

صلى الله عليه وسلم



**پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد**

**در رشته علوم و فناوری نانو**

**عنوان:**

**ساخت و بررسی ساختاری نانو غشاهای تهیه شده با روش پلیمریزاسیون نوری مونومر وینیلی**

**بر پایه پلی سولفون: کاربرد آنها در حذف یونهای فلزی از آب**

**استاد راهنما:**

**دکتر احمد اکبری**

**نگارش:**

**مریم همایونفال**

**بهمن ماه ۱۳۸۷**

## تشکر و قدردانی

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

از استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر احمد اکبری که راهنمایی اینجانب را در انجام این تحقیق به عهده داشته و در به انجام رسیدن این پروژه مرا یاری نمودند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم که همراهی ایشان اگر نبود نمی‌توانستم قدم از قدم بردارم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر صلواتی که از همکاری علمی ایشان بهره‌مند بوده‌ام و به عنوان استاد داور داخل دانشگاه در جلسه‌ی دفاعیه شرکت نموده‌اند تشکر می‌نمایم.

از تشریک مساعی جناب آقای دکتر مهرنیا که به عنوان استاد داور خارج دانشگاه قبول زحمت فرموده و پایان نامه مرا مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاع بنده شرکت نمودند، تشکر می‌نمایم.

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

## چکیده

تهیه غشاهای نانوفیلتراسیون پلی سولفون به منظور جداسازی یونهای فلزی از آب، هدف عمده این تحقیق است. به همین منظور ابتدا غشاهای اولترافیلتراسیون پلی سولفون با روش وارونگی فاز و از سیستم سه جزئی پلی سولفون / N-متیلن - ۲- پیرولیدون / آب تهیه شدند. در گام بعدی و به منظور رسیدن به غشاهای نانوفیلتراسیون، مونومر آبدوست اسید اکریلیک با روش فوتوپلیمریزاسیون در حضور اشعه ماورا بنفش به سطح غشا گرفت شد تا علاوه بر آب دوست کردن سطح غشا و کاهش اندازه روزنه‌های غشا با اعطای بار سطحی منفی به سطح غشا، عملکرد غشا را در جداسازی یون‌ها از آب بهبود بخشد. پلی‌اتیلن-گلایکول به عنوان افزودنی ایجاد کننده حفره در محدوده وسیعی از اوزان مولکولی (از ۲۰۰ تا ۲۰۰۰۰ دالتون) در محلول پلیمری مورد استفاده قرار گرفت. در طی سه مرحله ساخت غشا و بعد از انجام آزمایشات فیلتراسیون، از میان پلی‌اتیلن‌گلایکول‌ها با وزن مولکولی بالا (۲۰۰۰۰، ۱۰۰۰۰ و ۶۰۰۰)، متوسط (۴۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۱۵۰۰) و پایین (۶۰۰، ۴۰۰ و ۲۰۰)، پلی‌اتیلن‌گلایکول‌ها با وزن مولکولی متوسط به عنوان بهترین وزن مولکولی برای ساخت غشاهایی که بالاترین فلاکس را در کنار بیشترین میزان پس زنی یون‌ها داشته باشند، انتخاب شدند. علاوه بر وزن مولکولی پلی‌اتیلن‌گلایکول، شرایط گرفت (زمان گرفت و غلظت مونومر اکریلیک اسید) عوامل تعیین کننده دیگر در کنترل اندازه روزنه‌های غشا هستند. از آزمایشات فیلتراسیون نتیجه شد که با کاهش وزن مولکولی پلی‌اتیلن‌گلایکول و نیز با تشدید پارامترهای گرفت، غشاهایی با اندازه روزنه کوچکتر، نفوذپذیری کمتر و احتباس بیشتر حاصل می‌شود. اسپکتروسکوپی FT-IR حضور اسید اکریلیک و افزایش میزان آن با افزایش زمان گرفت و غلظت مونومر را تایید کرد. تصاویر SEM تغییر در ساختار سطحی و عرضی غشا را در اثر شرایط گرفت و افزودنی‌های

مختلف نشان دادند. تصاویر دو بعدی و سه بعدی AFM برای بررسی تغییر در اندازه دانه‌ها و زبری سطح غشا را تحت تاثیر افزودنی‌های مختلف و شرایط گرفت گوناگون استفاده شد.

