

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی نساجی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی نساجی و علوم الیاف

تهیه نانوغشاها بر پایه پلی سولفون و بررسی عملکرد آنها در تصفیه

پسابهای رنگی صنعت نساجی

نگارش

مسعود امینی

اساتید راهنما

دکتر مختار آرامی

دکتر احمد اکبری

استاد مشاور

مهندس رسول چوپانی آذر

مهر ۱۳۸۷



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

تاریخ:
شماره:

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی - ارشد و دکترا

معاونت پژوهشی
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: مسعود امینی
شماره دانشجویی: ۸۵۱۲۸۰۲۷

دانشجوی آزاد
دانشکده: نساجی

بورسیه
رشته تحصیلی: مهندسی نساجی

معادل
گروه: شیمی نساجی و علوم الیاف

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: مختار آرامی
نام و نام خانوادگی: احمد اکبری

درجه و رتبه: دانشیار
درجه و رتبه: استادیار

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: رسول چوپانی آذر

درجه و رتبه: کارشناسی ارشد

عنوان پایان نامه به فارسی:

تهیه نانوغشاها بر پایه پلی سولفون و بررسی عملکرد آنها در تصفیه پسابهای رنگی صنعت نساجی

عنوان پایان نامه به انگلیسی:

Preparation of polysulfone-based nanofiltration membranes and its application for treatment of textile dye effluents

سال تحصیلی: ۱۳۸۶-۸۷

دکترا

ارشد

نوع پروژه: کارشناسی

نظری

توسعه‌ای

بنیادی

کاربردی

تاریخ شروع: ۱۳۸۶/۷/۱ تاریخ خاتمه: ۱۳۸۷/۷/۱۵ تعداد واحد: ۶ سازمان تأمین کننده اعتبار: دانشکده نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

واژه‌های کلیدی به فارسی: وارونگی فازی، گرافت نوری، نانوفیلتراسیون، پلی سولفون، رنگ اسیدی.

واژه‌های کلیدی به انگلیسی: Phase inversion, Photo grafting, Nanofiltration, Polysulfone, Acid dye

| | | | | |
|--------------|-------------|---|---|-------------------|
| مشخصات ظاهری | تعداد صفحات | تصویر <input checked="" type="radio"/> جدول <input checked="" type="radio"/> نمودار <input checked="" type="radio"/> نقشه <input type="radio"/> واژه‌نامه <input type="radio"/> | تعداد مراجع | تعداد صفحات ضمیمه |
| زبان متن | ۹۷ | فارسی <input checked="" type="radio"/> انگلیسی <input type="radio"/> | ۵۱ | ۰ |
| | | چکیده | فارسی <input checked="" type="radio"/> انگلیسی <input checked="" type="radio"/> | |

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه

استاد:

دانشجو:

تاریخ:

امضاء استاد راهنما:

در اینجا لازم می‌دانم از زحمات اساتید گرانقدر آقایان دکتر مختار آرامی و دکتر احمد اکبری که در تمامی مراحل انجام این پروژه از راهنمایی‌های دلسوزانه ایشان بهره‌مند بوده‌ام، کمال تشکر و قدردانی را نمایم.

چکیده

در این تحقیق غشاهای نانوفیلتراسیون با استفاده از گرافت نوری مونومرهای آبدوست اکریلیک اسید بر سطح غشاهای اولترافیلتراسیون تهیه شده است. غشاهای اولترافیلتراسیون اولیه توسط فرآیند وارونگی فاز تر سیستم سه جزئی پلی سولفون (پلیمر) N -متیلن-۲-پیرولیدون (حلال) پلی اتیلن گلایکول (افزودنی) در حمام انعقاد آب تهیه می شود. پلی اتیلن گلایکول به عنوان عامل حفره ساز در محدوده وسیعی از وزنهای مولکولی از ۶۰۰ تا ۲۰۰۰۰ دالتون مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از تغییر وزن مولکولی افزودنی خصوصیات ساختاری و نفوذپذیری غشاهای اولترافیلتراسیون اولیه کنترل می گردد. مشاهده می شود که افزایش وزن مولکولی افزودنی منجر به افزایش نفوذپذیری آب در این غشاها می گردد. با تشدید پارامترهای گرافت همچون زمان تابش و غلظت مونومر هرچند کاهش نفوذپذیری مشاهده می شود ولیکن احتباس مواد آلی و غیرآلی افزایش خواهد یافت. گرافت مونومرهای اکریلیک اسید بر سطح غشاها با استفاده از طیفهای ATR-FTIR تایید گردیده است. به منظور مطالعه تغییرات ساختاری در نتیجه استفاده از افزودنیهای مختلف و شرایط گرافت متعدد، تصاویر SEM از سطح و سطح مقطع غشا مورد استفاده قرار گرفته است.

