

گروه مهندسی شیمی

تهیه آزمایشگاهی نانوفیلتر پلی سولفونی ارتقاء یافته برای جداسازی فلزات سنگین از آب

رساله دکترای مهندسی شیمی

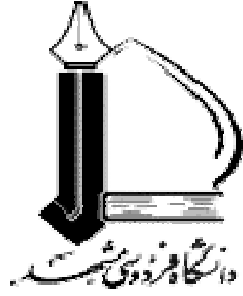
احسان سلجوقی

استاد راهنما

دکتر سید محمود موسوی

شهریور ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

رساله دکترای مهندسی شیمی آقای احسان سلجوقی

تحت عنوان

تهیه آزمایشگاهی نانوفیلتر پلی سولفونی ارتقاء یافته برای جداسازی فلزات سنگین از آب

در تاریخ ۱۳۹۱/۶/۱۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و اصالت و صحت مطالب رساله مورد تایید قرار گرفت.

- | | |
|--------------------------|---|
| دکتر سید محمود موسوی | ۱- استاد راهنمای رساله (رئیس هیات داوران) |
| دکتر سید محمدعلی رضوی | ۲- استاد داور ۱ |
| دکتر عبدالمجید مسکوکی | ۳- استاد داور ۲ |
| دکتر مرتضی اصغری | ۴- استاد داور ۳ |
| دکتر مهدی پورافشاری چنار | ۵- استاد داور ۴ |
| دکتر علی احمدپور | ۶- نماینده تحصیلات تکمیلی |
| دکتر مهدی پورافشاری چنار | مدیر گروه مهندسی شیمی |

ضمن عرض سپاس بی‌پایان در پیشگاه خداوند متعال و واسطه‌های گرانقدر ذات اقدس الهی که همانا ائمه اطهار (ع) می‌باشند، لازم می‌دانم که از استاد ارجمند جناب آقای دکتر موسوی که در طی انجام رساله با رهنمودهای ارزشمند خود، اینجانب را راهنمایی فرمودند تشکر و قدردانی نمایم.

اینجانب احسان سلجوقی دانشجوی دوره دکترا، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: "تهیه آزمایشگاهی نانوفیلتر پلی سولفونی ارتقاء یافته برای جداسازی فلزات سنگین از آب"، تحت راهنمایی آقای دکتر "سید محمود موسوی" متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام دانشگاه فردوسی مشهد و یا Ferdowsi University of Mashhad به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر گردد.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

متن این صفحه باید در ابتدای تمام نسخه های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تاریخ

امضای دانشجو

تقدیم به ساحت مقدس آقا علی بن موسی الرضا (ع) و

خانواده عزیزم

فهرست مطالب:

صفحه	عنوان
۱	چکیده.....
۲	فصل اول: پیشگفتار.....
۷	فصل دوم: غشاء و فرایندهای غشایی.....
۸	۱-۲- غشاء چیست؟.....
۸	۲-۲- توسعه تاریخی غشاها.....
۱۰	۳-۲- تقسیم‌بندی غشاها.....
۱۲	۴-۲- مدولهای غشایی.....
۱۲	۱-۴-۲- مدول قاب و صفحه‌ای.....
۱۳	۲-۴-۲- مدول حلزونی.....
۱۴	۳-۴-۲- مدول لوله‌ای.....
۱۵	۴-۴-۲- مدول الیاف توخالی.....
۱۶	۵-۲- نیروی محرکه در فرآیندهای غشایی.....
۱۹	۶-۲- کاربردهای فرآیندهای غشایی.....
۲۲	۷-۲- مزایای استفاده از فناوری غشایی.....
۲۳	۸-۲- محدودیت‌های استفاده از فناوری غشایی.....
۲۴	فصل سوم: مهم‌ترین روش‌های ساخت و ارتقاء غشاهای پلیمری.....
۲۵	۱-۳- مقدمه.....
۲۵	۲-۳- غشاهای پلیمری متقارن و نامتقارن.....
۲۶	۳-۳- روش ریخته‌گری محلول.....
۲۹	۴-۳- روش ایجاد شیار.....
۳۱	۵-۳- روش استخراج از قالب جامد.....
۳۲	۶-۳- غشاهای حاصل از روش جدایی فاز.....
۳۲	۱-۶-۳- روش جذب بخار آب.....
۳۴	۲-۶-۳- روش انعقاد حرارتی.....
۳۵	۳-۶-۳- روش تبخیر حلال.....
۳۷	۴-۶-۳- روش ترسیب با استفاده از غوطه‌وری.....
۴۱	۷-۳- غشاهای مرکب.....