# فهرست مطالب

فصل اول اصول بنیادی، تعاریف و مفاهیم اولیه .....	۱
مقدمه.....	۲
تاریخچه .....	۶
۱-۱- تعریف غشا .....	۸
۲-۱- مکانیسم‌های جداسازی .....	۹
۱-۲-۱- نفوذ مولکولی .....	۱۰
۱-۲-۳- اختلاف بار یونی.....	۱۰
۳-۱- انواع فرآیندهای غشایی.....	۱۰
۱-۳-۱- میکرو فیلتراسیون.....	۱۲
۱-۲-۳- اولترا فیلتراسیون.....	۱۲
۱-۳-۳- نانو فیلتراسیون.....	۱۳
۱-۴-۳- اسمز معکوس.....	۱۵
۴-۱- روشهای عملکرد فرآیندهای غشایی.....	۱۸
۵-۱- افت شار هنگام استفاده از غشاها.....	۱۹
۱-۵-۱- پلاریزاسیون غلظت.....	۲۰
۲-۵-۱- انسداد غشا.....	۲۱
۶-۱- اندازه‌گیری و توصیف مشخصات عملکردی غشا.....	۲۳
۱-۶-۱- ضریب نفوذپذیری .....	۲۳
۲-۶-۱- احتباس.....	۲۴
۳-۶-۱- آستانه شکست.....	۲۵
۷-۱- روشهای تهیه انواع ساختارهای غشایی.....	۲۶
۱-۷-۱- غشاهای متقارن.....	۲۶
۱-۱-۷-۱- غشاهای متقارن متراکم.....	۲۷
۲-۱-۷-۱- غشاهای متقارن متخلخل.....	۳۰

۳۷	۱-۷-۲- غشاهای غیرمتقارن
۳۸	۲-۷-۲-۱- غشاهای وارونگی فاز
۴۳	۱-۷-۲-۲- غشاهای کامپوزیتی
۴۵	۱-۸- بررسی پدیده جدایی فاز در سیستم‌های پلیمری
۴۶	۱-۸-۱- ترمودینامیک فرآیند جدایی فاز
۵۱	۱-۸-۲- جدایی فاز در سیستم‌های دو جزئی
۵۵	۱-۸-۳- جدایی فاز در سیستم‌های سه جزئی
۵۷	۱-۸-۴- مکانیسم تشکیل غشا
۶۰	۱-۸-۵- بررسی اثر پارامترهای مختلف روی مورفولوژی غشا
۶۱	۱-۸-۵-۱- نوع پلیمر
۶۱	۱-۸-۵-۲- نوع سیستم حلال / غیر حلال
۶۲	۱-۸-۵-۳- غلظت پلیمر
۶۳	۱-۸-۵-۴- ترکیب درصد حمام انعقاد
۶۵	۱-۸-۵-۵- ترکیب درصد محلول پلیمری
۶۹	۱-۹- مروری بر مقالات
۶۹	۱-۹-۱- مطالعه به منظور انتخاب مواد غشا
۷۰	۱-۹-۲- مطالعه بر روی استفاده از اصلاح کننده‌ها در تهیه غشا
۷۳	۱-۹-۳- مطالعه بر روی اصلاح نوری غشاهای پلی‌سولفونی
<b>۷۷</b>	<b>فصل دوم: تجربیات آزمایشگاهی</b>
۷۸	۲-۱- تجهیزات و مواد مورد استفاده
۷۹	۲-۲- اندازه گیری مشخصات غشا
۷۹	۲-۲-۱- شار آب خالص
۷۹	۲-۲-۲- میزان احتباس
۸۰	۲-۲-۳- آستانه شکست
۸۱	۲-۲-۳-۱- اندازه گیری غلظت پلی‌اتیلن‌گلاکول
۸۲	۲-۳- آماده‌سازی غشاهای اولترافیلتراسیون اولیه