در نهایت عملکرد یک نانوغشای مناسب برای جداسازی رنگهای اسیدی مختلف، از نقطه نظر وزن مولکولی و بار، مورد بررسی قرار گرفته است. غشای گرافت نوری شده انتخابی بر حسب احتباس و نفوذپذیری عملکرد قابل قبولی را نشان می دهد. احتباس رنگها توسط آنان مابین ۸۶ تا ۹۹/۹ درصد و نفوذپذیری این غشاها برابر با $7/6 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ می باشد. آزمونها در فشارهای عملیاتی مختلف، pH و غلظتهای مختلف نمک انجام گرفت. مشخصات رنگ تحت شرایط عملیاتی مختلف تأثیری اساسی بر عملکرد نانوغشاها دارد. این تحقیق به انتخاب شرایطی مناسب در جداسازی رنگهای اسیدی مختلف در نانوغشای مورد نظر کمک می نماید.

واژه های کلیدی: وارونگی فاز، گرافت نوری، نانوفیلتراسیون، پلی سولفون، رنگ اسیدی.

| | |
|---|----|
| مقدمه | ۱ |
| فصل اول: مفاهیم اولیه و تعاریف | |
| ۱-۱ مقدمه | ۵ |
| ۲-۱ تعریف غشا..... | ۷ |
| ۳-۱ مکانیزمهای جداسازی..... | ۸ |
| ۱-۳-۱ غربال مولکولی..... | ۸ |
| ۲-۳-۱ نفوذ مولکولی | ۸ |
| ۳-۳-۱ اختلاف بار یونی..... | ۹ |
| ۴-۱ طبقه بندی فیلتراسیون های غشایی..... | ۹ |
| ۱-۴-۱ اسمز معکوس | ۹ |
| ۲-۴-۱ نانوفیلتراسیون | ۱۱ |
| ۲-۴-۱ اولترافیلتراسیون..... | ۱۱ |
| ۳-۴-۱ میکروفیلتراسیون..... | ۱۱ |
| ۵-۱ ساختار غشا | ۱۱ |
| ۱-۵-۱ غشاهای متقارن..... | ۱۲ |
| ۲-۵-۱ غشاهای نامتقارن..... | ۱۲ |
| ۶-۱ غشاهای وارونگی فازی..... | ۱۴ |
| ۱-۶-۱ روش انعقاد تعلیقی | ۱۴ |
| ۷-۱ تهیه غشاهای تخت با استفاده از روش انعقاد تعلیقی..... | ۱۷ |
| ۸-۱ روش اصلاح با استفاده از پلیمریزاسیون نوری..... | ۱۸ |
| ۹-۱ عوامل تاثیرگذار بر مورفولوژی غشا | ۱۹ |
| ۱-۹-۱ انتخاب پلیمر..... | ۱۹ |
| ۲-۹-۱ مشخصات محلول پلیمری..... | ۲۰ |
| ۳-۹-۱ حمام انعقاد | ۲۰ |
| ۴-۹-۱ اصلاح کننده های موجود در محلول..... | ۲۱ |
| ۱۰-۱ افت شار هنگام استفاده از غشاها | ۲۱ |
| ۱-۱۰-۱ قطبش غلظت..... | ۲۲ |
| ۲-۱۰-۱ انسداد غشا..... | ۲۲ |
| ۱-۲-۱۰-۱ جذب بر روی سطح غشا..... | ۲۲ |
| ۲-۲-۱۰-۱ انسداد روزه های غشا..... | ۲۲ |
| ۳-۲-۱۰-۱ تشکیل رسوب | ۲۳ |
| ۴-۲-۱۰-۱ تشکیل ژل..... | ۲۳ |
| ۵-۲-۱۰-۱ جرم گرفتگی..... | ۲۳ |
| ۱۱-۱ روشهای عملکرد فرآیندهای غشایی | ۲۴ |
| ۱۲-۱ اندازه گیری و توصیف مشخصات غشا..... | ۲۵ |
| ۱-۱۲-۱ ضریب نفوذپذیری..... | ۲۵ |
| ۲-۱۲-۱ میزان پس زدگی | ۲۶ |
| ۳-۱۲-۱ آستانه شکست..... | ۲۷ |
| ۱۳-۱ مکانیزم انتقال و جداسازی در غشاهای نانوفیلتراسیون..... | ۲۸ |
| ۱۴-۱ پساب صنعت نساجی | ۳۰ |
| ۱۵-۱ کاربرد فرآیندهای غشایی در تصفیه پسابهای نساجی..... | ۳۱ |

