

آبزدایی از ترکیبات آلی با استفاده از غشای پلی وینیل الکل (PVA) در فرایند تراوش تبخیری

سید سعید حسینی*، حسن پهلوانزاده، مرضیه تمدن‌دار

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

پیام‌نگار: saeid.hosseini@modares.ac.ir

چکیده

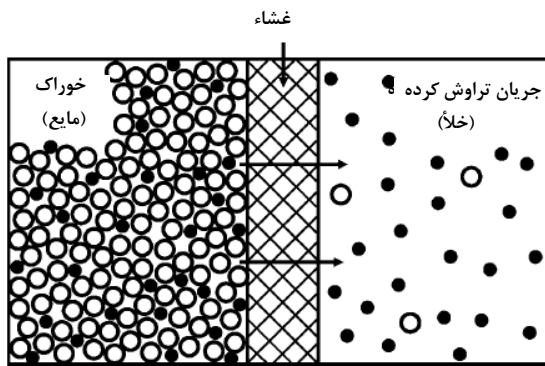
آبزدایی از ترکیبات آلی با استفاده از روش‌های مرسوم نظیر تقطیر، علاوه بر ایجاد محدودیت در دستیابی به خلوص بالا بویژه در صورت وجود نقطه آزنوتروپ، بسیار انرژی بر است. فرایند غشایی تراوش تبخیری به لحاظ داشتن شرایط دمایی و فشاری مناسب و نیز نیاز به انرژی کمتر، از جذابیت بیشتری برخوردار است. ویژگی‌های منحصر بفرد غشاهای پلی‌وینیل الکل از جمله آبدوستی و مقاومت‌های مکانیکی و حرارتی مناسب، توجه بسیاری از محققان را در آبزدایی از ترکیبات آلی بوسیله این بسیار بخود جلب کرده است. ساخت غشاهای شبکه ترکیبی پلی وینیل الکل بصورت نامتقارن و نیز افزودن ترکیبات نانو ساختار به ماتریس بسیاری از جمله روش‌های نوین برای دستیابی به خواص مطلوب‌تر جداسازی در فرایند آبزدایی از ترکیبات آلی با استفاده از این بسیار می‌باشد. این مقاله به بررسی روند توسعه غشاهای پلی‌وینیل الکل در آبزدایی از ترکیبات آلی می‌پردازد.

کلمات کلیدی: آبزدایی از ترکیبات آلی، تراوش تبخیری، غشاء، پلی وینیل الکل

۱- مقدمه

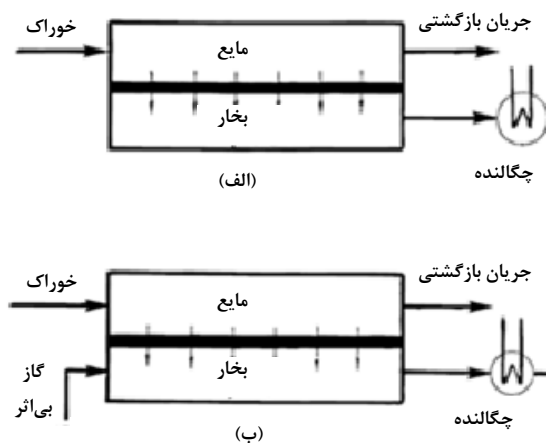
احتمالی نقطه آزنوتروپ در ترکیب درصد خاصی از آب و یا ماده آلی است و به همین علت آبزدایی از این حلال‌های آلی با استفاده از روش‌هایی مانند تقطیر، امکان‌پذیر نیست و گاه با مصرف مقدار زیادی انرژی همراه است. به عنوان مثال محلول آب و اتانول در ۴٪ وزنی آب و ایزوپروپانول و آب در ۱۲٪ وزنی آب، دارای نقطه آزنوتروپ می‌باشند که در این ترکیب درصدها انجام جداسازی به روش تقطیر بسیار هزینه‌بر و یا غیر ممکن است. با توجه به مشکلات زیست محیطی موجود و نیز اقدامات لازم در راستای کاهش هزینه مصرفی فرایندهای شیمیایی لزوم استفاده از فرایند جداسازی دیگری که در عین داشتن عملکرد مناسب هزینه کمتری نیز دارا باشند، به عنوان جایگزینی برای فرایندهای مرسوم موجود ضروری می‌باشد.