۴۳ ۱-۷-۳- روش پلیمریزاسیون بین سطحی
۴۴ ۲-۷-۳- پوشش دهی
۴۷ ۸-۳- مروری بر مهمترین روش‌های ارتقاء خاصیت آبدوستی در غشاهای پلیمری
۴۹ ۱-۸-۳- روش پلاسما
۵۱ ۲-۸-۳- تابش پرتو یونی
۵۱ ۳-۸-۳- اتصال اجزاء آبدوست بر سطح به وسیله انجام واکنش شیمیایی
۵۴ ۴-۸-۳- مخلوط کردن افزودنی‌ها با پلیمر آب‌گریز
۵۷ فصل چهارم: مقدمه‌ای بر فلزات سنگین آرسنیک، کادمیم و کروم و نیز حذف آنها به وسیله نانوفیلتراسیون
۵۸ ۱-۴- مقدمه
۵۸ ۲-۴- آرسنیک
۵۸ ۱-۲-۴- کلیاتی در مورد آرسنیک
۵۹ ۲-۲-۴- آرسنیک در محیط زیست
۶۰ ۳-۲-۴- اثرات آرسنیک بر سلامت انسان
۶۱ ۴-۲-۴- استانداردها
۶۱ ۵-۲-۴- تصفیه غشایی (نانوفیلتراسیون) آرسنیک از آب
۶۴ ۳-۴- کادمیم
۶۴ ۱-۳-۴- کلیاتی در مورد کادمیم
۶۵ ۲-۳-۴- کادمیم در محیط زیست
۶۷ ۳-۳-۴- اثرات کادمیم بر سلامت انسان
۶۹ ۴-۳-۴- استانداردها
۷۰ ۵-۳-۴- تصفیه غشایی (نانوفیلتراسیون) کادمیم از آب
۷۰ ۴-۴- کروم
۷۰ ۱-۴-۴- کلیاتی در مورد کروم
۷۱ ۲-۴-۴- کروم در محیط زیست
۷۲ ۳-۴-۴- اثرات کروم بر سلامت انسان
۷۳ ۴-۴-۴- استانداردها
۷۳ ۵-۴-۴- تصفیه غشایی (نانوفیلتراسیون) کروم از آب
۷۴ فصل پنجم: مواد و روش‌ها
۷۵ ۱-۵- مقدمه
۷۵ ۲-۵- مواد اولیه مورد استفاده در تهیه آزمایشگاهی نانوفیلترها
۷۵ ۱-۲-۵- پلی سولفون

۷۶ ۲-۲-۵-۱- متیل-۲- پیرولیدون"
۷۶ ۳-۲-۵- پلی اتیلن گلیکول.....
۷۷ IGEPAL-۴-۲-۵
۷۸ Brij-58-۵-۲-۵
۷۹ Brij-S100-۶-۲-۵
۷۹ Merpil-۷-۲-۵
۸۰ ۳-۵- دستگاههای مورد استفاده در تهیه آزمایشگاهی نانوفیلترها.....
۸۰ ۱-۳-۵- فیلم کش.....
۸۱ ۲-۳-۵- آون.....
۸۲ ۳-۳-۵- همزن مغناطیسی.....
۸۲ ۴-۳-۵- سایر تجهیزات.....
۸۲ ۴-۵- انتخاب عوامل و سطوح آنها جهت تهیه آزمایشگاهی نانوفیلترها.....
۸۳ ۵-۵- مراحل تهیه آزمایشگاهی نانوفیلترها.....
۸۳ ۱-۵-۵- آماده کردن پلیمر پلی سولفون.....
۸۳ ۲-۵-۵- ایجاد محلول همگن.....
۸۳ ۳-۵-۵- حباب زدایی از محلولها.....
۸۵ ۴-۵-۵- ریخته گری محلول و شکل گیری فیلم پلیمری.....
۸۵ ۵-۵-۵- شکل گیری غشاء.....
۸۶ ۶-۵- معرفی ارزیابی های صورت گرفته بر روی نانوفیلترها.....
۸۶ ۱-۶-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۸۸ ۲-۶-۵- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM).....
۸۸ ۳-۶-۵- تعیین میزان آبدوستی با اندازه گیری زاویه تماس.....
۸۹ ۴-۶-۵- ارزیابی نانوفیلترها با استفاده از پیلوت غشایی.....
۸۹ معرفی پیلوت غشایی مورد استفاده.....
۹۰ اندازه گیری "شار آب خالص عبوری".....
۹۱ جداسازی فلزات سنگین از آب.....
۹۲ ارزیابی تمایل به گرفتگی با استفاده از محلول پروتئینی استاندارد.....
۹۴ فصل ششم: نتایج و بحث.....
۹۵ ۱-۶- مقدمه.....
۹۵ ۲-۶- مکانیسم شکل گیری غشاء حاصل از روش "ترسیب به وسیله غوطه وری".....
۹۷ ۳-۶- بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی.....