| | |
|--|----|
| ۱۶-۱ کاربرد فرآیندهای غشایی در تصفیه پسابهای حمام رنگ..... | ۳۲ |
| فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده | |
| ۱-۲ مقدمه | ۳۵ |
| ۲-۲ خصوصیات غشاهای پلی سولفونی..... | ۳۵ |
| ۳-۲ مطالعات بر روی استفاده از اصلاح کننده‌ها در تهیه غشا | ۳۷ |
| ۴-۲ مطالعات بر روی اصلاح نوری غشاهای پلی سولفونی..... | ۳۸ |
| ۵-۲ مطالعات بر روی بکارگیری نانوغشاها در تصفیه پسابهای رنگی صنعت نساجی | ۴۰ |
| ۶-۲ محدودیت غشاهای کامپوزیتی پلی آمیدی در تصفیه پسابهای رنگین نساجی | ۴۲ |
| ۷-۲ آماده سازی غشاهای مناسب جهت تصفیه پسابهای رنگین | ۴۴ |
| فصل سوم: مواد و روشها | |
| ۱-۳ مقدمه..... | ۴۷ |
| ۲-۳ تجهیزات و مواد مورد استفاده..... | ۴۷ |
| ۳-۳ اندازه گیری مشخصات غشا | ۵۱ |
| ۱-۳-۳ ضریب نفوذپذیری..... | ۵۱ |
| ۲-۳-۳ میزان احتباس..... | ۵۱ |
| ۳-۳-۳ آستانه شکست | ۵۲ |
| ۱-۳-۳-۳ اندازه گیری غلظت پلی اتیلن گلیکول | ۵۳ |
| ۴-۳ آماده سازی غشاهای اولترافیلتراسیون اولیه..... | ۵۳ |
| ۵-۳ آزمونها و سل آزمون غشا..... | ۵۵ |
| ۶-۳ اصلاح غشا با استفاده از تکنیک گرافت نوری | ۵۶ |
| ۷-۳ آنالیز سطحی با استفاده از تکنیک اشعه مادون قرمز..... | ۵۶ |
| ۸-۳ آنالیز غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترون پوششی..... | ۵۶ |
| ۹-۳ کدگذاری نمونه‌ها..... | ۵۷ |
| فصل چهارم: بحث و نتایج | |
| ۱-۴ مقدمه..... | ۵۹ |
| ۲-۴ تغییرات نفوذپذیری تا رسیدن به حالت پایدار..... | ۵۹ |
| ۳-۴ نفوذ پذیری غشاهای خام | ۶۱ |
| ۴-۴ بررسی اثر شرایط گرافت..... | ۶۲ |
| ۱-۴-۴ اثر غلظت اکریلیک اسید..... | ۶۲ |
| ۱-۱-۴-۴ اثر غلظت مونومر بر نفوذپذیری آب خالص..... | ۶۲ |
| ۲-۱-۴-۴ اثر غلظت اکریلیک اسید بر آستانه شکست..... | ۶۳ |
| ۳-۱-۴-۴ اثر غلظت مونومر بر احتباس الکترولیتها..... | ۶۴ |
| ۲-۴-۴ اثر زمان تابش اشعه UV | ۶۷ |
| ۱-۲-۴-۴ اثر زمان تابش بر شار آب خالص..... | ۶۷ |
| ۲-۲-۴-۴ اثر زمان تابش بر آستانه شکست..... | ۶۸ |
| ۳-۴-۴ اثر افزودنی پلی اتیلن گلیکول بر آستانه شکست غشاهای اصلاح شده | ۶۸ |
| ۵-۴ آنالیز سطحی غشاهای اصلاح شده..... | ۶۹ |
| ۶-۴ تصاویر SEM..... | ۷۱ |
| ۱-۶-۴ تصاویر SEM از سطح غشا | ۷۱ |
| ۲-۶-۴ تصاویر SEM از سطح مقطع غشا..... | ۷۲ |

| | |
|---------|---|
| ۷۵..... | ۷-۴ انتخاب غشای مناسب جهت تصفیه پسابهای رنگین..... |
| ۷۶..... | ۸-۴ اثر غلظت نمک بر احتباس آن توسط غشای M^* |
| ۷۷..... | ۹-۴ تغییرات احتباس رنگها با فشار عملیاتی..... |
| ۷۹..... | ۱۰-۴ اثر فشار عملیاتی بر نفوذپذیری..... |
| ۸۱..... | ۱۱-۴ اثر pH بر نفوذپذیری و احتباس رنگ..... |
| ۸۶..... | ۱۲-۴ اثر الکترولیت بر محلول رنگ..... |
| ۹۰..... | ۱۳-۴ نتیجه گیری کلی..... |

پیشنهادات

منابع

مقدمه

پس از خوراک دومین نیاز اساسی انسان آب می‌باشد. وجود آب نقشی اساسی را در بقا بشر و فعالیت‌هایش بر عهده دارد. بکارگیری آب در زمینه‌های صنعتی از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است. هم اکنون در حدود ۵۰٪ از منابع آبی در مصارف خانگی و ۵۰٪ دیگر در مصارف صنعتی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. تداوم افزایش جمعیت انسانها در کره زمین مشکلات زیست محیطی متعددی را در پی دارد، بطوریکه در سالیان اخیر با گسترش روز افزون صنایع مختلف از سویی و قوانین سخت‌گیرانه زیست محیطی از سویی دیگر مسئله پساب واحدهای صنعتی (بخصوص صنعت نساجی) به موضوعی بغرنج تبدیل گشته است. علاوه بر این هزینه‌های بالای آب و انرژی، مبالغ گزافی را بر صنایع تحمیل نموده است. از اینرو اجبار قابل ملاحظه‌ای بر روی صنایع مختلف به منظور احیاء و بازیابی پسابها وجود دارد و باعث گردیده تا تلاشهای فراوانی جهت توسعه و ابداع روشهای نوین در تصفیه پساب صورت گیرد.