امروزه حلال‌های آلی از جمله الکل‌ها، کتون‌ها، استرها و اترها کاربردهای فراوانی در صنایع پتروشیمی، داروسازی و فرایندهای زیست فناوری دارا می‌باشند. در فرایند تولید این ترکیبات آلی عموماً مقادیری آب نیز به همراه محصولات واکنش تولید می‌گردد که با توجه به درجه خلوص بالای مورد نیاز برای استفاده از این ترکیبات آلی در صنایع مختلف شیمیایی، می‌بایست محصول واکنش را پیش از استفاده در سایر صنایع آبزدایی نمود. به عنوان نمونه در تولید برخی الکل‌ها از جمله متانول از واکنش دی اکسید کربن و هیدروژن به ازای هر مول متانول یک مول آب نیز تولید می‌شود که برای استفاده از متانول لازم است این مقدار آب حذف گردد. نکته حائز اهمیت برای انجام این دسته از جداسازی‌ها، توجه به وجود



شکل ۱- دیاگرام فرایند تراوش تبخیری در غشاء [۲]

اختلاف پتانسیل شیمیایی در طول غشاء که همان نیروی محرکه انتقال جرم در فرایند تراوش تبخیری می‌باشد، با اعمال خلأ در سمت جریان تراوش می‌کند و یا استفاده از جریان گاز بی‌اثر در آن سمت فراهم می‌گردد. این دو حالت فرایند تراوش تبخیری در شکل (۲) نشان داده شده است. به این ترتیب فشار بخار در سمت جریان تراوش کرده از فشار خوراک مایع کمتر می‌باشد [۱].



شکل ۲- نمایی از فرایند تراوش تبخیری (الف) تراوش تبخیری تحت خلأ، (ب) تراوش تبخیری با استفاده از جریان گاز بی‌اثر [۴]

دو نوع عمده فرایند تراوش تبخیری در شکل (۲) نشان داده شده است. تراوش تبخیری تحت خلأ یا استاندارد، رایج‌ترین نوع این فرایند است در حالیکه تراوش تبخیری با استفاده از جریان گاز بی‌اثر در مواردی که جریان تراوش کرده را می‌توان بدون نیاز به کندانس

در میان فرایندهای جداسازی، فرایند تراوش تبخیری از جمله نویدبخش‌ترین فرایندهای جداسازی مایعات در مقیاس مولکولی است که در صنایع داروسازی، پتروشیمی، زیست سوخت‌ها و غیره کاربردهای گسترده‌ای دارد. گزینش پذیری بالای فرایند در جداسازی مواد از یکدیگر، اقتصادی بودن، ایمنی و عدم آسیب به محیط زیست را می‌توان از مهم‌ترین علل پیشرفت این فناوری دانست. همچنین وجود شرایط کم فشار و نیز دمای محیط فرایند تراوش تبخیری این فرایند را برای کاربردهای زیست‌شناختی بسیار مفید نموده است [۱]. با این حال، نواقص غشاهای آلی و نیز غیرآلی موجود، بزرگترین مانع در بهره‌برداری کامل از این فرایند در مصارف صنعتی است و وجود همین شرایط، تحقیقات و آزمایش‌های فراوانی را برای تغییر و بهبود خواص بسپارها در استفاده از فرایند تراوش تبخیری موجب شده است.

در فرایند تراوش تبخیری در اثر تماس غشاء با یک مخلوط مایع، یکی از اجزای موجود در این مخلوط به علت داشتن سرعت نفوذ بالاتر در غشاء و یا تشابه بیشتر با مولکول‌های غشاء، به میزان بیشتری در آن نفوذ می‌کند. در نتیجه هر دو جزء دارای سرعت نفوذهای مختلف در غشاء را می‌توان تغلیظ نمود [۱]. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است، خوراک در فاز مایع و جریان تراوش کرده در فاز گاز می‌باشد، بدین معنی که تنها بخشی از مخلوط در طول فرایند تبخیر می‌گردد. فاز بخار غنی از جزئی است که میزان نفوذ بالاتری را در غشاء داشته است و جریان باقی مانده در سمت دیگر غشاء از جزئی که نفوذ کمتری در غشاء داشته، غنی می‌باشد که می‌توان آن را برای انجام خالص‌سازی بیشتر به خوراک برگرداند و یا برای سایر مصارف مورد استفاده قرار داد. جریان بخار تراوش کرده را نیز می‌توان برحسب نیاز، کندانس و جمع‌آوری کرد و یا در اتمسفر تخلیه نمود [۲].

اگرچه از لحاظ نظری فرایند تراوش تبخیری را می‌توان برای جداسازی اجزای مخلوط مایعات مختلف مورد استفاده قرار داد، اما این فرایند عمدتاً برای جداسازی مخلوط‌های تشکیل‌دهنده نقطه آذوتروپ، مخلوط‌هایی با نقاط جوش نزدیک به هم و نیز برای بازیافت مقادیر کم ناخالصی موجود در مخلوط‌ها و بهبود واکنش‌های تعادلی مفید است [۳].

1. Affinity
2. Permeate
3. Retentate

داده شوند. در حال حاضر معیار تثبیت شده‌ای برای انتخاب ماده مناسب برای ساخت یک غشاء وجود ندارد و مواد مورد استفاده برای تهیه غشاءها عموماً به صورت تجربی انتخاب می‌شوند [۱]. از آنجا که نحوه تغییر مقادیر شار عبوری از غشاء و ضریب جداسازی در تقابل با یکدیگر بوده و با افزایش یکی دیگری کاهش می‌یابد، بنابراین برای انتخاب ماده غشاء ترجیح داده می‌شود که غشاهایی با گزینش پذیری‌های بالاتر مورد استفاده قرار گیرند و سپس با روش‌هایی همچون اعمال ناهمگنی در ساختار غشاء و در نتیجه کاهش ضخامت غشاء، میزان شار کم عبوری از غشاء را جبران نمود. برای انتخاب ماده یک غشاء با توجه به نوع جداسازی مورد نظر، روش‌های مختلفی چون پارامتر انحلال پذیری، ترمودینامیک سطح، کروماتوگرافی مایع، زاویه تماس و پارامتر قطبیت مورد آزمایش قرار گرفته‌اند.

