

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

ساخت و مشخصه‌یابی غشای تبادل کاتیون هتروژن پلی اتر سولفون اصلاح شده با پلی وینیل پیرولیدون

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - پیشرفته

امیر احسانیان مفرد

اساتید راهنما

دکتر احمد محب

دکتر مرتضی صادقی

۱۳۹۳

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی - پیشرفته آقای امیر احسانیان مفرد
تحت عنوان

**ساخت و مشخصه یابی غشای تبادل کاتیون هتروژن پلی اتر سولفون
اصلاح شده با پلی وینیل پیرولیدون**

در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۲۵ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر احمد محب

۱-استاد راهنمای پایان نامه

دکتر مرتضی صادقی

۹-استاد راهنمای پایان نامه

دکتر ارجمند مهربانی

۹-استاد داور

دکتر امیر رزمجو

۳-استاد داور

دکتر مرتضی صادقی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم...

بر خود لازم میدانم از همراهی و راهنمایی همه جانبه‌ی اساتید راهنما، دکتر محب و دکتر صادقی کمال تشکر را داشته باشم و برایشان توفیق روزافزون آرزو مندم .

از آقایان دکتر ارجمند مهربانی و دکتر امیر رزمجو بابت قبول زحمت داوری پایان‌نامه متشکرم.

از دوستان گرانقدرم که پشتیبانی و حمایتشان همیشگی بود، ممنونم.

و در نهایت از خانواده خوبم به خاطر همراهی بی‌منتشان ممنونم.

چکیده

الکترو دیالیز، با کاربرد زیاد در شیرین سازی آب و حذف و بازیابی کاتیون های فلزی، در بین فرآیندهای غشایی، مورد توجه ویژه قرار گرفته است. از این رو مطالعه روی غشاهای این فرآیند مفید به نظر می رسد. به طور کلی غشاهای تعویض یون به دو دسته ی هموژن و هتروژن تقسیم می شوند و معمولاً غشاهای هتروژن دارای مقاومت مکانیکی بهتری هستند.

در پژوهش حاضر، غشاهای تعویض کاتیون هتروژن ساخته و مورد ارزیابی قرار گرفته اند. غشای تولید شده از پلی اتر سولفون که پلی وینیل پیرو لیدون و رزین تعویض یونی در آن با نسبت های مختلف توزیع شده اند، ایجاد می شود. به منظور تحلیل و ارزیابی غشاها، شاخص های ظرفیت تبادل یون، میزان جذب آب، مقاومت شیمیایی در محلول اکسنده، تراوش پذیری یون و پتانسیل الکتریکی غشا مورد بررسی قرار گرفته اند. چهار فاکتور درصد مجموع دو پلیمر، نسبت وزنی دو پلیمر، نسبت رزین به پلیمر و دمای خشک شدن غشا به عنوان عوامل قابل کنترل هستند. به منظور پوشش همزمان تمام متغیرها و پاسخ ها بر مبنای روش طراحی آزمایش تاگوچی ۱۶ نمونه غشا ساخته شد. بر مبنای نتایج به دست آمده، ظرفیت تبادل یون با مقدار رزین و دمای خشک شدن رابطه مستقیم دارد و میزان جذب آب با افزایش رزین، مقدار PVP و مجموع دو پلیمر افزایش نشان می دهد و با افزایش دما کاهش می یابد. همچنین افزایش مقدار رزین و PVP تا حدی باعث کاهش مقاومت در محلول اکسنده می شود. پتانسیل الکتریکی غشا با افزایش رزین و دما، زیاد می شود و مقدار PVP نیز ابتدا پتانسیل را افزایش و سپس موجب کاهش آن می شود. در مورد تراوایی یون، علاوه بر آن که همه ی عوامل در نتیجه دخیل هستند، افزایش هر کدام از آنها، تراوایی را افزایش می دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشانگر پخش رزین ها در پلی اتر سولفون و شکاف های اندک احتمالی است.

در آزمون ظرفیت تبادل یون، بیشترین مقدار به دست آمده در بین نمونه ها ۱/۵۲ meq/g بود و در سنجش پتانسیل الکتریکی غشا، مقدار ۴۶/۶ میلی ولت بیشترین پتانسیل ثبت شده است. بهترین غشا از نظر میزان جذب آب، ۲۳/۱٪ آب جذب می کند و غشایی که کمترین میزان اکسید شدن را در بین نمونه ها دارد، ۲۵/۲٪ وزن خود را در محلول اکسنده از دست می دهد. در آزمون تراوایی، یک نمونه از غشاها، مقدار ۱/۳۳ m/s را از خود نشان داد که بالاترین مقدار را به خود اختصاص داد. شرایط بهینه ی غشاهایی که شرایط بهتری نسبت به نمونه های تولید شده دارند، با نرم افزار برای هر تست به طور جداگانه با نرم افزار مشخص شده است. این غشاها در نهایت پس از تولید و ارزیابی نتایج به بیش از ۹۰٪ پیش بینی های نرم افزار رسیده اند.