صنعت نساجی از جمله صنایعی است که به مقادیر وسیعی آب نیاز دارد و تولید مقادیر بالایی پساب می‌نماید. پسابهای نساجی حاوی مقادیر بالایی رنگ و غلظتهای بالایی از جامدات حل شده (آلی و غیرآلی) و حل نشده می‌باشد. روشهای متعددی به منظور تصفیه پسابهای نساجی وجود دارد، انعقاد-لخته‌سازی^۱، جذب^۲، تصفیه الکتروشیمیایی^۱، ازوناسیون^۲ و فرآیندهای فیلتراسیون از جمله عملیاتیهای مورد استفاده در تصفیه پساب واحدهای نساجی می‌باشد [۲].

¹ Coagulation-flocculation

² Adsorption

فرآیندهای فیلتراسیون غشایی یکی از روشهای متداول در تصفیه پسابهای نساجی می‌باشد. فیلتراسیون غشایی نه فقط در تصفیه پساب به کار برده می‌شود بلکه برای مقاصد دیگری همچون تغلیظ، استخراج و پالایش محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرد. هر چند که فیلتراسیون غشایی نیاز به هزینه راه‌اندازی بالایی دارد، ولیکن به خاطر صرفه‌جویی فوق‌العاده‌ای که از طریق استفاده مجدد از نمکها و آب حاصل می‌شود از اهمیت بالایی برخوردار است. علاوه‌براین فرآیندهای غشایی بر اساس جداسازی فیزیکی آلاینده‌های موجود در پساب عمل می‌کند و بنابراین به تنهایی نیاز به استفاده از مواد شیمیایی دیگر جهت حذف آلاینده‌ها ندارد. با استفاده از پیش‌فیلترها، استفاده از سیستم غشایی مناسب و شستشوی منظم (جهت حذف انسداد) هزینه این فرآیندها را می‌توان به شدت کاهش داد. غشاهای فیلتراسیون پلیمری بر حسب اندازه مولکولهای جدا شده به چهار دسته اسمز معکوس^۳ (RO)، نانوفیلتراسیون^۴ (NF)، اولترافیلتراسیون^۵ (UF) و میکروفیلتراسیون^۶ (MF) طبقه‌بندی می‌شود. در این میان غشاهای نانوفیلتراسیون به خاطر خصوصیات ویژه‌ای که از نقطه نظر شار خروجی و گزینش‌پذیری بالا نسبت به دیگر غشاها دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و مطالعات بسیاری بر روی این نوع از غشاها صورت گرفته است.

فرآیند نانوفیلتراسیون به خاطر دارا بودن بار یونی (مثبت یا منفی) در سطح غشا از اهمیت خاصی برخوردار بوده و رنگینه‌های یونی محلول در آب مانند رنگهای راکتیو، مستقیم، بازی، اسیدی و یونهای دوظرفیتی را به راحتی از پساب جدا می‌نماید. یونهای تک ظرفیتی در جریان عبوری از غشا باقی خواهد ماند، بنابراین به همراه آب تصفیه شده عبوری از غشا، آنان نیز قابل استفاده مجدد می‌باشند به همین منظور از نظر اقتصادی بسیار مطلوب خواهند بود [۳ و ۴].

در این پایان نامه در فصل اول مفاهیم و تعاریف اولیه مربوط به غشاها و فرآیندهای غشایی همچون مکانیزمهای عمل‌کننده در فرآیندهای غشایی، طبقه‌بندیهای مختلف غشاها، تکنیکهای مختلف تهیه غشا، پدیده‌های موثر در افت شار و غیره تشریح می‌گردد. سپس در فصل دوم مروری بر مطالعات انجام گرفته بر روی غشاهای پلی سولفونی، استفاده از افزودنی پلی اتیلن گلیکول در تهیه غشا، اصلاح غشاهای پلی سولفونی با استفاده از تکنیک گرافت پلیمری با اشعه ماورای بنفش و غیره را خواهیم داشت و بررسیهای دیگر محققان در مورد استفاده از نانوگشاها در تصفیه پسابهای رنگی