۸۵.....	۴-۲- آزمونهای فیلتراسیون و سل آزمون غشا.....
۸۶.....	۵-۲- اصلاح غشا با استفاده از تکنیک گرافت نوری.....
۸۸.....	۶-۲- آنالیز سطحی با استفاده از تکنیک اشعه مادون قرمز و تبدیل فوریه مادون قرمز.....
۸۹.....	۷-۲- آنالیز غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترون پوششی.....
۸۹.....	۸-۲- آنالیز غشا با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی.....
<b>۹۳.....</b>	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....</b>
۹۴.....	۱-۳- سری اول: ساخت غشاهای PEG -2000, PEG -10000 و PEG -6000.....
۹۴.....	۱-۱-۳- بررسی خصوصیات غشا خام.....
۹۴.....	۱-۱-۳-۱- تغییرات شار جریان عبوری تا رسیدن به حالت پایدار.....
۹۵.....	۱-۱-۳-۲- شار جریان عبوری غشاهای خام.....
۹۷.....	۱-۱-۳-۳- آستانه شکست غشاهای خام.....
۹۸.....	۱-۳-۲- بررسی اثر شرایط گرافت.....
۹۹.....	۱-۳-۱-۲- اثر غلظت اسید اکریلیک بر عملکرد غشا.....
۱۰۷.....	۱-۳-۲-۲- اثر زمان تابش بر عملکرد غشا.....
۱۱۳.....	۱-۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی.....
۱۱۳.....	۱-۳-۱-۳- تصاویر سطح غشا.....
۱۱۴.....	۱-۳-۲- تصاویر سطح مقطع غشا.....
۱۱۷.....	۲-۳- سری دوم: ساخت غشاهای PEG-200, PEG-400 و PEG-600.....
۱۱۷.....	۱-۲-۳- بررسی خصوصیات غشا خام.....
۱۱۷.....	۱-۲-۳-۱- شار جریان عبوری غشاهای خام.....
۱۱۸.....	۱-۲-۳-۲- آستانه شکست غشاهای خام.....
۱۱۹.....	۱-۲-۳-۲- بررسی اثر شرایط گرافت.....
۱۱۹.....	۱-۲-۳-۲-۱- اثر غلظت اسید اکریلیک بر عملکرد غشا.....
۱۲۵.....	۱-۲-۳-۲-۲- اثر زمان تابش بر عملکرد غشا.....
۱۳۰.....	۳-۲-۳- آنالیز مادون قرمز.....
۱۳۲.....	۴-۲-۳- آنالیز میکروسکوپ الکترونی پوششی از سطح غشا.....



۱۳۴.....	۳-۳- سری سوم: ساخت غشاهای PEG-1500 ,PEG-3000 و PEG-4000
۱۳۵.....	۳-۳-۱- بررسی شرایط غشاهای خام.....
۱۳۵.....	۳-۳-۱-۱- شار جریان عبوری غشاهای خام.....
۱۳۶.....	۳-۳-۱-۲- آستانه شکست غشاهای خام.....
۱۳۷.....	۳-۳-۲- بررسی تاثیر شریط گرفت.....
۱۳۸.....	۳-۳-۱- اثر غلظت اسید اکریلیک بر عملکرد غشا.....
۱۴۳.....	۳-۳-۲- اثر زمان تابش بر عملکرد غشا.....
۱۴۸.....	۳-۳-۳- آنالیز مادون قرمز.....
۱۵۰.....	۳-۳-۴- آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی.....
۱۵۰.....	۳-۳-۴-۱- تصاویر دو بعدی.....
۱۵۲.....	۳-۳-۴-۲- تصاویر سه بعدی.....
۱۵۶.....	نتیجه گیری.....
۱۵۸.....	پیشنهادات.....
۱۶۰.....	منابع.....

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱ - معرفی انواع فرآیندهایی غشایی، نوع فازهای درگیر و نیرو محرکه کاربردی آنها..... ۱۱
- جدول ۱-۲ - معرفی ساختاری و کاربردی چهار فرآیند غشایی معمول..... ۱۷
- جدول ۱-۳ - ترکیب درصد محلولهای پلیمری..... ۸۴
- جدول ۱-۴ - ضریب نفوذ نمکها و شعاع هیدرودینامیکی یونها در آب (دمای C ° ۲۵)..... ۱۰۴
- جدول ۲-۳ - شار و خصوصیات ساختاری غشاهای مختلف..... ۱۵۴