کلمات کلیدی: الکترو دیالیز، غشای تعویض یون، روش تاگوچی، محلول پلیمری

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
۱-۱. مقدمه	۲
۲-۱. پروژه‌ی حاضر	۴
فصل دوم: اصول کلی فرآیندهای غشای تعویض یون، مشخصه‌یابی و پژوهش‌های پیشین	
۱-۲. مقدمه	۵
۲-۲. فرآیندهای غشایی	۷
۱-۲-۲. خواص کلی غشاها	۷
۳-۲. معرفی انواع فرآیندها و غشاهای تعویض یون	۹
۲-۴. اصول کلی و کاربردهای الکترودیالیز	۱۱
۵-۲. ساختار غشاهای تعویض یونی و معرفی اجمالی انواع فرآیندهای بر پایه‌ی غشای باردار	۱۵
۱-۵-۲. معرفی مفاهیم مختلف غشاهای مختلف تعویض یون	۱۹
۲-۵-۲. معرفی اجمالی انواع فرآیندهای بر پایه‌ی غشای باردار	۲۸
۶-۲. آزمون‌های لازم به منظور ارزیابی غشاهای تعویض یون	۳۲
۱-۶-۲. پتانسیل غشای تعویض یون	۳۳
۲-۶-۲. ظرفیت تبادل یون	۳۵
۳-۶-۲. جذب آب غشا	۳۵
۴-۶-۲. مقاومت در محیط اکسنده	۳۶
۵-۶-۲. رسانایی (مقاومت) غشای تعویض یون	۳۶

- ۲-۶-۶. تراوایی انتخاب‌پذیر و عدد انتقال غشاهای تعویض یون..... ۳۶
- ۲-۷-۷. مروری بر تحقیقات قبلی در ساخت غشای هتروژن..... ۳۷
- ۲-۷-۱. ارائه‌ی پژوهش‌ها در زمینه‌ی ساخت غشای تعویض یونی هتروژن..... ۳۷
- ۲-۷-۲. جمع‌بندی کارها و ارائه‌ی پروژه‌ی حاضر..... ۴۶
- ۲-۸. معرفی رزینهای تعویض یونی..... ۴۶

فصل سوم: مواد، روشها و تجهیزات به کاررفته

- ۳-۱. مقدمه..... ۵۰
- ۳-۲. ساخت غشاهای مورد نیاز..... ۵۰
- ۳-۳. تجهیزات به کار رفته..... ۵۳
- ۳-۳-۱. سل الکترودیالیز..... ۵۳
- ۳-۳-۲. الکتروود کاری..... ۵۵
- ۳-۳-۳. تامین کننده‌ی جریان مستقیم..... ۵۵
- ۳-۳-۴. الکتروود مرجع..... ۵۵
- ۳-۳-۵. مالتی متر..... ۵۶
- ۳-۳-۶. سنجشگر خصوصیات محلول..... ۵۶
- ۳-۴-۴. چگونگی انجام آزمایشات..... ۵۶
- ۳-۴-۱. تراوش‌پذیری..... ۵۷
- ۳-۴-۲. پتانسیل الکتریکی غشا..... ۵۷
- ۳-۴-۳. تورم ناشی از آب‌پوشیدگی..... ۵۸
- ۳-۴-۴. ظرفیت تبادل یون..... ۵۹
- ۳-۴-۵. مقاومت در مقابل عوامل اکسنده..... ۵۹
- ۳-۴-۶. مطالعات ریخت‌شناسی..... ۶۰

- ۳-۵. طراحی آزمایش ۶۰
- ۳-۵-۱. روش طراحی آزمایش ۶۰
- ۳-۵-۲. هدف طراحی آزمایش ۶۱
- ۳-۵-۳. روش تاگوچی در طراحی آزمایش ها ۶۱
- ۳-۵-۴. پروژه حاضر ۶۳

فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۴-۱. مقدمه ۶۵
- ۴-۲. سنجش ظرفیت تبادل یون غشا ۶۶
- ۴-۳. بررسی پتانسیل الکتریکی غشا ۷۰
- ۴-۴. پایداری در مقابل عوامل اکسنده ۷۴
- ۴-۵. بررسی میزان جذب آب غشا ۷۷
- ۴-۶. تراوش پذیری و شار یون ۸۳
- ۴-۷. تست ساختارشناسی (SEM) ۸۹
- ۴-۸. تعیین غشای بهینه ۹۱