۹۷Brij-58 تاثیر افزودنی
۱۰۰ PEG400 تاثیر افزودنی
۱۰۲ PEG20000 تاثیر افزودنی
۱۰۶ Brij-S100 تاثیر افزودنی
۱۱۰Mergol و IGEPAL تاثیر افزودنی‌های
۱۱۴ بررسی و توجیه روند حاصله برای ضخامت غشاها
۱۱۵ تاثیر دمای حمام انعقاد
۱۱۷ بررسی نتایج حاصل از آنالیز زاویه تماس
۱۲۰ تاثیر غلظت افزودنی‌ها
۱۲۱ دمای حمام انعقاد
۱۲۴ ارائه و بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری شار آب خالص عبوری از میان غشاها
۱۲۷ ارائه و بررسی نتایج حاصل از اندازه‌گیری جداسازی فلزات سنگین
۱۳۸ تعیین ترکیب و شرایط عملیاتی بهینه جهت دستیابی به نانوفیلتر ارتقاء یافته
۱۴۷ ارزیابی تمایل به گرفتگی با استفاده از محلول پروتئینی
۱۴۷ ارائه تصاویر سطحی از نانوفیلتر بهینه و مقایسه عملکرد آن با نانوفیلتر تجاری
۱۴۹ فصل هفتم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۵۰ ۱-۷- نتیجه‌گیری
۱۵۱ ۲-۷- پیشنهادات
۱۵۲ مراجع

فهرست شکل‌ها:

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: روند تحقیقات انجام شده بر روی سه فرآیند UF، NF و RO در حد فاصل سال‌های ۱۹۸۵ تا ۲۰۰۶.....	۴
شکل ۱-۲: نمایش ترسیمی دو فاز جدا شده توسط یک غشاء.....	۸
شکل ۲-۲: تقسیم‌بندی غشاها بر اساس ساختار و دانه‌بندی.....	۱۱
شکل ۳-۲: شماتیک مدول قاب و صفحه‌ای.....	۱۲
شکل ۴-۲: شماتیک مدول حلزونی و نحوه جریان در آن.....	۱۳
شکل ۵-۲: مدول پوسته و لوله.....	۱۴
شکل ۶-۲: مدول و غشاء الیاف توخالی با انتهای بسته.....	۱۵
شکل ۱-۳: تصویری از دستگاه فیلم کش.....	۲۷
شکل ۲-۳: تهیه آزمایشگاهی غشاء غیر متخلخل متقارن.....	۲۷
شکل ۳-۳: تهیه صنعتی (تجاری) غشاء غیر متخلخل متقارن.....	۲۹
شکل ۴-۳: مراحل تهیه غشاهای حاصل از روش ایجاد شیار.....	۲۹
شکل ۵-۳: تصویری از سطح غشاء حاصل از روش ایجاد شیار.....	۳۰
شکل ۶-۳: تهیه صنعتی (تجاری) غشاهای حاصل از روش جذب بخار آب.....	۳۴
شکل ۷-۳: تهیه صنعتی (تجاری) غشاهای حاصل از روش انعقاد حرارتی.....	۳۵
شکل ۸-۳: ساختار غشاء پلی پروپیلن حاصل از روش انعقاد حرارتی با سرعت‌های متفاوت در مرحله سرد کردن.....	۳۶
شکل ۹-۳: تهیه صنعتی (تجاری) غشاهای حاصل از روش ترسیب به روش غوطه‌وری.....	۳۸
شکل ۱۰-۳: ساختار غشاهای مرکب (الف) تک لایه‌ای (ب) چند لایه‌ای.....	۴۲
شکل ۱۱-۳: مراحل شکل‌گیری یک غشاء پلیمری با استفاده از انجام پلیمریزاسیون بر روی یک پایه متخلخل از جنس PES.....	۴۳
شکل ۱۲-۳: غشاء مرکب شامل یک پایه از جنس PES که لایه‌ای از غشاء متراکم PDMS بر روی آن نشانده شده است.....	۴۵
شکل ۱۳-۳: فرآیند شکل‌گیری غشاء متراکم فوقانی موجود در یک غشاء مرکب.....	۴۵
شکل ۱۴-۳: ساختار پلیمر پلی سولفون.....	۴۹
شکل ۱۵-۳: ساختار پلیمر سلولز استات.....	۴۹
شکل ۱۶-۳: شمایی از رآکتور مورد استفاده در روش پلازما.....	۵۰
شکل ۱-۵: ساختار شیمیایی پلیمر پلی سولفون.....	۷۵
شکل ۲-۵: ساختار شیمیایی پلی اتیلن گلیکول.....	۷۶
شکل ۳-۵: ساختار شیمیایی IGEPAL.....	۷۷
شکل ۴-۵: ساختار شیمیایی Brij-58.....	۷۸