## فهرست شکل‌ها و نمودارها

- شکل ۱-۱-۱- ارائه شماتیکی از نحوه جداسدن اجزاء یک ترکیب توسط غشا..... ۸
- شکل ۱-۲-۱- احتباس غشاهای اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون به عنوان تابعی از فشار..... ۱۴
- شکل ۱-۳-۱- ارائه شماتیکی از تعریف (الف): اسمز معمولی، (ب): تعادل اسمزی و (ج): اسمز معکوس..... ۱۵
- شکل ۱-۴-۱- روشهای عملکرد فرآیند غشایی..... ۱۸
- شکل ۱-۵-۱- مقایسه دبی جریان و ضخامت رسوب تشکیل شده بر حسب زمان در فیلتراسیون عمودی و افقی..... ۱۹
- شکل ۱-۶-۱- اندازه‌گیری آستانه شکست از طریق منحنی احتباس ردیابها..... ۲۶
- شکل ۱-۷-۱- نقشه شماتیکی از دو نوع معمول غشاهای متقارن..... ۲۷
- شکل ۱-۸-۱- ارائه شماتیکی از ساختار و نحوه کار با کاردک ریخته‌گری..... ۲۸
- شکل ۱-۹-۱- نمایش شماتیک دستگاه مورد استفاده در ریختن چرخشی..... ۲۹
- شکل ۱-۱۰-۱- دستگاه مورد استفاده برای تهیه غشاهای متقارن به روش پرس مذاب در مقیاس آزمایشگاهی..... ۳۰
- شکل ۱-۱۱-۱- ارائه شماتیکی از فرآیند تهیه غشا به روش رد یونی شامل:
- (الف): تابش غشا با ذرات پر انرژی و (ب): قرارگیری در حمام سونش..... ۳۲
- شکل ۱-۱۲-۱- تصویر SEM از یک غشا پلی کربنات تهیه شده به روش رد یونی..... ۳۳
- شکل ۱-۱۳-۱- تصویر SEM از یک غشا پلی پروپیلن تهیه شده به روش کششی..... ۳۴
- شکل ۱-۱۴-۱- نمایش شماتیکی فرآیند کلوخه‌سازی..... ۳۵
- شکل ۱-۱۵-۱- تصویر SEM غشا پلی تترا فلورو اتیلن تهیه شده به روش کلوخه‌سازی..... ۳۵
- شکل ۱-۱۶-۱- نقشه شماتیکی از دو نوع معمول غشاهای غیرمتقارن..... ۳۸
- شکل ۱-۱۷-۱- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طی فرآیند تبخیر حلال..... ۳۹
- شکل ۱-۱۸-۱- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طی فرآیند جدایی فاز به روش انعقاد از فاز بخار..... ۴۰
- شکل ۱-۱۹-۱- دیاگرام فاز نشان دهنده مسیر ترکیب درصد در طول فرآیند جدایی فاز به روش تبخیر حلال..... ۴۱
- شکل ۱-۲۰-۱- دیاگرام فاز نشان دهنده نحوه تشکیل غشا به روش انعقاد حرارتی..... ۴۲
- شکل ۱-۲۱-۱- مسیر ترکیب درصد در طی تشکیل غشا از طریق فرآیند انعقاد تعلیقی..... ۴۳
- شکل ۱-۲۲-۱- نمایش شماتیکی از ساختار یک غشا کامپوزیتی..... ۴۴
- شکل ۱-۲۳-۱- نمایش شماتیکی از آنتالپی آزاد ترکیب در دمای ثابت T به عنوان تابعی از ترکیب درصد..... ۴۸
- شکل ۱-۲۴-۱- انرژی آزاد ترکیب به عنوان تابعی از ترکیب درصد برای یک ترکیب دوتایدر دو دمای مختلف
- .....  $(H_m > 0) T_2 < T_1$  ۵۱
- شکل ۱-۲۵-۱- منحنی‌های  $\Delta G_m$  و مشتق اول و دوم آن بر اساس جزء حجمی  $\phi$ ..... ۵۳
- شکل ۱-۲۶-۱- دیاگرام فاز دما- ترکیب درصد برای یک محلول دوتایی شامل حلال و پلیمر..... ۵۵
- شکل ۱-۲۷-۱- نمای شماتیکی از آنتالپی آزاد ترکیب به عنوان تابعی از ترکیب درصد برای یک سیستم سه تایی..... ۵۶