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

- ۵-۱. نتیجه گیری ۹۳
- ۵-۲. پیشنهادات ۹۵
- مراجع ۹۶

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۸	شکل ۱-۲: نمای مختصر انواع غشاها.....
۱۲	شکل ۲-۲: سیر تاریخی توسعه‌ی غشاهای تعویض یون.....
۱۳	شکل ۳-۲: نمای شماتیک سل الکترودیالیز.....
۱۸	شکل ۴-۲: زمینه‌ی پلیمری و بارهای همانام و ناهمانام با بارهای ثابت غشا.....
۱۸	شکل ۵-۲: بنزیل تری متیل آمونیوم (چپ) و بنیان پیریدینیوم (راست)، عوامل به کاررفته در غشاهای تعویض آنیون.....
۲۰	شکل ۶-۲: تولید غشای کاتیونی با استایرن و دی وینیل بنزن.....
۲۰	شکل ۷-۲: تولید غشای آنیونی بر پایه‌ی استایرن.....
۲۱	شکل ۸-۲: غشای تبادل کاتیونی با سولفوناسیون پلی سولفون.....
۲۲	شکل ۹-۲: ساخت غشای تبادل کاتیون از پلی اتر - اترکتون.....
۲۴	شکل ۱۰-۲: ساخت غشای کاتیونی هیبریدی $PEO-[Si(OCH_3)_3]_2$
۲۶	شکل ۱۱-۲: نمای شماتیک فرآیند الکترودیالیز با غشاهای دوقطبی.....
۲۶	شکل ۱۲-۲: فرآیند ایجاد غشای دوقطبی از PPO.....
۲۷	شکل ۱۳-۲: مسیر ساخت و ساختار غشای تعویض یونی آمفوتر توسط نوناکا و همکاران.....
۲۹	شکل ۱۴-۲: سل الکترودی‌یونیزاسیون به منظور تولید آب خالص.....
۳۰	شکل ۱۵-۲: تغلیظ HI با کمک غشای تبادل کاتیون در فرآیند EED.....
۳۱	شکل ۱۶-۲: بازیابی آب و اسید و تصفیه‌ی پساب حاصل از خط شستشوی تولید باتری سرب.....
۳۲	شکل ۱۷-۲: کاربردهای غشاهای تعویض یون در یک نگاه.....
۳۵	شکل ۱۸-۲: توزیع غلظت یون ناهمانام و پتانسیل الکتریکی دونان و نفوذی در غشای تعویض کاتیون.....
۳۸	شکل ۱۹-۲: مقاومت مکانیکی غشا بر حسب درصد رزین، سایز رزین: (۳۳:۱ میکرون، ۱۸:۲ میکرون، ۱۲:۳ میکرون).....
۳۹	شکل ۲۰-۲: ظرفیت تبادل یون غشا بر حسب درصد رزین، سایز رزین: (۳۳:۱ میکرون، ۱۸:۲ میکرون، ۱۲:۳ میکرون).....
۴۰	شکل ۲۱-۲: فرآیند تولید غشای هموزن و هتروژن در تحقیق شاه و همکاران.....
۴۱	شکل ۲۲-۲: ظرفیت تبادل یون برای غشاهای شار (۲۰۰۴) بر حسب غلظت گروه عاملی (۱: تئوری ۲: عملی).....
۴۲	شکل ۲۳-۲: تغییرات دو پارامتر را برای غشاها بر حسب تغییرات مقدار رزین.....

- شکل ۲-۲۴: پتانسیل و بار سطحی در غشاها با نسبت مختلف ABS به HIPS..... ۴۳
- شکل ۲-۲۵: تغییرات عدد انتقال غشا با افزایش درصد نانوذره در غشا در دو محلول تک و دو ظرفیتی..... ۴۴
- شکل ۲-۲۶: تراوش انتخاب پذیر و عدد انتقال نمونه‌ها در درصدهای مختلف پتاسیم پرکلرات..... ۴۴
- شکل ۳-۱: پلی وینیل پیرولیدون (چپ) و پلی اتر سولفون (راست)، دو پلیمر به کاررفته در پروژه حاضر..... ۵۱
- شکل ۲-۳: ساختار DMF..... ۵۲
- شکل ۳-۳: سامانه‌ی اندازه‌گیری سنجش پتانسیل..... ۵۵
- شکل ۳-۴: سامانه‌ی اندازه‌گیری تراوش پذیری به شکل شماتیک..... ۵۷
- شکل ۳-۵: سامانه‌ی اندازه‌گیری پتانسیل به شکل شماتیک..... ۵۸
- شکل ۳-۶: مراحل روش طراحی و تحلیل آزمایش تاگوچی..... ۶۴
- شکل ۴-۱: تغییرات S/N با عوامل چهارگانه مستقل برای تست ظرفیت تبادل یون..... ۶۹
- شکل ۴-۲: تغییرات S/N با عوامل چهارگانه مستقل برای تست پتانسیل الکتریکی..... ۷۲
- شکل ۴-۳: چگونگی رفتار تراوایی انتخاب پذیر و عدد انتقال با تغییر عوامل قابل کنترل..... ۷۴
- شکل ۴-۴: تغییرات S/N با عوامل چهارگانه مستقل برای تست پایداری در محلول اکسند..... ۷۷
- شکل ۴-۵: تغییرات S/N با عوامل چهارگانه مستقل برای تست پایداری در محلول اکسند..... ۸۰
- شکل ۴-۶: تغییرات چگالی بار سطحی و غلظت یون ثابت با تغییرات چهار عامل کنترل شده..... ۸۲
- شکل ۴-۷: تغییرات مقادیر TDS و هدایت بر حسب زمان..... ۸۵
- شکل ۴-۸: تغییرات S/N با عوامل چهارگانه مستقل برای تست تراوایی..... ۸۸
- شکل ۴-۹: تصاویر SEM از ۴ غشای بهینه‌ی نرم‌افزار تراوایی یون (بزرگنمایی ۵۰ برابر)..... ۸۹
- شکل ۴-۱۰: تصاویر SEM از ۴ غشای بهینه‌ی نرم‌افزار (بزرگنمایی ۲۵۰ برابر)..... ۹۰