- شکل ۵-۵: تصویر فیلم کش..... ۸۰
- شکل ۵-۶: تصویر آون مدل UFE500 محصول شرکت ممرت..... ۸۱
- شکل ۵-۷: تصویر همزن مغناطیسی مدل F30، محصول شرکت فالک ایتالیا..... ۸۲
- شکل ۵-۸: تصویر یک محلول پلیمری قبل از حباب زدایی (تصویر سمت چپ) و بعد از حباب زدایی (تصویر سمت راست)..... ۸۵
- شکل ۵-۹: مراحل شکل گیری یک غشاء از زمان ریخته‌گری محلول اولیه آن بر روی صفحه شیشه‌ای و فروبری در حمام انعقاد تا زمان شکل گیری غشاء نهایی و کنده شدن آن از سطح شیشه..... ۸۶
- شکل ۵-۱۰: میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۸۷
- شکل ۵-۱۱: میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)..... ۸۸
- شکل ۵-۱۲: دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس..... ۸۹
- شکل ۵-۱۳: پایلوت نانوفیلتراسیون..... ۹۰
- شکل ۵-۱۴: دستگاه طیف سنج جذب اتمی از نوع پیشرفته Varian spectra AA-220 جهت تعیین غلظت فلزات سنگین..... ۹۲
- شکل ۵-۱۵: تصویر حمام التراسونیک (مدل KUDOS SK3310HP)..... ۹۳
- شکل ۶-۱: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-58 استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر)..... ۹۷
- شکل ۶-۲: تصاویر SEM حاصل از قسمت فوقانی برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-58 استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰۰ برابر)..... ۹۸
- شکل ۶-۳: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-58 استفاده شده و در حمامی با دمای 25°C شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر)..... ۹۸
- شکل ۶-۴: تصاویر SEM حاصل از قسمت فوقانی برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-58 استفاده شده و در حمامی با دمای 25°C شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰۰ برابر)..... ۹۹
- شکل ۶-۵: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی PEG400 استفاده شده است..... ۱۰۱
- شکل ۶-۶: تصاویر SEM حاصل از سطح زیرین دو مورد از غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی PEG400 استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۵۰۰۰ برابر)..... ۱۰۲
- شکل ۶-۷: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی PEG20000 استفاده شده است (بزرگنمایی ۱۰۰ برابر)..... ۱۰۳
- شکل ۶-۸: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی PEG20000 استفاده شده است (بزرگنمایی ۲۵۰ برابر)..... ۱۰۴
- شکل ۶-۹: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-S100 استفاده شده است (بزرگنمایی ۲۰۰ برابر)..... ۱۰۷
- شکل ۶-۱۰: تصاویر SEM حاصل از قسمت فوقانی برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-S100 استفاده شده است (بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر)..... ۱۰۷
- شکل ۶-۱۱: تصاویر SEM حاصل از سطح زیرین غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-S100 استفاده شده است (بزرگنمایی: ۵۰۰۰ برابر)..... ۱۰۹
- شکل ۶-۱۲: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی IGEPAL استفاده شده است..... ۱۰۹

- ۱۱۰ شده است (بزرگنمایی ۱۰۰ برابر).....
- شکل ۶-۱۳: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی IGEPAL استفاده شده است (بزرگنمایی ۲۵۰ برابر).....
- ۱۱۱ شده است (بزرگنمایی ۲۵۰ برابر).....
- شکل ۶-۱۴: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Merpol استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر).....
- ۱۱۲ شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر).....
- شکل ۶-۱۵: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Merpol استفاده شده و در حمامی با دمای 25°C شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر).....
- ۱۱۲ شده و در حمامی با دمای 25°C شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر).....
- شکل ۶-۱۶: تصاویر SEM حاصل از قسمت فوقانی برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Merpol استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰۰ برابر).....
- ۱۱۳ شده و در حمام سرد شکل گرفته‌اند (بزرگنمایی: ۱۰۰۰ برابر).....
- شکل ۶-۱۷: تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۱۸ تاثیر غلظت افزودنی PEG400 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۱۸ تاثیر غلظت افزودنی PEG20000 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۱۸ تاثیر غلظت افزودنی Brij-S100 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۱۹ تاثیر غلظت افزودنی IGEPAL و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۱۹ تاثیر غلظت افزودنی Merpol و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۱۹ تاثیر غلظت افزودنی Merpol و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی زاویه تماس حاصل از غشاهای پلی سولفونی.....
- شکل ۶-۲۳: زاویه تماس غشاهای شکل گرفته در حمام سرد: عاری از افزودنی (تصویر بالا) و حاوی ۶ درصد وزنی از افزودنی Brij-58 (تصویر پایین).....
- ۱۲۱ تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۵ تاثیر غلظت افزودنی PEG400 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۵ تاثیر غلظت افزودنی PEG20000 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۵ تاثیر غلظت افزودنی Brij-S100 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۶ تاثیر غلظت افزودنی IGEPAL و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۶ تاثیر غلظت افزودنی Merpol و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۶ تاثیر غلظت افزودنی Merpol و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی شار آب خالص عبوری از میان غشاهای پلی سولفونی.....
- شکل ۶-۳۰: تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۸ تاثیر غلظت افزودنی PEG400 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....
- ۱۲۸ تاثیر غلظت افزودنی PEG400 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....