¹ Electrochemical treatment

² Ozonation

³ Reverse Osmosis

⁴ Nanofiltration

⁵ Ultrafiltration

⁶ Microfiltration

نساجی را مروری اجمالی خواهیم نمود. روشهای مورد استفاده به منظور آزمون و مشخصه‌سازی غشاهای تهیه شده در فصل سوم شرح داده می‌شود. علاوه بر این مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده بدین منظور در این فصل به طور کامل آورده شده است. نتایج بدست آمده از آزمونها در فصل چهارم این پروژه ارائه شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌سولفونی در مجاورت مونومر هیدروفلوریک اکریلیک اسید با استفاده از تکنیک گرافت نوری UV اصلاح می‌گردد. غشاهای اولترافیلتراسیون اولیه با استفاده از فرآیند وارونگی فاز می‌شود. به منظور تهیه غشاهای اولترافیلتراسیون گوناگون از افزودنیها با وزنه‌های مولکولی مختلف استفاده می‌شود و غشاهای نانوفیلتراسیون مختلف از طریق کنترل شرایط گرافت (زمان تابش و غلظت محلول مونومر) تهیه می‌شود. در نهایت عملکرد مناسبترین غشا بر روی تصفیه پساب رنگهای اسیدی مورد بررسی قرار گرفته و شرایط مختلف فرآیند غشایی (فشار، غلظت مونومر و pH) بر روی رنگهای مرتب شده بر اساس بار و وزن مولکولی‌شان مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

فصل اول

مفاهيم اوليه و تعاريف

۱-۱ مقدمه

در سالهای اخیر غشاها و روشهای جداسازی غشایی از یک ابزار آزمایشگاهی ساده به یک فرآیند صنعتی رشد پیدا کرده‌اند. امروزه غشاها در یک مقیاس گسترده برای تولید آب آشامیدنی (به کمک فرآیند اسمز معکوس^۱)، برای تصفیه پسابهای صنایعی همچون صنعت نساجی (به کمک نانوفیلتراسیون^۲)، جهت بازیابی مواد ارزشمند (به وسیله الکترودیالیز^۳)، به منظور تفکیک ماکرومولکولها در صنایع غذایی و دارویی (به کمک اولترافیلتراسیون^۴)، برای دفع اوره و مواد سمی از جریان خون (توسط دیالیز مصنوعی^۵) و به صورت جداسازی و رهايش دارو در صنایع داروسازی کاربرد دارند [۳].

آنچه که در تمام فرآیندهای جداسازی به عنوان یک ضابطه مطرح است آن است که فرآیند جداسازی بایستی از نظر تکنیکی و عملیاتی به سادگی قابل اجرا 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 [۳]:

- 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.

¹ Reverse Osmosis

² Nanofiltration

³ Electrodialysis

⁴ Ultrafiltration

⁵ Artificial dialysis

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 [۵]. در قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم غشاها هیچ کاربرد صنعتی و 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 غشاهای کلودیون (نیترو سلولز) مورد توجه قرار گرفت. این نوع از غشاها اولین نمونه از غشاهای میکروفیلتراسیون بود 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 [۵].

اکتشافی ابتدایی که منجر به سوق دادن پدیده‌های غشایی از آزمایشگاه به صنعت گردید در اوایل دهه ۱۹۶۰ با استفاده از فرآیند لوئب-سوریراجان^۱ [۳ و ۷-۵] بود که از طریق این فرآیند غشاهای اسمز معکوس نامتقارن، بی‌عیب و با شار بالا قابل تولید بود. این غشاها شامل یک فیلم سطحی انتخابگر^۲ و فوق العاده نازک می‌باشد که بر روی یک پایه میکرو متخلخل قرار دارد که ضخیمتر و دارای نفوذپذیری بالاتر است و استحکام مکانیکی لایه سطحی را مهیا می‌سازد. غشاهای حاصله از فرآیند لوئب-سوریراجان که از طریق واکنش جدایی فازی^۳ تهیه می‌شوند 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^۴ (TFC) معروف گردید و هم اکنون اغلب غشاهای مورد استفاده در صنعت از این نوع می‌باشد [۵].

فرآیندهای غشایی که در آنها پدیده انتقال جرم به دلیل اختلاف فشار در عرض غشا صورت می‌پذیرد، بر اساس اندازه کوچکترین مولکولی که از سد غشا عبور می‌کند عبارتند از:

میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس.

¹ Loeb-Sourirajan process

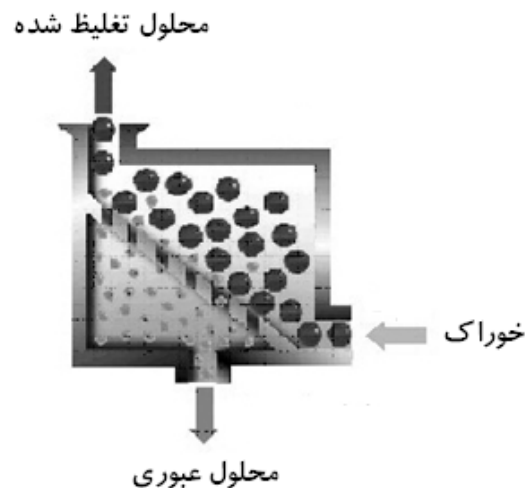
² Selective

³ Phase Separation

⁴ Thin Film Composite

۲-۱ تعریف غشا

در عمومی ترین جمله گفته می شود که "غشا سدی است که دو فاز را از هم جدا می کند و انتقال اجزای شیمیایی مختلف را محدود می نماید" [۳]. شکل (۱-۱) طریقه جداسدن اجزاء یک ترکیب را توسط غشا نشان می دهد.