فهرست جداول

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
جدول ۲-۱: برخی کاربردهای فرآیند ED.....	۱۳
جدول ۲-۲: مقادیر pK برای گروه‌های کاتیونی مختلف.....	۱۷
جدول ۲-۳: گزارش مختصر کارهای انجام شده در زمینه‌ی غشای تعویض یونی هتروژن.....	۴۶
جدول ۳-۱: خصوصیات رزین PUROLITE C-100E.....	۵۳
جدول ۳-۲: پارامترهای مورد بررسی در ساخت غشاها.....	۵۴
جدول ۴-۱: روند طراحی آزمایشات انجام شده.....	۶۶
جدول ۴-۲: مقادیر به دست آمده در سنجش ظرفیت تبادل یونی.....	۶۷
جدول ۴-۳: آنالیز واریانس تست ظرفیت تبادل یون غشا بر حسب مقادیر S/N.....	۶۹
جدول ۴-۴: مقادیر به دست آمده در مجموعه آزمایشات پتانسیل الکتریکی.....	۷۱
جدول ۴-۵: عدد انتقال و تراوایی انتخاب پذیر با استفاده از میانگین پتانسیل ثبت شده.....	۷۳
جدول ۴-۶: آنالیز واریانس تست سنجش پتانسیل الکتریکی بر حسب مقادیر S/N.....	۷۳
جدول ۴-۷: مقادیر به دست آمده در مجموعه آزمایشات مقاومت در محلول اکسنده.....	۷۶
جدول ۴-۸: آنالیز واریانس تست محلول اکسنده بر حسب مقادیر S/N.....	۷۶
جدول ۴-۹: مقادیر تست سنجش میزان جذب آب و S/N.....	۷۹
جدول ۴-۱۰: آنالیز واریانس تست جذب آب بر حسب مقادیر S/N.....	۸۰
جدول ۴-۱۱: چگالی بار سطحی و غلظت یون ثابت در غشاها.....	۸۲
جدول ۴-۱۲: مقادیر S/N و تست سنجش تراوایی.....	۸۴
جدول ۴-۱۳: آنالیز واریانس تست تراوایی بر حسب مقادیر S/N.....	۸۸
جدول ۴-۱۴: غشاهای بهینه در آزمایشگاه.....	۹۱
جدول ۴-۱۵: مشخصات غشاهای بهینه معرفی شده توسط نرم افزار.....	۹۲
جدول ۴-۱۶: نتایج پیش بینی شده و به دست آمده برای غشاهای بهینه.....	۹۲

فصل اول:

مقدمه

۱-۱. مقدمه

با توجه به اهمیت جداسازی در صنایع، انتخاب یک فرآیند جداسازی مناسب جهت دستیابی به محصولاتی با کیفیت بالا و هزینه پایین حائز اهمیت می باشد. بیشتر جداسازی ها هم اکنون بر پایه روش های کلاسیک همچون تقطیر، استخراج و جذب انجام می شود. اگرچه در صنایع شیمیایی تقطیر یک روش شناخته شده برای جداسازی ترکیبات آلی می باشد، لذا به دلیل برخی محدودیت ها و کاستی ها استفاده از روش های نوین همانند فرآیندهای غشایی مورد توجه قرار گرفته است.