۱۲۸	شکل ۳۲-۶: تاثیر غلظت افزودنی PEG400 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف کادمیم توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۲۹	شکل ۳۳-۶: تاثیر غلظت افزودنی PEG20000 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۲۹	شکل ۳۴-۶: تاثیر غلظت افزودنی Brij-S100 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۲۹	شکل ۳۵-۶: تاثیر غلظت افزودنی Brij-S100 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف کروم توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۳۰	شکل ۳۶-۶: تاثیر غلظت افزودنی IGEPAL و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۳۰	شکل ۳۷-۶: تاثیر غلظت افزودنی IGEPAL و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف کادمیم توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۳۰	شکل ۳۸-۶: تاثیر غلظت افزودنی Merspol و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنات توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۳۶	شکل ۳۹-۶: تصاویر SEM غشاهایی که در آنها با افزایش غلظت افزودنی، میزان حذف آرسنات کاهش یافته است.....
۱۳۷	شکل ۴۰-۶: تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 و تغییر در دمای حمام انعقاد بر روی حذف آرسنیت توسط غشاهای پلی سولفونی.....
۱۳۷	شکل ۴۱-۶: تصاویر شماتیک از سطح غشاها که بیانگر تاثیر اندازه حفرات و نظم آنها در حذف حل شونده (دایره مشکی) می باشند.....
۱۴۰	شکل ۴۲-۶: تصاویر SEM حاصل از برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-58 استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته اند (بزرگنمایی: ۱۰۰ برابر).....
۱۴۱	شکل ۴۳-۶: تصاویر SEM حاصل از قسمت فوقانی برش عرضی غشاهایی که در ساخت آنها از افزودنی Brij-58 استفاده شده و در حمام سرد شکل گرفته اند (بزرگنمایی: ۱۰۰۰ برابر).....
۱۴۱	شکل ۴۴-۶: تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 بر شار آب خالص عبوری از میان غشاهای حاصل از حمام سرد.....
۱۴۲	شکل ۴۵-۶: تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 بر میزان حذف آرسنات توسط غشاهای حاصل از حمام سرد.....
۱۴۲	شکل ۴۶-۶: تاثیر غلظت افزودنی Brij-58 بر زاویه تماس غشاهای حاصل از حمام سرد.....
۱۴۵	شکل ۴۷-۶: روند نزولی کاهش در میزان زاویه تماس در اثر حضور افزودنی Brij-58 در خصوص غشاهایی که در حمام سرد شکل گرفته اند: عاری از Brij-58 (تصویر بالا)، حاوی ۶ درصد وزنی Brij-58 (تصویر وسط) و حاوی ۱۰ درصد وزنی Brij-58 (تصویر پایین).....
۱۴۶	شکل ۴۸-۶: شمایی از نحوه توزیع ماده فعال سطحی در حین شکل گیری غشاء درون حمام انعقاد.....
۱۴۷	شکل ۴۹-۶: تصاویر دو بعدی حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) در خصوص نانوفیلتر بهینه حاصل از این رساله.....