- شکل ۱-۲۸- نمایش سه بعدی سطح بینودال در دماهای مختلف برای یک سیستم سه تایی..... ۵۷
- شکل ۱-۲۹- ارائه شماتیکی از یک سیستم سه تایی با یک گپ حلالیت مایع-مایع..... ۵۷
- شکل ۱-۳۰- نمایش شماتیکی از مسیر ترکیب درصد محلول پلیمری بلافاصله بعد از غوطه‌وری در حمام..... ۵۸
- شکل ۱-۳۱- وابستگی اندازه منافذ به سرعت انعقاد..... ۵۹
- شکل ۱-۳۲- دیاگرام فاز سیستم سه گانه ارائه دهنده اثر برهم کنش بین حلال و غیرحلال روی ساختار نهایی غشا..... ۶۲
- شکل ۱-۳۳- مسیر ترکیب درصد برای سیستم سلولزاستات / دی اکسان / آب در غلظتهای مختلف سلولز استات..... ۶۳
- شکل ۱-۳۴- مسیر ترکیب درصد برای سیستم سلولزاستات / دی اکسان / آب در دو جز حجمی مختلف دی اکسان در حمام انعقاد... ۶۴
- شکل ۱-۳۵- مسیر ترکیب درصد برای سیستم سلولزاستات / دی اکسان / آب در سه جزء حجمی مختلف آب در محلول پلیمری ..... ۶۵
- شکل ۱-۳۶- اثر افزودن آب به محلول پلیمری روی ساختار نهایی غشا..... ۶۶
- شکل ۱-۳۷- نمایش اثر اضافه کردن مواد افزودنی بر ساختار غشا از روی دیاگرام فاز..... ۶۸
- شکل ۱-۳۸- ساختار شیمیایی پلی سولفونهای مختلف..... ۷۰
- شکل ۱-۳۹- مکانیسم پیشنهادی برای اصلاح پلی آریل سولفون با مونومر وینیلی تحت تابش اشعه UV..... ۷۵
- شکل ۲-۱- نمای شماتیک سیستم فیلتراسیون با جریان عمود..... ۸۶
- شکل ۲-۲- محفظه تابش اشعه UV شامل: (الف): نمونه غشا (ب): سیلندر چرخان، (ج): محلول مونومری، (د): لامپ UV..... ۸۷
- شکل ۳-۱- افت شار با گذشت زمان عملیات برای غشاهای مختلف..... ۹۵
- شکل ۳-۲- تصاویر SEM از سطح مقطع غشا: (الف): قبل از فشردگی و (ب): بعد از فشردگی..... ۹۵
- شکل ۳-۳- اثر وزن مولکولی پلی اتیلن گلیکول بر شار آب خالص..... ۹۷
- شکل ۳-۴- اثر وزن مولکولی افزودنی بر آستانه شکست و اندازه روزه غشا خام..... ۹۸
- شکل ۳-۵- اثر غلظت اسید اکریلیک بر شار آب خالص بر حسب نوع افزودنی..... ۱۰۰
- شکل ۳-۶- اثر غلظت اسید اکریلیک بر احتباس الکترولیت در غشا PEG-20000..... ۱۰۲
- شکل ۳-۷- اثر غلظت اسید اکریلیک بر احتباس الکترولیت در غشا PEG-6000..... ۱۰۲
- شکل ۳-۸- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس پلی اتیلن گلیکول در غشا PEG-20000..... ۱۰۵
- شکل ۳-۹- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس پلی اتیلن گلیکول در غشا PEG-6000..... ۱۰۵
- شکل ۳-۱۰- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان آستانه شکست و اندازه روزهها در غشا PEG-20000..... ۱۰۶
- شکل ۳-۱۱- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان آستانه شکست و اندازه روزهها در غشا PEG-6000..... ۱۰۶
- شکل ۳-۱۲- اثر زمان تابش بر میزان شار آب خالص بر حسب نوع افزودنی..... ۱۰۷
- شکل ۳-۱۳- اثر غلظت زمان تابش بر احتباس الکترولیت در غشا PEG-20000..... ۱۰۹
- شکل ۳-۱۴- اثر غلظت زمان تابش بر احتباس الکترولیت در غشا PEG-6000..... ۱۰۹
- شکل ۳-۱۵- اثر زمان تابش بر میزان احتباس پلی اتیلن گلیکول در غشا PEG-20000..... ۱۱۰
- شکل ۳-۱۶- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس پلی اتیلن گلیکول در غشا PEG-6000..... ۱۱۱
- شکل ۳-۱۷- اثر زمان تابش بر میزان آستانه شکست و اندازه روزهها در غشا PEG-20000..... ۱۱۱