در حال حاضر بسیاری از تولیدات صنایع بر مبنای فرآیندهای غشایی پایه گذاری شده است، که باعث ایجاد رقابت زیادی هم در مقوله فناوری و هم در مقوله اقتصادی شده است. در فرآیندهای غشایی، جداسازی اجزا مختلف از یکدیگر به دلیل مکانیسم غربالی، انتقال ممانعتی از درون حفرات باریک غشا و سایر تقابل های بین اجزا و مواد غشا (از قبیل جذب سطحی و تقابل های الکتریکی) صورت می گیرد.

غشا به عنوان یک فاز که اجزای خوراک به صورت انتخابی و با سرعت های متفاوت از آن عبور میکنند، تعریف می گردد. در غشاها، به طور معمول تغییر فازی صورت نمی گیرد و محصولات نیز در همدیگر قابل امتزاج هستند. در فرآیندهای غشایی، جزئی از خوراک که از غشا عبور می کند به نام تراویده^۱ و بخشی که نتواند از غشا عبور کند، نگه داشته شده^۲ نامیده می شود که بر اساس هدف جداسازی، هر کدام از آنها می توانند به عنوان محصول در نظر گرفته شوند. در حالت کلی، روشهای غشایی در مواقعی که غلظت مواد کم باشد کارایی بسیار زیادی دارند. فرایندهای غشایی با داشتن مزایایی چون کاهش مصرف انرژی به دلیل عدم تغییر فاز، حجم کم و عدم نیاز به فضای زیاد، تنوع در شکل و اندازه، افت فشار کم و انتقال جرم زیاد، بالا بودن راندمان جداسازی برای محلول های رقیق، نیاز کم به مواد افزودنی و حلالها، ساده بودن طراحی سامانه های غشایی و سهولت کاربرد آنها در مقیاسهای صنعتی و همچنین به دلیل اینکه دوست دار محیط زیست هستند، از سایر روشهای جداسازی متمایز شده اند. با این حال روش های غشایی، معایبی از قبیل قطبش غلظتی^۳ (تفاوت در قابلیت تراوش پذیری ذرات با اندازه های مختلف سبب می شود که ذراتی که نسبتاً کندتر عبور می کنند در مجاورت غشا تجمع یابند و بدین ترتیب توزیع غلظت در جریان خوراک تغییر می کند.)، گرفتگی غشاها، طول عمر کوتاه غشا و گاهاً انتخاب پذیری و دبی کم عبوری از غشاها را دارند. در بین فرآیندهای غشایی، الکترودیالیز (ED)^۴ با کاربردهای وسیع در نمک زدایی^۵ از آب دریا و شیرین سازی آب، حذف یا بازیابی کاتیون های فلزی و مواد دیگر قابل توجه است.

الکترودیالیز یک فرآیند جداسازی غشایی است که در آن یونها تحت اثر یک اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال شده، از غشاهای باردار عبور می کنند. این پدیده باعث جداسازی اجزای یونی از محلول آبی و دیگر اجزای غیر باردار می شود. این فرآیند برای تصفیه ی پساب های حاوی یون های فلزی کاربرد وسیعی دارند. در این فرایند غشاهایی که دارای بار جزئی شده اند، به صورت پشت سر هم بین دو الکتروود کاتد و آند قرار داده می شوند. بین سل های تشکیل شده از غشاهای آنیونی و کاتیونی، محلول الکتروولیت قرار دارد. با برقرار کردن پتانسیل الکتریکی به دو سر الکتروودها، کاتیون ها از غشاهای کاتیونی دارای بار منفی، عبور کرده و به سمت الکتروود آند مهاجرت می نمایند. آنیون ها نیز با عبور از غشاهای آنیونی دارای بار مثبت، به سمت الکتروود کاتد حرکت می کنند.

از آنجا که غشای تعویض یون مهمترین بخش یک فرآیند تعویض یون است، توجه به ویژگی ها و روش های ساخت آن می تواند ارزشمند باشد. تولید و مشخصه یابی نوعی از غشاهای تعویض یون با نام غشاهای تعویض کاتیون هتروژن که از ترکیب پیونددهنده ی پلیمری و رزین تعویض یونی ایجاد می شود، در این پروژه مورد بررسی قرار می گیرد.

^۱ permeate

^۲ retentate

^۳ Concentration polarization

^۴ electrodialysis

^۵ desalination

۲-۱. پروژه‌ی حاضر

هدف پژوهش حاضر، مطالعه‌ی تجربی بر روی جداسازی و حرکت یون مورد نظر (سدیم در نمک طعام) با استفاده از غشاهایی که به همین منظور ساخته شده است و مشخصه‌یابی غشاهای ساخته شده و چگونگی عملکرد آنها در آزمون‌هایی همچون سنجش پتانسیل الکتریکی، تراوش‌پذیری یون سدیم و همچنین تست‌هایی خارج از سل طراحی شده‌ی الکترودیالیز، همچون مقاومت در برابر اکسیداسیون، ظرفیت تبادل یون^۱، میزان جذب آب^۲ غشا و تصویربرداری SEM^۳ می‌باشد.