فهرست جداول:

صفحه	عنوان
۵	جدول ۱-۱: کاربردهای فرایندهای نانوفیلتراسیون (NF) در صنایع مختلف.....
۱۶	جدول ۱-۲: طبقه‌بندی فرآیندهای غشایی بر اساس نیروی محرکه اعمال شده.....
۱۷	جدول ۲-۲: مقایسه فرآیندهای غشایی با نیروی محرکه اختلاف فشار.....
۱۸	جدول ۳-۲: فرآیندهای تصفیه و اندازه ذرات/حل‌شونده‌ها.....
۲۰	جدول ۴-۲: فرآیندهای غشایی و خصوصیات آن‌ها.....
۲۰	جدول ۵-۲: برخی کاربردهای رایج فرآیندهای غشایی.....
۲۱	جدول ۶-۲: کاربردهای فرآیندهای غشایی در صنایع غذایی.....
۶۴	جدول ۱-۴: نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده در خصوص میزان حذف آرسنیک (آرسنات) توسط نانوفیلترهای تجاری.....
۶۵	جدول ۲-۴: مقادیر طبیعی کادمیم در محیط زیست.....
۷۰	جدول ۳-۴: نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده در خصوص میزان حذف کادمیم توسط نانوفیلترهای تجاری.....
۷۳	جدول ۴-۴: نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده در خصوص میزان حذف کروم توسط نانوفیلترهای تجاری... ..
۷۵	جدول ۱-۵: خواص پلیمر پلی سولفون.....
۷۶	جدول ۲-۵: خواص حلال NMP.....
۷۷	جدول ۳-۵: خواص افزودنی PEG400.....
۷۷	جدول ۴-۵: خواص افزودنی PEG2000.....
۷۸	جدول ۵-۵: خواص افزودنی IGEPAL.....
۷۹	جدول ۶-۵: خواص افزودنی Brij-58.....
۷۹	جدول ۷-۵: خواص افزودنی Brij-S100.....
۸۰	جدول ۸-۵: خواص افزودنی Merpol.....
۸۴	جدول ۹-۵: ترکیب کلیه محلول‌های پلیمری مورد استفاده جهت تهیه آزمایشگاهی نانوفیلترها.....
۱۱۶	جدول ۱-۶: ضخامت غشاهای ساخته شده.....
۱۴۴	جدول ۲-۶: نتایج تحقیقات جدید در خصوص ارتقاء آبدوستی غشاهای پلی‌سولفونی.....
۱۴۸	جدول ۳-۶: نتایج حاصل از مقایسه عملکرد نانوفیلتر بهینه با نانوفیلتر تجاری.....

چکیده

در این رساله نانوفیلترهای نوین پلی سولفونی با استفاده از تکنیک ساخت "ترسیب به وسیله غوطه‌وری" تهیه شده و برای جداسازی فلزات سنگین از آب مورد استفاده قرار گرفتند. ۱- متیل ۲- پیرولیدون (NMP) به عنوان حلال پلیمر، آب مقطر به عنوان ضد حلال و نیز Brij-58، PEG400، PEG20000، Brij-S100، IGEPAL و Mersol به عنوان افزودنی‌های آبدوست انتخاب شدند. تاثیر عواملی چون نوع و غلظت افزودنی‌ها و نیز دمای حمام انعقاد بر روی ساختار، خواص و عملکرد غشاهای حاصله با استفاده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، زاویه تماس و پایلوت غشایی مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج حاکی از آن بودند که به طور کلی با افزایش غلظت افزودنی‌ها و کاهش در دمای حمام انعقاد، میزان حذف فلزات سنگین افزایش یافتند. افزایش دمای حمام انعقاد (استفاده از حمام با دمای 25°C) در خصوص ۲ افزودنی ثقیل تر PEG20000 و Brij-S100 به شکل‌گیری غشاهایی با آبدوستی بیشتر منجر گردید. این در حالی است که در خصوص ۴ افزودنی دیگر، استفاده از حمام سرد با دمای 0°C ، شکل‌گیری غشاهایی با آبدوستی بیشتر که از تمایل کمتری برای گرفتگی برخوردار بودند را به دنبال داشت. افزایش در دمای حمام انعقاد از 0°C به 25°C و نیز افزایش غلظت افزودنی‌ها از ۰ به ۲ و سپس ۴ درصد وزنی باعث گردید که تخلخل، ضخامت و شار آب خالص عبوری از میان غشاهای حاصله افزایش یابند. افزایش بیشتر در غلظت افزودنی‌ها از ۴ به ۶ درصد وزنی در خصوص دو افزودنی سبکتر Brij-58 و PEG400 دوباره روند فوق را حاصل نمود اما در خصوص ۴ افزودنی دیگر باعث شد که تخلخل، ضخامت و شار آب خالص عبوری از میان غشاهای حاصل از آنها کاهش یابند. ترکیب $15/75/10$ درصد وزنی از PSF/NMP/Brij-58 در فیلم ریخته‌گری شده و فرو بردن آن در حمام آب سرد، شکل‌گیری غشایی با حداکثر آبدوستی (دارای زاویه تماسی معادل 25 درجه) که از قابلیت حذف خیلی زیاد فلزات سنگین آرسنیک، کادمیم و کروم (به ترتیب ۹۸، ۹۴ و ۷۸ درصد) برخوردار بود را به دنبال داشت.