شکل (۱-۱) نمایش شماتیکی از نحوه جداسدن اجزاء یک ترکیب توسط غشاء

یک غشا می تواند از نظر ساختاری متقارن^۱ یا غیرمتقارن^۲ باشد و از لحاظ طبیعت شیمیایی ممکن است آلی (پلیمری یا مایع) و یا معدنی (فلزی، شیشه ای، سرامیکی و زئولیتی) باشد. غشا می تواند بدون بار، دارای بارهای مثبت یا منفی و یا حتی شامل هر دو بار باشد. ضخامت آن ممکن است کمتر از ۱۰۰ نانومتر تا بیشتر از یک سانتیمتر باشد. انتقال جرم از میان یک غشا ممکن است به وسیله نفوذ یک مولکول تحت میدان الکتریکی، گرادیان غلظت، فشار و یا دما صورت گیرد.

¹ Symmetric Membrane

² Asymmetric Membrane

۱-۳-۱ مکانیزمهای جداسازی

به طور کلی سه نوع مکانیزم جداسازی توسط غشاها وجود دارد [۳]:

۱-۳-۱-۱ غربال مولکولی^۱

فقط ترکیباتی از غشا عبور می‌نمایند که اندازه مولکولی آنان کوچکتر از اندازه حفره‌های غشا باشد. این نوع غشاها که تحت عنوان غشاهای متخلخل^۲ معروفند، برای فیلتراسیون محلولهای مایع-مایع یا مایع-جامد استفاده می‌شود. این مکانیزم در مورد غشاهای میکروفیلتراسیون و اولترافیلتراسیون قابل مشاهده می‌باشد.

بنابه تعریف آیوپاک^۳، غشاهای منفذدار را با توجه به بزرگی قطر روزنه‌ها می‌توان در سه گروه زیر تقسیم بندی کرد:

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

۱-۳-۱-۲ نفوذ مولکولی^۷

در غشاهای بدون حفره یا متراکم^۸، مکانیزم جداسازی بوسیله نفوذ مولکولی در درون فضاهای خالی موجود در ماکرومولکولهای سازنده غشا کنترل می‌شود. غشاهای متراکم همانند مواد هموزنی در نظر گرفته می‌شود که بر حسب عملکرد مکانیکی غشا دارای ضخامتی بین ۱ تا ۳۰۰ میکرومتر می‌باشد. با افزایش ضخامت غشا نفوذپذیری حلال در غشا کاهش می‌یابد. در این غشاها نسبت مناطق بی‌نظم (آمورف) به مناطق منظم (کریستالی) تاثیر به سزایی در عملکرد غشا خواهد داشت.

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

¹ Molecular Sieve

² Porous Membrane

³ IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

⁴ Micro Porous

⁵ Meso Porous

⁶ Macro Porous

⁷ Molecular Diffusion

⁸ Dense Membrane

۳-۳-۱ اختلاف بار یونی

این نوع مکانیزم بیشتر در غشاهای تبادل یونی^۱ و غشاهای نانوفیلتراسیون مشاهده می‌شود. عمل جداسازی در این نوع مکانیزم بواسطه بار یونی مولکول در محلول و دانسیته بار یونی موجود در سطح غشا کنترل و هدایت می‌شود. این مکانیزم تحت نام اثر دونان^۲ مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۴-۱ طبقه بندی فیلتراسیون‌های غشایی

در تمامی فرآیندهای جداسازی، به منظور انتقال مواد از یک فاز به فاز دیگر جهت غلبه بر اختلاف پتانسیل شیمیایی در دو طرف غشا، به نیروی محرکه نیاز داریم. اگر فرآیند جداسازی در یک فاز مایع، تحت تاثیر اختلاف فشار کنترل شود به آن فیلتراسیون غشایی گفته می‌شود که در این حالت حذف حلال (در اکثر مواقع آب) را از یک محلول (یک سوسپانسیون) امکانپذیر می‌سازد. گرادیان فشار روی سطح غشا ممکن است یا ماهیت فیزیکی (فشار هیدروستاتیک) و یا ماهیت شیمیایی (فشار اسمزی^۳) داشته باشد.

فرآیندهای فیلتراسیونی که نیروی محرکه آنان ناشی از اختلاف فشار می باشد بر حسب اندازه مولکولی ماده حل‌شونده به چهار نوع فرآیند اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون دسته‌بندی می‌شود. جدول (۱-۱) روشهای اساسی فیلتراسیون را مورد مقایسه قرار داده است [۳ و ۶].

۱-۴-۱ اسمز معکوس

اندازه حفره‌ها در غشاهای اسمز معکوس کمتر از نانو بوده و این غشاها بسیار متراکم می‌باشند. این نوع از غشاها دارای پس‌زدگی بیش از ۹۵ درصد می‌باشند. میزان پس‌زدگی در این نوع از غشاها از مکانیزم حلالیت-نفوذ^۴ تبعیت کرده و به همین دلیل دبی جریان عبوری از غشا پایین است. فشار مورد استفاده در این فرآیند بین ۲۰ تا ۸۰ بار می‌باشد.