در این پژوهش اثر چهار مشخصه گوناگون ۱- درصد ترکیب پلیمری در محلول ۲- نسبت مقدار دو پلیمر به کار رفته ۳- درصد رزین به کار رفته در محلول ۴- دمای خشک شدن غشا بر روی مشخصات غشای ایجاد شده مورد مطالعه قرار گرفته است. به منظور منطقی شدن تعداد آزمایش‌ها از روش طراحی آزمایش به منظور پوشش دادن هر چهار متغیر کمک گرفته شده است.

فصل دوم پایان‌نامه مروری مختصر بر فرآیندهای غشایی، معرفی اجمالی فرآیندهای غشاهای تعویض یون به خصوص الکترودیالیز و کارهای صورت گرفته در حیطه‌ی موضوع پروژه مورد نظر یعنی ساخت غشاهای تعویض کاتیون هتروژن و در نهایت معرفی و توضیح عوامل مورد سنجش دارد.

در فصل سوم مواد، تجهیزات و روش‌های مورد استفاده در این پروژه توضیح داده می‌شوند و در ادامه پایه‌ی علمی و اصول روش طراحی آزمایش به کار رفته (تاگوچی) شرح داده می‌شود.

در فصل چهارم نتایج به همان شکل روش تاگوچی ارائه شده و مورد بررسی قرار می‌گیرند.

در نهایت در فصل پنجم، نتیجه‌گیری کلی از پژوهش حاضر ارائه خواهد شد و پیشنهادهایی برای ادامه‌ی کار، ارائه می‌گردد.

^۱ Ion exchange capacity

^۲ Water uptake

^۳ Scanning Electron Microscopy

فصل دوم:

اصول کلی فرآیندهای غشای تعویض یون،

مشخصه‌یابی و پژوهش‌های پیشین

۲-۱. مقدمه

بیشتر جداسازی‌ها هم‌اکنون بر پایه روش‌های کلاسیک و تعداد کمی هم با روش‌های جدیدی همچون استخراج فوق بحرانی انجام می‌گیرد. اگرچه در صنایع شیمیایی تقطیر یک روش مورد قبول برای جداسازی ترکیبات آلی می‌باشد، لذا به دلیل عدم کارایی این روش در جداسازی بعضی ترکیبات، استفاده از روش‌های نوین همانند فرآیندهای غشایی به ویژه در شیرین‌سازی آب مورد توجه قرار گرفته است.

نمک‌زدایی آب به فرآیندی اطلاق می‌شود که در آن مواد معدنی محلول در آب از جمله نمک از منابع آبی نظیر آب دریا و آب شور جدا می‌گردند. انتخاب روش نمک‌زدایی آب به عوامل گوناگونی از جمله میزان شوری آب، انرژی قابل دسترسی، کیفیت آب خروجی، ظرفیت، فرآیندهای مقدماتی و غیره بستگی دارد. فرآیندهای تصفیه‌ی آب و پساب، امروزه به چهار دسته‌ی کلی طبقه‌بندی می‌شوند:

۱- فرآیندهایی که اساس آنها تغییر فیزیکی در حالت آب است همچون تقطیر یا انجماد،

۲- فرآیندهای غشایی همچون الکترودیالیز و اسمز معکوس (RO)^۱،

۳- فرآیندهایی که اساس آنها بر اساس پیوندها و واکنش‌های شیمیایی است مثل رزین‌های تعویض یونی،

^۱ Reverse osmosis

۴- فرآیندهای بیولوژیکی.

فرآیند رزین تعویض یونی زمانی استفاده می شود که آب با غلظت نمک پایین در دسترس باشد و رسیدن به آب با کیفیت بالا به ویژه برای مصارف صنعتی مورد نظر باشد.

روشهای شیمیایی و فیزیکی که هم اکنون متداول است، به دلیل نیازی که گاهی به مواد شیمیایی به عنوان سرعت دهنده فرآیند دارند یا نقصی که در حذف کامل بعضی آلودگی ها همچون فلزات سنگین دارند، آنها را می توانند در رقابت با فرآیندهای غشایی از میدان خارج کنند. روش های بیولوژیکی علاوه بر نارسایی در بعضی از موارد فضای زیادی را اشغال می کنند که از مشکلات این روش است.