- شکل ۳-۱۸- اثر زمان تابش بر میزان آستانه شکست و اندازه روزنه‌ها در غشا PEG-6000 ..... ۱۱۲
- شکل ۳-۱۹- تصاویر سطحی SEM از غشاهای
- شکل ۳-۲۰- تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای تهیه شده از افزودنیها با وزنهای مولکولی مختلف
- شکل ۳-۲۱- تصویر SEM از حفره‌های انگشت مانند احاطه شده با ساختار اسفنجی..... ۱۱۳
- شکل ۳-۲۲- اثر وزن مولکولی افزودنی بر شار آب خالص..... ۱۱۴
- شکل ۳-۲۳- اثر وزن مولکولی پلی‌اتیلن‌گلايکول بر آستانه شکست و اندازه روزنه‌های غشا..... ۱۱۵
- شکل ۳-۲۴- اثر غلظت اسید اکریلیک بر شار آب خالص بر حسب نوع افزودنی..... ۱۱۶
- شکل ۳-۲۵- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس الکترولیت‌ها در غشا PEG-600 ..... ۱۱۷
- شکل ۳-۲۶- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس الکترولیت‌ها در غشا PEG-200 ..... ۱۱۸
- شکل ۳-۲۷- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس الکترولیت‌ها توسط غشا PEG-600 ..... ۱۱۹
- شکل ۳-۲۸- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس الکترولیت‌ها توسط غشا PEG-200 ..... ۱۲۰
- شکل ۳-۲۹- اثر غلظت اسید اکریلیک بر آستانه شکست و اندازه روزنه در غشا PEG-600 ..... ۱۲۱
- شکل ۳-۳۰- اثر غلظت اسید اکریلیک بر آستانه شکست و اندازه روزنه در غشا PEG-200 ..... ۱۲۲
- شکل ۳-۳۱- اثر زمان تابش بر شار آب خالص بر حسب نوع افزودنی..... ۱۲۳
- شکل ۳-۳۲- اثر زمان تابش بر میزان احتباس الکترولیت‌ها توسط غشا PEG-600 ..... ۱۲۴
- شکل ۳-۳۳- اثر زمان تابش بر میزان احتباس الکترولیت‌ها توسط غشا PEG-200 ..... ۱۲۵
- شکل ۳-۳۴- اثر زمان تابش بر میزان احتباس پلی‌اتیلن‌گلايکول توسط غشا PEG-600 ..... ۱۲۶
- شکل ۳-۳۵- اثر زمان تابش بر میزان احتباس پلی‌اتیلن‌گلايکول توسط غشا PEG-200 ..... ۱۲۷
- شکل ۳-۳۶- اثر زمان تابش بر آستانه شکست و اندازه روزنه‌ها در غشا PEG-600 ..... ۱۲۸
- شکل ۳-۳۷- اثر زمان تابش بر آستانه شکست و اندازه روزنه‌ها در غشا PEG-200 ..... ۱۲۹
- شکل ۳-۳۸- طیف مادون قرمز غشاهای PEG-600 گرفت شده با اکریلیک اسید ۶٪ در زمانهای تابش
- شکل ۳-۳۹- تصاویر سطحی SEM از غشاهای
- شکل ۳-۴۰- اثر وزن مولکولی افزودنی بر شار آب خالص..... ۱۳۰
- شکل ۳-۴۱- اثر وزن مولکولی افزودنی بر آستانه شکست و اندازه روزنه‌های غشا..... ۱۳۱
- شکل ۳-۴۲- اثر غلظت اسید اکریلیک بر شار آب خالص بر حسب نوع افزودنی..... ۱۳۲
- شکل ۳-۴۳- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس الکترولیت‌ها توسط غشا PEG-3000 ..... ۱۳۳
- شکل ۳-۴۴- اثر غلظت اسید اکریلیک بر میزان احتباس پلی‌اتیلن‌گلايکول در غشا PEG-3000 ..... ۱۳۴