کلمات کلیدی: غشاء، پلی سولفون، نانوفیلتراسیون، آبدوستی، فلزات سنگین

فصل اول

پیشگفتار

فناوری جداسازی غشایی نسبت به فرآیندهای معمول و رایج جداسازی دارای برتری‌های فراوانی می‌باشد که از جمله آن‌ها می‌توان به مصرف انرژی کمتر (به علت عدم تغییر فاز در غالب این روش‌ها و نیز انجام آن‌ها در دماهای پایین)، کم بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه، توانایی جداسازی مواد حساس به دما در صنایع غذایی، دارویی و بیوتکنولوژی، زیاد بودن نرخ انتقال جرم، سهولت در افزایش مقیاس، سازگاری با محیط‌زیست، هزینه تعمیر و نگهداری کم و نیز انعطاف‌پذیری زیاد برای انجام انواع فرآیندهای جداسازی اشاره نمود. علاوه بر این، انجام برخی از جداسازی‌هایی که توسط فرآیندهای غشایی صورت می‌گیرند توسط سایر روش‌های جداسازی امکان‌پذیر نیستند. وجود مزایای فوق استفاده روزافزون از غشاها در صنایع مختلف مرتبط با جداسازی اعم از شیرین‌سازی آب، تصفیه پساب^۱، صنایع نفت و گاز، صنایع لبنی و ... را به دنبال داشته است. در واقع فرآیندهای غشایی به عنوان روش‌های جایگزین مناسبی برای فرآیندهای قدیمی نظیر تقطیر^۲، تبخیر^۳، جداسازی جزء به جزء^۴، جذب سطحی^۵، استخراج^۶ و ... مطرح گردیده و زیرمجموعه‌های متنوعی از آنها ارائه شده‌اند [۱].

نانوفیلتراسیون^۷ (NF) به عنوان یکی از مهمترین زیرمجموعه‌های فرایندهای غشایی، در سال ۱۹۷۰ به عرصه علمی و صنعتی جهان معرفی گردید. نانوفیلتراسیون را می‌توان حد فاصل بین دو فرآیند اسمز معکوس^۸ (RO) و اولترافیلتراسیون^۹ (UF) در نظر گرفت. غشاهای NF متراکم^{۱۰} مشابه با غشاهای RO می‌باشند درحالی‌که غشاهای NF غیر متراکم^{۱۱} را می‌توان در دسته غشاهای UF طبقه‌بندی نمود. در واقع، اختلاف فشار بسیار زیاد مورد نیاز برای فرآیند RO که از ساختار بسیار متراکم غشاء مورد استفاده در آن (در حد آنگستروم) ناشی شده و هزینه‌های عملیاتی را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد، محققان را بر آن داشت تا در اوایل دهه ۷۰ میلادی

¹ Wastewater

² Distillation

³ Evaporation

⁴ Fractionation

⁵ Adsorption

⁶ Extraction

⁷ Nanofiltration

⁸ Reverse osmosis

⁹ Ultrafiltration

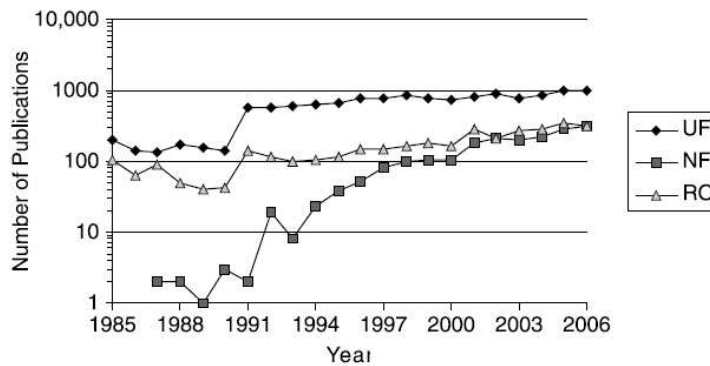
¹⁰ Tight NF membrane

¹¹ Loose NF membrane

غشاهایی تهیه کنند که حفرات سطحی آنها در قیاس با غشاهای RO تا حدی بزرگ تر بوده (در حد چند نانومتر) و در نتیجه، به فشار عملیاتی کمتری نیاز داشتند [۲ و ۳].

این غشاهای RO فشار پایین که با عنوان نانوفیلترها معرفی شدند، در اوایل دهه ۸۰ میلادی به تدریج تکامل یافته و اولین کاربردهای جدی آنها گزارش گردید.