دو دسته کلی از غشاءها را برای فرایند تراوش تبخیری می‌توان در نظر گرفت: غشاءهای آلی و غشاءهای غیرآلی. هر دو نوع این غشاءها برای کاربردهای مختلف فرایند تراوش تبخیری مورد استفاده قرار گرفته‌اند و هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. به عنوان نمونه اگرچه تولید غشاءهای غیرآلی در مقیاس صنعتی دشوارتر از غشاءهای آلی می‌باشد، این دسته از غشاءها عموماً مقاومت شیمیایی و حرارتی بالاتری برای استفاده در فرایند تراوش تبخیری دارا می‌باشند. برای استفاده از غشاءها در آبدایی از حلال‌های آلی با استفاده از فرایند تراوش تبخیری با توجه به میزان اندک آب موجود در مخلوط خوراک، غشاءهای آبدوست مورد استفاده قرار داده می‌شوند. این دسته از غشاءها با ایجاد تعامل‌های (دوقطبی- دوقطبی)، پیوندهای هیدروژنی و یا (یون- دوقطبی) با مولکول‌های آب، به این مولکول‌ها اجازه عبور از خود را داده و به این ترتیب جریانی غنی از آب در سمت دیگر غشاء حاصل می‌گردد [۱].

برای انتخاب یک بسیار مناسب برای آبدایی از محلول‌های آلی باید توجه داشت که بسیار مورد استفاده باید مجموعه‌ای از خواص آبدوستی و آبریزی را در تعادل داشته باشد. به همین علت انجام برخی اصلاحات در ساختار بسیار از جمله به هم پیوستن مقاطع زنجیره‌های بسیاری^۱، آمیختن بسیارها با یکدیگر، بسیارش همزمان^۲ و قرار دادن مواد جاذب در زنجیره‌های بسیاری مورد نیاز می‌باشد [۱].

کردن خارج کرد، به کار برده می‌شود. علاوه بر این متغیرهای دیگری برای این فرایند از جمله تراوش تبخیری گرمایی، تقطیر اسمزی، تراوش بخار اشباع و تراوش تبخیری با محرک فشار نیز وجود دارند [۴].

از آنجا که فرایند تراوش تبخیری شامل تغییر فاز از مایع به گاز می‌باشد به نظر می‌رسد که این فرایند مصرف انرژی بالایی دارد. در فرایند تراوش تبخیری به علت تبخیر جزئی از خوراک که غلظت کمتری (عموماً کمتر از ۱۰٪) دارد و نیز بکار بردن غشاهایی با گزینش پذیری بالا نسبت به این جزء، میزان مصرف انرژی پایین است. گرمای لازم برای فرایند تراوش تبخیری از گرمای جریان خوراک و یا گاز بی اثر عبوری بر روی جریان تراوش کرده و یا مستقیماً با گرم کردن خود غشاء تأمین می‌گردد [۱].

مشابه سایر فرایندهای غشایی، فرایند تراوش تبخیری نیز از سه مرحله انحلال، نفوذ و تبخیر تشکیل شده است ولی برخلاف فرایند تقطیر که بر اساس فرارپذیری‌های نسبی اجزاء می‌باشد، اساس فرایند تراوش تبخیری جذب و نیز تعامل فیزیکی و شیمیایی بین مولکول‌های ماده نفوذ کرده و غشاء است [۵ و ۱]. بنابراین به نظر می‌رسد انتخاب غشای مناسب برای استفاده در جداسازی، مهمترین موضوع در استفاده از فرایند تراوش تبخیری می‌باشد.

۲- معیارهای انتخاب غشاءها بمنظور آبدایی از ترکیبات آلی

اصول اولیه فناوری غشایی شامل اطلاعاتی در رابطه با مواد مورد استفاده در ساخت غشاء، روش‌های تهیه غشاءها، طراحی مدول‌های غشایی و نیز مدل‌های انتقال جرم در فرایند جداسازی می‌باشد. در این میان نخستین گام جهت ساخت غشاءهای فرایند تراوش تبخیری، انتخاب ماده مناسب است. در انتخاب ماده غشاء برای جداسازی اجزای یک مخلوط می‌بایست دو پارامتر اساسی را در نظر گرفت: (۱) شار عبوری از غشاء، (۲) ضریب جداسازی غشاء (α) [۳]. واضح است که غشای مطلوب برای فرایند جداسازی غشایی است که مقادیر بیشتری از جزء مطلوب را از خود عبور دهد، به این معنی که مقادیر شار عبوری و نیز ضریب جداسازی غشاء بیشترین حد ممکن را دارا باشند. علاوه بر دو پارامتر ذکر شده فوق برای غشاءها، میزان پایداری آن‌ها در برابر مواد شیمیایی و گرما و نیز مقاومت مکانیکی آن‌ها از جمله مواردی هستند که برای انتخاب نوع غشای مورد استفاده در فرایند تراوش تبخیری می‌بایست مورد توجه قرار