¹ Ion exchange membrane

² Donnan effect

³ Osmotic pressure

⁴ Solution-Diffusion mechanism

جدول (۱-۱) ویژگیهای فرآیندهای غشایی مختلف [۶].

| اسمز معکوس | نانوفیلتراسیون | آلترافیلتراسیون | میکرو و فیلتراسیون | |
|---|--|---|---|-----------------------|
| نامتقارن | نامتقارن | نامتقارن | نامتقارن نامتقارن | مورفولوژی غشا |
| ۱۵۰ nm ۱ nm | ۱۵۰ nm ۱ nm | ۱۵۰-۲۵۰ nm ۱ nm | ۱۰-۱۵۰ nm | ضخامت لایه نازک |
| < ۰/۵ nm | ۰/۵-۲ nm | ۲-۵۰ nm | > ۵۰ nm | شعاع روزنه |
| HMWC, LMWC* کلرید سدیم گلوکز آمینواسیدها | HMWC مونو، دی و الیگو ساکاریدها یونهای منفی چند ظرفیتی | ماکرومولکولها پلی ساکاریدها پروتئینها ویروسها | ذرات گل و خاک باکتریها | مواد پس زده شده |
| استات سلولز | استات سلولز | سرامیک استات سلولز، پلی سولفون پلی وینیلیدین دی فلوراید | سرامیک پلی وینیلیدین دی فلوراید پلی سولفون پلی پروپیلن | جنس غشا |
| لوله‌ای ^۱ مارپیچی یا حلزونی ^۲ صفحه‌ای یا تخت ^۳ | لوله‌ای مارپیچی یا حلزونی صفحه‌ای یا تخت | لوله‌ای مارپیچی یا حلزونی صفحه‌ای یا تخت الیاف توخالی ^۴ | الیاف توخالی لوله‌ای | مدول غشا |
| ۲-۸ مگاپاسکال | ۰/۵-۲ مگاپاسکال | ۰/۵-۱ مگاپاسکال | ۰/۱-۰/۵ مگاپاسکال | فشار عملیاتی |
| نفوذ-حلالیت | غریبال مولکولی دافعه یونی | جابجایی غریبال مولکولی | جابجایی غریبال مولکولی | مکانیزم انتقال |

* منظور از HMWC اجزا با وزن مولکولی بالا و LMWC اجزا با وزن مولکولی پایین می‌باشد.

¹ Tubular membrane module

² Spiral or Wound membrane module

³ Plate and Frame membrane module

⁴ Hollow Fiber membrane module

۱-۴-۲ نانوفیلتراسیون

این فرآیند از نقطه نظر کاربردی و نوع مکانیزم جداسازی بین دو فرآیند اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون قرار می گیرد. اندازه ذرات جدا شده توسط این نوع از غشاها در محدوده نانومتر (۵/۰ تا ۲ نانومتر) بوده و فشار کاربردی بین ۵ تا ۲۰ بار می باشد.

۱-۴-۳ اولترافیلتراسیون

اولترافیلتراسیون برای تغلیظ محلول ماکرومولکولها یا امولسیونها استفاده می شود و حل شونده هایی که دارای وزن مولکولی پایینی می باشند می توانند از این نوع غشا به راحتی عبور نمایند. محدوده فشار مورد استفاده در این نوع فرآیند بین ۵/۰ تا ۱۰ بار می باشد.

۱-۴-۴ میکروفیلتراسیون

این فرآیند برای جداسازی ذرات جامد و سوسپانسیون استفاده می شود و اندازه ذرات جدا شده توسط این غشاها در محدوده ۱۰-۰/۲ میکرومتر قرار می گیرد. با توجه به نوع غشاها که دارای حفره های بزرگی هستند، دبی جریان خروجی بسیار بالا است. محدوده فشار مورد استفاده در این نوع فرآیندها بین ۰/۱ تا ۵ بار می باشد.

۱-۵ ساختار غشاها

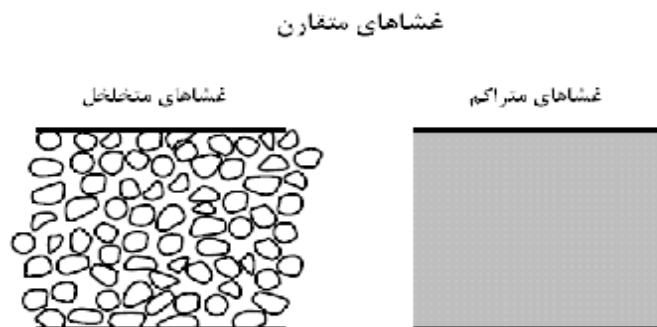
معیارهای مختلفی برای طبقه بندی غشاها وجود دارد ولیکن از آن جهت که کاربرد و نحوه عملکرد غشاها تا حدود زیادی به ساختار آنان وابسته است طبقه بندی ساختاری مناسبترین معیار برای تقسیم بندی غشاها می باشد. بنابراین در ابتدا غشاها به دو نوع آلی و معدنی تقسیم بندی می شوند. غشاهای آلی شامل غشاهای پلیمری و غشاهای مایع^۱ می باشد و غشاهای معدنی نیز از انواع غشاهای فلزی، شیشه ای، زئولیتی و سرامیکی تشکیل شده است [۵].