- شکل ۳-۴۵- اثر غلظت اسید اکریلیک بر آستانه شکست و اندازه روزنه‌ها در غشا PEG-3000 ..... ۱۴۲
- شکل ۳-۴۶- اثر زمان تابش بر شار آب خالص بر حسب نوع افزودنی..... ۱۴۳
- شکل ۳-۴۷- لگاریتم شار آب خالص بر اساس (الف) لگاریتم غلظت اسید اکریلیک و (ب) لگاریتم زمان تابش ..... ۱۴۴
- شکل ۳-۴۸- اثر زمان تابش بر میزان احتباس الکترولیت‌ها توسط غشا PEG-3000 ..... ۱۴۵
- شکل ۳-۴۹- اثر زمان تابش بر میزان احتباس پلی‌اتیلن‌گلاکول توسط غشا PEG-3000 ..... ۱۴۶
- شکل ۳-۵۰- اثر زمان تابش بر آستانه شکست و اندازه روزنه‌های غشا PEG-3000 ..... ۱۴۷
- شکل ۳-۵۱- اسپکتروسکوپی مادون قرمز از (الف): غشا PEG-3000 خام و غشا PEG-3000 اصلاح شده در غلظت ۴/۵٪ ..... ۱۴۹
- و زمان تابش (ب): ۱ ساعت، (ج): ۲ ساعت و (د): ۳ ساعت..... ۱۴۹
- شکل ۳-۵۲- تصاویر دو بعدی AFM از سطح غشاهای خام با افزودنی ..... ۱۴۹
- (الف) PEG-1500، (ب) PEG-3000 و (ج) PEG-4000 ..... ۱۵۱
- شکل ۳-۵۳- تصاویر سه بعدی AFM از سطح غشا و دیگرام زبری ..... ۱۵۱
- (الف): غشا خام و (ب): غشا گرفت شده در غلظت ۶٪ و زمان تابش ۱ ساعت، (ج): ۲ ساعت و (د): ۳ ساعت ..... ۱۵۳

## فصل اول

### اصول بنیادی، تعاریف و مفاهیم اولیه

مقدمه

امروزه از نانوتکنولوژی به عنوان یک تکنولوژی همه منظوره یاد می‌شود و این به خاطر تاثیر مهم و عمیقی است که این فناوری می‌تواند روی تمام صنایع و همه‌ی بخش‌های جامعه داشته باشد. نانوتکنولوژی به ما پیشنهاد بهتر ساختن، بیشتر ماندن، تمیزتر بودن و ایمن‌تر بودن را می‌دهد و محصولات هوشمندتری برای خانه‌ها، ارتباطات، دارورسانی، حمل و نقل، کشاورزی و در حالت کلی برای تمامی صنایع فراهم می‌آورد. اولین بار مفهوم نانوتکنولوژی در سخنرانی معروف ریچارد فاینمن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۵۹ با نام "فضاهای زیادی آن پایین است"<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار گرفت [۱]. در سال ۱۹۸۰ ایده‌ی اصلی این تعریف توسط /ریک درکسلر<sup>۳</sup> بیان شد [۱]. فناوری نانو با دستکاری سیستم‌ها در حد اتم‌ها سروکار دارد و در آن از موادی در ابعاد نانومتری ( $10^{-9}$  m) بحث می‌شود.

امروزه پس از گذشت حدود پنجاه سال از زمان مطرح شدن ایده این دانش برای اولین بار، بشر به جایی رسیده که آینده را بدون این علم نمی‌تواند تصور کند و این دنیای کوچک مسیر خود را برای رسیدن به حاکمیت بر دنیای بزرگ آینده به سرعت طی می‌کند. در دنیای فناوری نانو دیگر نمی‌توان بین علوم مختلف مرزهای نسبتاً شفاف گذشته را تعریف کرد. در این دنیا همه علوم مانند شیمی، بیولوژی مولکولی، علم مواد و فیزیک و مکانیک به هم می‌پیوندند تا ترکیب، ابزار یا ماده‌ی بسازند که به عنوان مثال بیماری را در جریان خون شناسایی کند و آن را درمان کند، دارویی بسازد که عوارض جانبی آن بسیار کم باشد و صرفاً به سراغ سلول بیمار برود، ماشین‌هایی بسیار ریز بسازد، نور و انرژی تولید کند، آب را تصفیه کند، و همچنین در توانایی ذخیره اطلاعات در کامیوترها و سرعت آنها تحولی عظیم ایجاد کند.