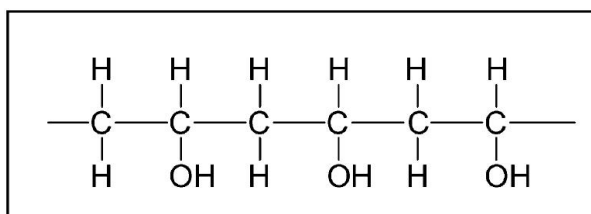
1. Cross-Linking
2. Copolymerization

آب دوستی و یا آبگریزی یک بسیار، میزان جداسازی را در غشاء می‌توان تغییر داد. به عنوان نمونه غشاءهای غیر متقارن به دلیل داشتن یک لایه سطحی نازک میزان شار بالاتری را نسبت به غشاءهای متراکم از خود عبور می‌دهند. غشاءهای شبکه ترکیبی که از یک لایه نازک فعال سطحی بر روی یک پایه بسیاری تشکیل شده‌اند نه تنها فلاکس زیادی را برای جریان تراوش کرده ایجاد می‌کنند بلکه گزینش پذیری‌های بالایی را نیز برای دست یافتن به محصول مطلوب امکان پذیر می‌کنند [۳].

هانگ^۱ در سال ۱۹۹۱ از اولین محققانی بود که غشاهای پلی وینیل را برای فرایند تراوش تبخیری مورد استفاده قرار داد و تأثیر میزان پیوندهای متقاطع بسیارها را در عملکرد غشاهای پلی وینیلی مورد بررسی قرار داد. با استفاده از غشای پلی وینیل الکل شبکه ای شده با اسید آمیک در دمای 45°C برای آبزدایی از اتانول با غلظت 50% وزنی، ضریب جداسازی حدود 100 و میزان شار در حدود $0.25 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ حاصل گردید [۳]. به این ترتیب پلی وینیل الکل به عنوان ماده‌ای مناسب برای آبزدایی از الکل‌ها شناخته شد و سپس توسط سایر محققان مورد استفاده قرار گرفت تا تأثیر آن در ساخت غشاهای بر مبنای این ماده بررسی شود.

حجم زیادی از اصلاحات انجام شده بر روی غشاهای پلی وینیل الکل، مربوط به ایجاد غشاهای ترکیبی جدید برای دستیابی به خواص مطلوب‌تر، جداسازی می‌باشد. به همین منظور، یاماسکی و همکارانش^۲ از سیکلو دکستین و پلی وینیل الکل و عامل پیوند دهنده گلاترالدیهاید برای ایجاد غشاهای ترکیبی استفاده نمودند. این افراد با اشاره به اینکه سیکلو دکستین دارای حفره‌هایی با آبگریزی نسبتاً بالا می‌باشد، پیش بینی کردند که این ماده می‌تواند میزان گزینش پذیری غشاء را تحت تأثیر قرار دهد. نتایج حاصل از آزمایش‌های این افراد نشان داد که گزینش پذیری این نوع غشاء برای آب، نسبت به غشاءهای پلی وینیل الکل تنها مقدار اندکی تفاوت داشت. این افراد نتیجه حاصل را به کاهش حجم‌های آزاد موجود در غشاء و در نتیجه ایجاد فضا برای عبور مولکول‌های آب، که کوچکتر از مولکول‌های حلال می‌باشند، دانستند [۸]، اگرچه یاماسکی و همکارانش می‌توانستند تأثیر گروه‌هایی با آبگریزی کمتر از سیکلو دکستین را نیز مورد ارزیابی قرار دهند.

از بین کاربردهای مختلف فرایند تراوش تبخیری، آبزدایی از حلال‌های آلی مثل الکل‌ها، اترها، کتون‌ها و اسیدها، توسعه یافته‌ترین کاربرد است. در ابتدا موادی که بدین منظور مورد استفاده قرار می‌گرفتند بسیارهای طبیعی مثل سلولوز و مشتقات سلولوز بودند. بسیارهای ساختگی مثل پلی اکریلیک اسید (PAA)، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی اکریلونیتریل (PAN) و نایلون ۶ به مرور زمان برای مصارف آبزدایی از حلال‌ها بخصوص از اتانول مورد استفاده قرار گرفتند [۱]. غشاهای ژئولیت نوع A نیز به خاطر میزان آب دوستی بالا و همچنین داشتن حفره‌هایی به قطر 0.4 nm که تقریباً کوچکتر از قطر تمام انواع مولکول‌های آلی می‌باشد، برای آبزدایی از حلال‌ها به کار می‌رود [۲]. از میان بسیارهای موجود برای استفاده در آبزدایی از حلال‌های آلی، بسیار پلی وینیل الکل به سبب دارا بودن گروه عاملی OH در ساختار خود و در نتیجه میزان آب دوستی بالا و همچنین دارا بودن مقاومت فرسایشی قابل توجه، یکی از مواد بسیار مناسب برای آبزدایی از حلال‌هایی مانند متانول، اتانول و ایزوپروپانول می‌باشد. ساختار این بسیار در شکل (۳) نشان داده شده است.