استفاده از فناوری غشایی در صنایع مختلف از قبیل صنایع شیمیایی، غذایی و دارویی با سرعت زیادی در حال توسعه می باشند. این امر به ویژه با وضع قوانین جدید محیط زیستی و عدم کارایی روش های متداول جداسازی اهمیت زیادی می یابد. در بین فرآیندهای غشایی، الکترودیالیز با کاربردهای وسیع در نمک زدایی و موارد متنوع دیگر که در ادامه خواهد آمد، جای خود را در صنایع و آزمایشگاه ها باز کرده است. به طور خلاصه، مهمترین برتری فرآیندهای غشایی به طور کلی می تواند در موارد زیر خلاصه شود:

۱- عدم استفاده از مواد شیمیایی کمکی جهت جداسازی

۲- کنترل جداسازی توسط سینتیک (در مقایسه با کنترل ترمودینامیک در روش های معمول)

۳- هزینه اولیه و مصرف انرژی کمتر

۴- قابلیت افزایش ظرفیت سیستم های غشایی

با این حال در بعضی موارد چالش هایی همچون قطبش غلظتی، دبی کم عبوری عمر کوتاه و گاهی هزینه بالای ساخت موجب راه نیافتن روش های غشایی به طور فراگیر به عنوان جایگزین دیگر روش ها به صنعت شده است.

در این فصل بعد از مروری گذرا بر خصوصیات فرآیندهای غشایی، فرآیندها و انواع غشاهای تعویض یون و روش های ساخت آنها به همراه چند مثال از کاربردهای صنعتی آورده شده است. در ادامه به طور مفصل تر به الکترودیالیز و انواع غشاهای به کاررفته در این فرآیند و همچنین تئوری و پایه علمی مشخصه های غشای تولید شده در این پژوهش مورد بحث قرار گرفته است. در پایان کارهای مشابه دیگر پژوهشگران و برخی نتایج آنها مورد اشاره قرار گرفته است.

۲-۲. فرآیندهای غشایی

غشا مانع جداکننده ای بین دو فاز است که نرخ تراوش اجزای شیمیایی مجاور خود را تعدیل می کند. غشا به عنوان

یک سد فیزیکی، ترکیبات موجود در خوراک را بر اساس اختلاف در اندازه ملکولی، بار الکتریکی و یا میزان

حلالیت آن‌ها در غشا جدا می‌کند.

از نیروی محرکه‌ی جداسازی در فرآیندهای غشایی می‌توان اختلاف غلظت، اختلاف فشار، اختلاف دما و اختلاف پتانسیل را نام برد. هم‌اکنون نیمی از آب شرب دنیا از طریق فرآیندهای غشایی به دست می‌آیند، جداسازی اکسیژن و نیتروژن از هوا و تصفیه پساب‌های صنایعی همچون داروسازی نمونه‌هایی از کاربردهای متنوع غشاها می‌باشد. نخستین بررسی‌های سازمان دهی شده پدیده‌های غشایی را می‌توان در پژوهش‌های دانشمندان قرن هجدهم یافت. برای مثال آبه نولت^۱ عبارت "اسمز" را برای تشریح پدیده تراوش آب از میان دیافراگم در سال ۱۷۴۸ میلادی به کار برد. در طی قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم غشاها کاربرد صنعتی یا تجاری نداشتند اما در آزمایشگاه‌ها برای توسعه‌ی نظریه‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شدند. پس از تولید غشای اسمز معکوس در اوایل دهه‌ی ۶۰ توسط لوئب و سوریراجان^۲ تغییر مهمی در موقعیت فناوری غشایی به وجود آمد. بر پایه‌ی همان شیوه‌ی لوئب و سوریراجان سایر فرایندهای تولید غشا نظیر پلیمریزاسیون سطحی و پوشش‌دهی و قالب‌گیری غشاهای مرکب چندلایه برای تولید غشاهای با عملکرد بالا نیز ایجاد شد. روش‌های دسته‌بندی غشاها، نظیر چیدمان مارپیچی، الیاف توخالی، و قاب و صفحه‌ای پیشرفت‌هایی را در زمینه پایداری غشاها به همراه داشت [۱]. در دهه ۱۹۸۰ میلادی میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و الکترودیالیز به فرایندهای رایجی تبدیل شدند که در بسیاری از نقاط دنیا در واحدهای بزرگ تولیدی نصب شده و مورد استفاده قرار می‌گرفتند.

در یک نوع تقسیم‌بندی می‌توان غشاها را به دو دسته بیولوژیکی و سنتزی تقسیم کرد. همچنین غشا از نظر مولکولی ممکن است همگن یا ناهمگن باشد. غشاهای همگن از نظر ترکیب درصد شیمیایی و ساختار کاملاً یکنواخت می‌باشند. در شکل ۱-۲ انواع غشاها به عنوان نمونه آورده شده است.

