll
[2] Meyer
[3] Microfiltration
[4] Millipore
[5] Reverse osmosis
[6] Anisotropic

که تا آن زمان در دسترس قرار داشتند و با ساخت این غشاها توانایی RO در نمک زدایی آب به عنوان یک شیوه عملی نشان داده شد. کار لوئب و سوریراجان، پژوهشهای طولانی و پرهزینه مراکز تحقیقاتی نظیر اداره آبهای شور[۱]، منجر به تجاری شدن غشاهای RO شد و یکی از فاکتورهای کلیدی در گسترش غشاهای میکروفیلتراسیون و آلترافیلتراسیون (UF)[۲] شد. گسترش الکترودیالیز نیز یکی از دستاوردهای اداره آبهای شور است [۳].

در دوره ۱۹۸۰-۱۹۶۰ جهش مهمی در صنعت غشا به وجود آمد. بر پایه شیوه ابتدایی لوئب و سوریراجان، دیگر فرآیندهای شکل دهی غشاها شامل پلیمریزاسیون بین سطحی[۳] و قالب ریزی و پوشش کامپوزیتی چند لایه[۴] نیز برای ساختن غشاهای با با کارایی بالا گسترش یافتند. با به کارگیری این فرآیندها شرکتهای مختلف، غشاهایی با لایه گزینش گر نازکتر از μm ۰/۱ و حتی نازکتر از آن ساخته اند. شیوه های آرایش غشاها مختلفی مانند مدولهای[۵]حلزونی[۶]، الیاف توخالی[۷]، مویینه[۸]و قاب و صفحه[۹] به کار گرفته شده اند و در پایدارتر نمودن غشاها پیشرفتهایی به دست آمده است [۳].

دهه ۱۹۷۰ شاهد یک توسعه سریع در فرآیند UF بود از این جهت که صنعت پوشش الکتریکی[۱۰] رنگ و صنایع لبنی واحدهای بسیاری از آن را برای جداسازی رنگ و حلال و تغلیظ آب پنیر خریداری کردند. بسیاری از پلیمرهای جدید آزموده شدند و کارهای بنیادی با شدت بیشتری دنبال شدند.

[1] Office of Saline Water
[2] Ultrafiltration
[3] Interfacial Polymerization
[4] Multilayer Composite Casting and Coating
[5] Module
[6] Spiral Wound
[7] Hollow Fiber
[8] Capillary
[9] Plate and Frame
[10] Electrocoating