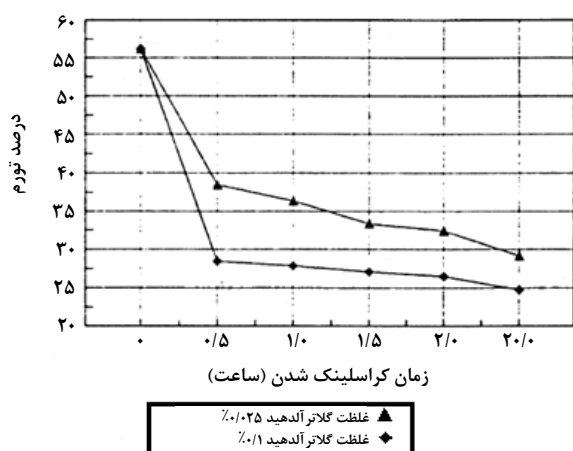
شکل ۳- زنجیره پلی وینیل الکل [۷]

۳- روند توسعه غشاهای پلی وینیل الکل در آبزدایی از حلال‌های آلی

حجم زیادی از پژوهش‌های انجام شده تاکنون، به آبزدایی از الکل‌ها و تغلیظ اتانول و ایزوپروپانول مربوط می‌باشد. غشاهای پلی وینیل الکل گزینش پذیری بالایی را برای جذب و نفوذ از خود نشان می‌دهند که به ساختار بین زنجیره‌های بسیاری غشاء مربوط است. آب دوستی بالا برای یک غشاء به دو روش، قابل دستیابی است: با افزایش میزان جذب مولکول‌های آب در غشاء و یا با افزایش میزان نفوذ مولکول‌های آب نسبت به مولکول‌های حلال. امروزه محققان به منظور اصلاح خواص بسیارها روش‌های مختلفی را برای افزایش میزان جداسازی در غشاءها مورد استفاده قرار داده‌اند. با افزایش میزان پیوندهای عرضی در زنجیره‌های بسیاری و یا با افزایش میزان

1. R.Y.M. Huang
2. Yamasaki

برای افزایش هرچه بیشتر مقاومت مکانیکی غشاهای پلی‌وینیل الکل، راکنستین و همکارانش^۶ با تهیه غشایی از بسپارهای در هم فرو رفته پلی وینیل الکل و پلی اکریلامید و قرار دادن آن بر روی غشای فراصاف کردن پلی اترسولفون، عملکرد این بسپار را برای آزدایی از اتانول مورد بررسی قرار دادند. نتایج کار این افراد نشان داد که خواص مکانیکی و مقاومت گرمایی غشاهای حاصل و همچنین میزان گزینش پذیری این غشاءها بهبود پیدا کرد. این افراد دریافتند که با استفاده از پایه پلی اتر سولفون برای غشاهای با تغییر دما و ترکیب درصد خوراک می‌توان به مقادیر ضرایب جداسازی ۲۸۳۰۰-۳۰ و فلاکس $30-380 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ دست یافت [۱۱].



شکل ۴- تأثیر مدت زمان شبکه‌ای شدن بر میزان تورم غشاء [۱۰]

به منظور جبران نمودن کاهش حاصل در شار خروجی از غشاء به علت برقراری پیوندهای متقاطع، کانگ و همکارانش^۷ سطح غشای پلی وینیل الکل را از طریق ایجاد واکنش در آن با مونوکلریدو استیک اسید بهبود بخشیدند. به این ترتیب این افراد موفق شدند با قرار دادن گروه‌های کربوکسیلیک در غشاء، نه تنها میزان گزینش پذیری غشاء را افزایش دهند بلکه با بهبود خواص سطح میزان شار عبوری از غشاء را نیز افزایش دادند. از دیگر آزمایش‌های انجام شده توسط این افراد بررسی عملکرد غشاءها در حالتی بود که به صورت وارونه در تماس با خوراک قرار گرفته باشند [۱۲]. این افراد نشان دادند که هر دو قسمت غشاء، پایه و لایه نازک بالای آن، نقش مهمی