۱-۲-۲. ویژگی‌های کلی غشاها

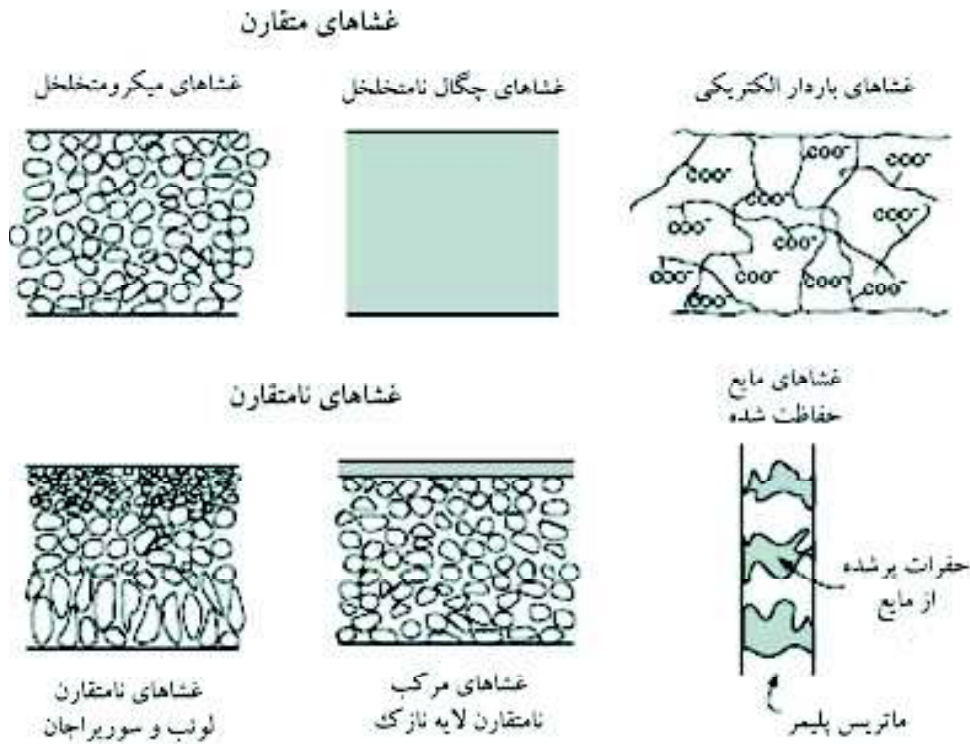
بررسی خواص غشا به لحاظ کمک به امکان پیش‌بینی چگونگی انجام فرآیند جداسازی توسط آنها مفید است. این خواص با توجه به موادی که در ساخت غشا به کار گرفته شده است، روش ساخت و اصلاحات بعدی حاصل می‌گردند. خواص غشا را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی نمود:

❖ ویژگی‌های فیزیکی

الف: اندازه حفره‌های غشا: ذراتی که بزرگتر از اندازه حفرات غشا باشند نمی‌توانند از غشا عبور نمایند. به طور کلی اندازه منافذ غشا به دو صورت قطر منافذ و یا وزن مولکولی پلیمری که بیش از ۹۰ درصد آن توسط غشا دفع شود

^۱ Abbe Nolet

^۲ Loeb-Sourirajan



شکل ۱-۲: نمای مختصر از انواع غشاهای [۱]

(MWCO)^۱ بیان می‌شود. عامل MWCO به طور معمول از طریق اندازه‌گیری میزان عبور یک پلیمر خاص از درون حفره‌های غشا به دست می‌آید.

ب: توزیع اندازه حفرات: اندازه حفرات یک غشا یکسان نیست. هر غشایی یک اندازه اسمی دارد که نشان‌گر متوسط اندازه حفره‌هاست. حفره‌های کوچکتر و بزرگتر از اندازه اسمی نیز در غشا وجود دارند. توزیع اندازه حفره‌های غشا نشان‌دهنده‌ی محدوده‌ی تغییر اندازه‌ی حفره‌ها و تعداد نسبی آنهاست. هر چه توزیع اندازه حفره‌ها یکنواخت‌تر باشد جداسازی در عمل با انتظارات ما نزدیکتر خواهد بود.

ج: تعداد حفره‌ها: تعداد حفره‌ها در واحد سطح، دانسیته حفره نامیده می‌شود. تعداد حفرات بیانگر سهولت اجزایی است که می‌توانند از غشا عبور کنند.

د: شکل حفره‌ها: حفره‌های غشا به ندرت به صورت استوانه‌ای هستند و در اغلب موارد به شکل معابر پر پیچ و خم می‌باشند. به طور مسلم هر چه حفره پیچ و خم کمتری داشته باشد، عبور اجزا از آن ساده‌تر خواهد بود.

و: ضخامت غشا: ضخامت کمتر غشا بیانگر مقاومت کمتر در مقابل انتقال جرم است. غشاهای بسیار نازک دارای یک نگهدارنده هستند که مقاومت مکانیکی لازم را فراهم می‌آورد.

^۱ Molecular Weight Cut Off