علم نانو مطالعه اصول اولیه مولکول‌ها و ساختارهای با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. این ساختارها را نانو ساختار می‌نامیم. نانو تکنولوژی، کاربرد این ساختارها در دستگاه‌های با اندازه نانومتری است. در حقیقت نانو تکنولوژی شکل جدیدی از ساخت مواد به وسیله کنترل و دستکاری واحدهای ساختمانی آنها در مقیاس نانو می‌باشد. شاید این سوال در ذهن پدید آید که چه چیزی در مقیاس نانومتری وجود دارد که یک تکنولوژی بر پایه آن بنا نهاده است. آنچه باعث ظهور نانوتکنولوژی شده، نسبت سطح به حجم بالای

<sup>1</sup> Richard Feynman

<sup>2</sup> There's Plenty of Room at the Bottom

<sup>3</sup> K. Eric Drexler



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 توده‌ی 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 مورفولوژی‌های کریستال 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 دسته بندی‌های 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 در اکثر عملیات واحدهای<sup>۱</sup> صنعتی می‌باشد. روشهای جداسازی معمول علاوه بر پیچیدگی‌های طراحی دستگاهی انرژی زیادی را مصرف می‌کنند که هزینه بالای منابع انرژی باعث شده تا تلاشهای فراوانی جهت توسعه و ابداع روشهای نوین در فرآیند جداسازی صورت گیرد.

<sup>۱</sup> Unit Operations

غشا<sup>۱</sup> و فرآیند فیلتراسیون غشایی<sup>۲</sup> 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 ... می‌باشد.

فیلتراسیون غشایی برای مقاصد هم‌چون تغلیظ، استخراج، پالایش محصولات و در تصفیه پساب مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاهای فیلتراسیون پلیمری برحسب اندازه مولکولهایی که پس می‌زنند به چهار دسته اسمز معکوس<sup>۳</sup>، نانوفیلتراسیون<sup>۴</sup>، اولترافیلتراسیون<sup>۵</sup> و میکروفیلتراسیون<sup>۶</sup> طبقه بندی می‌شود. در این میان غشاهای نانوفیلتراسیون به خاطر خصوصیات ویژه‌ای که از نقطه نظر شار خروجی و گزینش پذیری بالا نسبت به دیگر غشاها دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند 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 نانو فیلتراسیون)، 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.

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

---

<sup>1</sup> Membrane

<sup>2</sup> Membrane Filtration

<sup>3</sup> Reverse Osmosis

<sup>4</sup> Nanofiltration

<sup>5</sup> Ultrafiltration

<sup>6</sup> Microfiltration

آنچه که در تمام فرایندهای 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 [۲]:

✓ انجام عملیات جداسازی به طور پیوسته؛

✓ مصرف پایین انرژی؛

✓ سهولت ترکیب با سایر فرآیندهای جداسازی؛

✓ انجام جداسازی در شرایط ملایم دما و فشار؛

✓ سادگی تبدیل به مقیاس صنعتی.

علم و تکنولوژی غشا یک علم بین رشته ای 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، Abbe Nolet در سال ۱۷۴۸ برای تشریح نفوذ آب از میان یک دیافراگم کلمه

Osmosis را ابداع نمود [۳]. در قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم غشاهای هیچ کاربرد صنعتی یا تجاری نداشتند ولیکن به عنوان ابزاری آزمایشگاهی در توسعه پدیده‌های فیزیکی- شیمیایی به کار برده 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.

بعدها و در سال ۱۹۰۷ غشاهای کلودیون (نیتروسولوز) توسط Bechhold مورد توجه قرار گرفت [۳]. این غشاهای بسیار مورد توجه قرار گرفتند تا اینکه در اوایل دهه ۱۹۳۰ غشاهای کلودیون با حفرات کوچک به طریق تجاری تولید شدند. این نوع از غشاهای 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 غشاهای 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 Loeb-Sourirajan بود که از طریق این فرآیند غشاهای اسمز معکوس نامتقارن، بی‌عیب و با شار بالا را می‌توان تولید نمود [۲-۱۰]. این غشاهای 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 Loeb-Sourirajan شاری ۱۰ برابر بیش از غشاهای اسمز معکوس آن زمان را داشتند که 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<sup>۱</sup> (TFC) معروف گردید و هم اکنون 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.

<sup>۱</sup> Thin film composite (TFC)