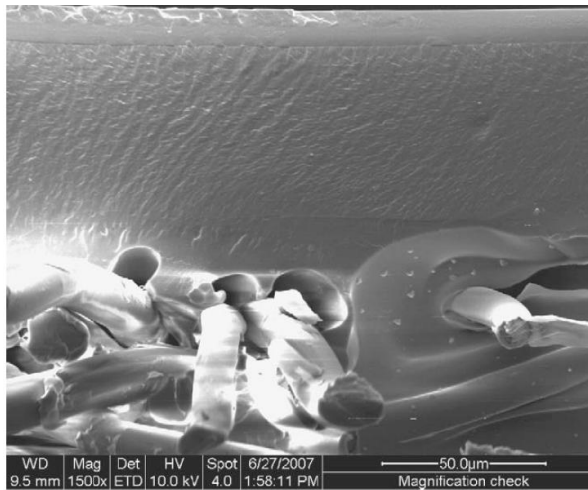
برای بررسی خواص حرارتی، شیمیایی و نیز ریخت‌شناسی غشاهای ترکیبی پلی وینیل الکل، گو و همکارانش^۱ غشایی ترکیبی از (گاما- گلیسیدیل) اوکسی پروپیل تری متوکسیسیلان^۲ و تتراتوکسیسیلان^۳ در پلی وینیل الکل تهیه کرده و تأثیر درصد وزنی‌های مختلف (گاما- گلیسیدیل اوکسی پروپیل تری متوکسیسیلان) را بر عملکرد و نیز میزان متورم شدن غشاء در آزدایی از اتیلن گلیکول مورد مطالعه قرار دادند. به این ترتیب درصد مولی مناسب برای (گاما- گلیسیدیل اوکسی پروپیل تری متوکسیسیلان) در محلول، ۳۳٪ بدست آمد و با استفاده از این میزان، بالاترین میزان گزینش پذیری نسبت به آب، که در آزمایش‌های آنان برابر با ۷۱۴ بود و نیز فلاکسی معادل با $60 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ برای محلولی شامل ۸۰٪ وزنی اتیلن گلیکول حاصل گردید. [۹].

در همین راستا پرتویدودو^۴ با ساخت غشاهای پلی وینیل الکل اصلاح شده از طریق واکنش‌های برقراری پیوند عرضی با گلاترالدهید^۵ و همسپارهای (پلی وینیل الکل- ایتاکونیک اسید) و نیز (پلی وینیل الکل- تری متیل آمونیو پروپیل اکریلامید کلراید) و سپس انجام آزمایش‌های آزدایی از اتانول در دمای 40°C ، تأثیر درجه برقراری پیوند را در میزان متورم شدن غشا بررسی کرد. با افزایش میزان برقراری پیوند، غشاهای تهیه شده توسط وی سخت‌تر و متراکم‌تر شده و به دلیل کاهش میزان آبدوستی این مواد، میزان تورم در آن‌ها نیز مطابق شکل (۴)، کاهش یافت و به همین علت غشاهای شبکه‌ای شده حاصل دارای میزان گزینش پذیری بالاتر و شار کمتری نسبت به نوع خالص پلی وینیل الکل بودند. پرتویدودو همچنین با ساخت غشاهای دارای گروه‌های آنیونی و کاتیونی، گزارش داد که حضور گروه‌های آنیونی در زنجیره‌های بسپاری موجب رسیدن به میزان بالاتر گزینش پذیری آب در غشاء، نسبت به حالتی که گروه‌های کاتیونی در زنجیره‌ها قرار داده شده‌اند می‌گردد [۱۰]. در آزمایش‌های انجام شده توسط وی، طبیعت باردار گروه‌های حاضر در غشاء به عنوان عامل بهبود گزینش پذیری غشاء در نظر گرفته شدند ولی غشاهای تهیه شده توسط این افراد به علت داشتن تنها یک لایه ضخامت‌های اندک، همچنان از مقاومت مکانیکی لازم برخوردار نبودند.

1. Gue et al.
2. Y-Glycidylxypropyltrimethoxysilane
3. TEOS
4. Praptowidodo
5. Glutaraldehyde

6. Ruckenstein et al.
7. Kang et al.

گزینه پذیرایی افزایش پیدا می کردند در حالیکه در بسیاری از پژوهش های انجام شده توسط محققان روند تغییرات این دو کمیت در تضاد با یکدیگر بودند.



شکل ۵- غشای شبکه ترکیبی حاوی نانومرهای اکسید سیلیسیم، تهیه شده توسط سان و همکارانش [۱۴]

برای بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر غشاهای حاوی نانو ذرات، زیبا و همکارانش^۴ برای آبزدایی از محلول اتیل استات با استفاده از فرایند تراوش تبخیری، یک غشای شبکه ترکیبی دارای پلی وینیل الکل با پایه غیر متقارن سرامیکی از جنس (ZrO_2/Al_2O_3) ، به روش پوشش دادن عمیق^۵ تهیه کرده و یک ساختار شبکه ای آبدوست بدست آوردند. این افراد سپس اثر پارامترهای عملیاتی چون دما و میزان آب موجود در خوراک را بر عملکرد و میزان تورم غشاهای تهیه شده بررسی کردند و با استفاده از معادلات حالت ترمودینامیکی NRTL و (فلوری-هاگینز) تعامل بین مولکول های غشاء و مواد نفوذ کرده در غشاء را مورد مطالعه قرار دادند. طبق آزمایش های انجام شده توسط آنان شار آب و اتیل استات با افزایش دما افزایش پیدا کرد زیرا با این افزایش دما، فشار جزئی آب و اتیل استات در سمت خوراک بیشتر شده و بنابراین نیروی محرکه انتقال جرم در غشا افزایش پیدا کرد. اما از آنجا که در اثر این افزایش دما تراوایی این هر دو جزء کاهش می یابد و ضریب جداسازی غشاء عمدتاً تحت تأثیر هردو پارامتر خواص ترموفیزیکی و نیز خواص انتقال غشا می باشد، نحوه تغییرات این ضریب روند ثابتی را دنبال نمی کرد [۱۶].