غشاهای پلیمری به طور کلی به دو نوع متقارن و نامتقارن دسته بندی می شوند. غشاهای متقارن از دو نوع متراکم و متخلخل و غشاهای غیرمتقارن دارای انواع وارونگی فاز و غشاهای کامپوزیتی می باشند. در بین غشاهای پلیمری، غشاهای وارونگی فازی از اهمیت کاربردی، اقتصادی و تجاری خاصی برخوردار می باشند.

^۱ Liquid membrane

۱-۵-۱ غشاهای متقارن

غشاهای نوع متقارن دارای ساختار ثابت در تمام طول ضخامت خود می‌باشند. این غشاها یا ساختار متراکم یکنواختی را دارند و یا دارای خلل و فرجی هستند که به طور تصادفی در تمام طول غشا توزیع شده‌اند. این غشاها دارای دو نوع متراکم و متخلخل هستند. ساختار غشاهای متقارن به طور شماتیک در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۵].

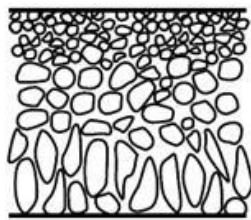


شکل (۱-۲) نمای شماتیک غشاهای متقارن متداول [۵].

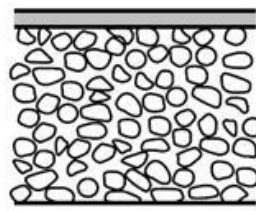
۱-۵-۲ غشاهای نامتقارن

مهمترین غشاهایی که امروزه در فرآیندهای جداسازی استفاده می‌شود دارای ساختاری نامتقارن و پیچیده می‌باشند. غشاهای وارونگی فاز و غشاهای کامپوزیتی دو نوع مهم از غشاهای نامتقارن می‌باشد. تفاوت عمده این دو نوع غشا آن است که غشاهای وارونگی فاز عموماً از یک ماده تشکیل شده‌اند ولی غشاهای کامپوزیتی مرکب از دو نوع ماده مختلف می‌باشند. شکل (۱-۳) نمای شماتیکی از دو نوع متداول از غشاهای نامتقارن را نشان می‌دهد [۳ و ۵].

غشاهای نامتقارن



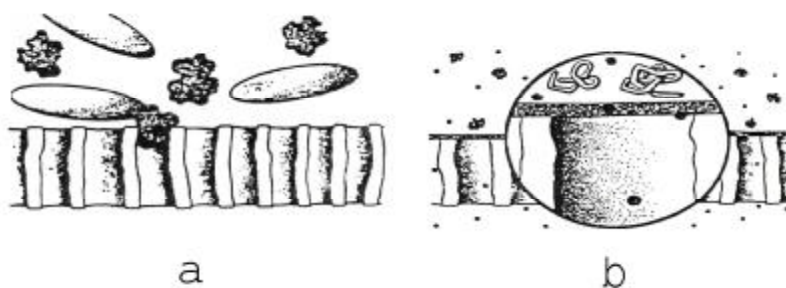
غشای ناهمگن
Loeb-Sourirajan



غشای ناهمگن
کامپوزیتی لایه نازک

شکل (۳-۱) نمای شماتیک از غشاهای غیرمتقارن متداول [۵].

این غشاها خصوصیات لازم برای کاربردهای صنعتی یعنی سرعت انتقال جرم بالا برای ترکیبات خاص و مقاومت مکانیکی خوب را دارا می‌باشند. یک غشای غیرمتقارن مرکب از یک لایه پوسته‌ای نازک با ضخامت 0.1 تا 1 میکرومتر می‌باشد که این لایه دارای انتخابگری^۱ بالا می‌باشد و به دلیل ضخامت کمی که دارد سرعت انتقال جرم را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. این لایه پوسته‌ای^۲ روی یک زیر لایه متخلخل^۳ سوار شده که مقاومت مکانیکی لازم را برای غشا فراهم می‌آورد. در مقایسه با غشاهای متقارن، این غشاها علاوه بر سرعت فیلتراسیون بالاتر دارای مزایای دیگری از قبیل مقاومت بیشتر در برابر انسداد^۴ و فشار عملیاتی پایینتر می‌باشند [۸]. اثر ساختار پوسته‌ای در کاهش انسداد نسبت به غشاهای متقارن در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) نمای شماتیک اثر ساختار پوسته‌ای بر پدیده انسداد (a) ساختار غشایی متقارن (b) ساختار غشایی نامتقارن [۸]

¹ Selectivity

² Skin layer

³ Porous substrate

⁴ Fouling