مطابق شکل ۱-۱ از نیمه دوم دهه ۹۰ میلادی به بعد، تحقیقات درباره نانوفیلتراسیون به طور گسترده‌ای افزایش یافته و کاربردهای موفقیت آمیز متعددی برای آن ثبت گردیده است. با ادامه تحقیقات، غشاهایی بهتر و مقاوم تر در برابر خوردگی و یا گرفتگی ارائه شده‌اند که از جمله آنها می‌توان به نانوفیلترهای سرامیکی و یا نانوفیلترهای پلیمری مقاوم در مقابل حلال^۱ اشاره نمود [۳].



شکل ۱-۱: روند تحقیقات انجام شده بر روی سه فرآیند UF، NF و RO

در حد فاصل سال‌های ۱۹۸۵ تا ۲۰۰۶ [۳]

نانوفیلترها ابتدا صرفاً در صنایع غذایی و به منظور جداسازی لاکتوز از نمک‌های تک‌ظرفیتی موجود در آب پنیر مورد استفاده قرار گرفتند، اما امروزه این غشاها به طور گسترده و در صنایع مختلف مرتبط با جداسازی اعم از تصفیه آب و پساب به کار گرفته می‌شوند. فهرست کاملی از کاربردهای گسترده NF در جدول ۱-۱ ارائه شده است.

هدف از این رساله تهیه آزمایشگاهی نانوفیلتر پلی سولفونی ارتقاء یافته جهت حذف فلزات سنگین از آب می-باشد. برای این منظور، عواملی چون دمای حمام انعقاد و نیز حضور افزودنی‌های Brij-S100، Brij-58،

¹ Polymeric solvent-resistant nanofiltration membrane

Merpol, JGEPAL، PEG400 و PEG20000 - که تا کنون جهت ارتقاء خواص و عملکرد نانوفیلترهای پلی سولفونی مد نظر قرار نگرفته‌اند - مورد بررسی قرار گرفتند.

زمینه اصلی این رساله تلفیقی از فناوری نانو، مسائل زیست محیطی و فیلترها می‌باشد. نکته حائز اهمیت این است که دو حوزه بسیار مهم از علوم نوین یعنی فناوری نانو و مسائل زیست محیطی (استفاده از نانوفیلتر حاصله جهت تصفیه پساب) به صورت همزمان در این رساله مورد توجه قرار گرفته‌اند.

جدول ۱-۱: کاربردهای فرایند نانوفیلتراسیون (NF) در صنایع مختلف [۴]

صنعت	کاربرد
غذایی	املاح‌زدایی از آب پنیر، تصفیه پساب، املاح‌زدایی از محلول شکر، بازیابی مواد مغذی از فرآیندهای تخمیر، جداسازی روغن آفتاب‌گردان از حلال، بازیابی محلول‌های شستشوی در محل ^۱ ، بازیابی مایع احیاکننده ^۲ خروجی از رزین‌های رنگ‌زدا در صنعت شکر، خالص‌سازی اسیدهای آلی
نساجی	جداسازی آمینو اسیدها و حذف رنگ از پساب
لباس و چرم	بازیابی آب و نمک‌ها از پساب
کاغذ و ترسیم	بازیابی و استفاده مجدد از کروم II و III، بازیابی آب از پساب و یا تصفیه پساب
شیمیایی	بازیابی محلول‌های رنگ‌بر ^۳ ، حذف سولفات پیش از تولید سود و کلر، حذف دی‌اکسید کربن از فرآیندهای گازی، تولید برم، ته‌نشینی سولفات کلسیم
تولید و آب‌کاری ^۴	
فلزات/نوری و الکترونیکی	جداسازی فلزات سنگین از محلول‌های اسیدی، حذف سولفات فلزات از پساب، تمیز کردن محلول‌های شستشوی ماشین‌آلات، حذف نیکل و بازیابی یون مس از مایعات استخراج سنگ معدن
آب	سختی‌گیری از آب، حذف فلزات سنگین از آب، بازیابی هیدروکسید لیتیوم در فرآیند تصفیه پساب باطری، حذف ابتدایی محصولات جانبی فرآیند گندزدایی ^۵ ، حذف مواد آلی طبیعی، حذف آفت‌کش‌ها و تصفیه آب شور
دفن زباله	حذف نترات، سولفات، فسفات و فلوراید
کشاورزی	حذف زهرابه‌های جلبکی ^۶ ، حذف سلنیوم از پساب

¹ Cleaning-in-place solution

² Regeneration liquid

³ Bleaching solution

⁴ Metal plating

⁵ Disinfection

⁶ Algal toxins