را در جداسازی ایفا می نمایند اما تأثیر دقیق هر لایه در جداسازی مورد بررسی قرار داده نشد.

برای بررسی تأثیر برخی خواص دیگر از جمله میزان بلوری بودن و قطبیت بسیار بر نحوه عملکرد غشاهای پلی وینیل الکل مورد بررسی قرار دادند. این افراد دریافتند که با افزایش میزان بلوری بودن، شار عبوری از غشاء به علت ممانعت ایجاد شده در برابر حرکت مولکول های حلال کاهش می یابد و بنابراین با افزایش عبور مولکول های آب از غشاء، میزان ضریب جداسازی زیاد می شود [۱۳].

با پیشرفت تدریجی فناوری نانو و ورود نانو ذرات به عرصه تحقیقات، پژوهشگران به منظور بررسی تأثیر ذرات نانو در ساختار غشاهای پلی وینیل الکل، غشاهای شبکه ترکیبی جدید حاوی نانو ذرات را در فرایند آبزدایی مورد آزمایش قرار دادند. به عنوان نمونه سان و همکارانش^۶ با قرار دادن نانومرهای SiO_2 در ساختار غشاهای پلی وینیل الکل مطابق شکل (۵) و استفاده از آن برای آبزدایی از متانول دریافتند که مقادیر گزینش پذیری این غشاهای به میزان قابل توجهی افزایش داشت (این مقادیر حدود ۱۰ برابر مقادیر گزینش پذیری نمونه های بدون SiO_2 بودند) و مقادیر شار خروجی از غشاء نیز در دمای $60^\circ C$ حدود $60 g h^{-1} m^{-2}$ بدست آمد [۱۴].

همچنین خونسپ^۳ و همکارانش غشای شبکه ترکیبی تهیه شده از پلی وینیل الکل را که زنجیره های آن با (نولایت-g-PHEMA) بهم پیوسته شده بودند، برای آبزدایی از محلول استون مورد بررسی قرار دادند. ترکیب کردن این بسیار با زئولیت با استفاده از فرایند سسیلیسی کردن وینیل سیلان و سپس سپارش HEMA انجام شد. با افزایش میزان زئولیت در این غشاهای در غلظت های مختلف مخلوط آب و استون، متورم شدن غشاء کاهش می یافت. این افراد دریافتند که با افزایش میزان زئولیت در غشاء، میزان تراوش آب افزایش پیدا کرده ولی استون ثابت باقی مانده است و به همین علت در غشاهای تهیه شده توسط آن ها، گزینش پذیری آب با افزایش میزان زئولیت به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می کرد (در ۳۰٪ وزنی زئولیت مقدار گزینش پذیری آب به حدود ۳۰۰۰ می رسید). [۱۵]. از مهمترین ویژگی غشاهای تهیه شده توسط این افراد این نکته بود که با افزایش میزان زئولیت در غشاء، هردو کمیت تراوایی و

1. Lee and Wang
2. Sun et al.
3. Khoonsap

4. Xia et al.
5. Dip Coating

از خود نشان داد (برای خوراکی حاوی ۲/۹٪ وزنی آب، مقدار گزینش پذیری ۱۴۸ و میزان فلاکس نرمال شده آب برابر با $10,630 \text{ (kg } \mu\text{m}^2/\text{h)}$ بدست آمد) [۱۷].

به منظور بهبود هرچه بیشتر مقاومت حرارتی این دسته از غشاهای سان و هوانگ^۳ با قرار دادن پلی‌ایزو- پروپیل اکریلامید در پلی‌وینیل الکل، موفق به تهیه غشاهایی حساس به دما گردیدند. این افراد مشاهده کردند که غشاهای حاصل در آب با دمای 32°C به میزان قابل توجهی منقبض می‌شوند و وقوع این پدیده را به پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در دماهای پایین و در نتیجه کاهش ناگهانی حجم پلیمر نسبت دادند. اگرچه غشاهای تهیه شده توسط این افراد شار و گزینش پذیری بالایی را در دماهای پایین از خود نشان دادند، اما حساسیت دمایی غشاهای حاصل در دماهای بالاتر از 32°C ، به میزان متانول موجود در خوراک نیز وابسته بود و همین مطلب توانایی استفاده از این غشاهای را در مقادیر بالاتر متانول و دماهای بالاتر خوراک کاهش می‌دهد [۱۸]. در جدول (۱)، برخی از غشاهای ساخته شده با پلی وینیل الکل و نیز عملکرد آن‌ها آورده شده است.

علاوه بر بکارگیری روش‌های فوق در بهبود خواص غشاهای پلی وینیل الکل، از دیگر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه سنتز شبکه غشایی کاملاً در هم نفوذ کننده^۱ (پلی اکریلیک اسید-کو-اکریلامید) در شبکه پلی وینیل الکل توسط کویلا و همکارانش^۲ بود. در این آزمایش‌ها غشای پلی وینیل الکل به روش کوبسپارش شدن عرضی با اکریلیک اسید و اکریلامید اصلاح گردید و سه ساختار متفاوت با پیوندهای عرضی به نام‌های FIPN25، FIPN50، FIPN75 با نسبت وزنی‌های مختلف پلی وینیل الکل به کوبسپار که به ترتیب برابر با ۱/۰،۲۵، ۱/۰،۵۰، ۱/۰،۷۵ حاصل شدند. غشاهای بدست آمده برای آزدایی از اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار گرفته و پس از انجام آزمون‌هایی چون FTIR، DTA و SEM عملکرد آنها بررسی گردید. غشاهای بدست آمده از این روش، جذب و نفوذ گزینش پذیری را نسبت به آب از خود نشان داده و فلاکس و نیز میزان گزینش پذیری آن‌ها با افزایش میزان همبسط در ساختار غشاهای افزایش یافت. در میان این سه غشای تهیه شده، FIPN75 بالاترین میزان فلاکس و کمترین میزان گزینش پذیری را داشت در حالیکه FIPN50 عملکرد بهینه‌ای را از نظر میزان فلاکس و گزینش پذیری

جدول ۱- غشاهای پلی وینیل الکی تهیه شده برای کاربرد آزدایی از الکل‌ها

مرجع	دما (°C)	ضریب جداسازی	شار (kg/(h. m ²))	اصلاحات انجام شده روی غشاهای	نوع جداسازی	جنس غشا
رفیک و همکاران	۶۰	۱۰	۰/۱۲	-	آب و اتانول در نقطه آزنوتروپ	پلی وینیل الکل
هانگ	۴۵	۱۰۰	۰/۲۵	-	آب و اتانول (۵۰/۵۰)	پلی وینیل الکل
راو و همکاران	۳۰	۷۷	۰/۰۹۵	استفاده از محلول UFS به عنوان پیوند دهنده	ایزوپروپانول و آب (۱۰/۹۰)	پلی وینیل الکل
هانگ	۴۵	۱۰۱	۰/۲۶	استفاده از عامل پیونددهنده آمیک اسید	آب و اتانول (۵۰/۵۰)	پلی وینیل الکل
لیانگ و راکنستین	۷۵	۴۵<	۳/۸<	استفاده از پایه پلی اتر سولفون	آب و اتانول (۵/۹۵)	(پلی وینیل الکل- پلی اکریلیک آمید)
لیانگ و راکنستین	۷۵	۴۵-۴۱۰۰	۰/۰۶-۶/۱	-	آب و اتانول (۵/۹۵)	(پلی وینیل الکل- پلی اکریلیک آمید)
لیانگ و راکنستین	۵۰	۵۰	۰/۲۶	-	آب و اتانول (۵/۹۵)	(پلی وینیل الکل- پلی اکریلیک اسید)
هانگ و همکاران	۶۰	۹۰۰۰۰>	۰/۶۴۴	پیوند عرضی حرارتی با گلاترآلدهید	ایزوپروپانول و آب (۱۰/۹۰)	(پلی وینیل الکل - کیتوسان)
فنگ و همکاران	۶۰	۱۱۵	۰/۱۲	ایجاد پیوند عرضی با دی متیل اولرا	آب و اتانول (۵/۹۵)	پلی وینیل الکل
گو و همکاران	۵۰	۷۱۴	۰/۰۶	ایجاد پیوند عرضی با تترائوکسیلان	آب و اتیلن گلیکول (۲۰/۸۰)	پلی وینیل الکل
سان و همکاران	۶۰	۱۰۰ برابر قبل	۰/۳۲۵	استفاده از نانو ذرات SiO_2	آب و متانول	پلی وینیل الکل

1. FIPN

2. Kuila et al.

3. Sun and Huang

آلی بسیار حائز اهمیت است. محققان بمنظور بهبود هرچه بیشتر خواص این بسپار و نیز دستیابی به مقادیر بالاتر شار و گزینش پذیری در غشاهای پلی وینیل الکل، با ایجاد اتصالات عرضی و مخلوط کردن سایر بسپارها با پلی وینیل الکل موفق به کاهش پدیده تورم و در نتیجه دستیابی به مقاومت مکانیکی بالاتر برای غشاهای پلی وینیل الکل شدند. با توجه به کاهش حاصل در شار خروجی برخی از این بسپارهای شبکه‌ای شده، سایر پژوهشگران با تهیه لایه نازکی از این بسپارها و سپس قرار دادن آن بر روی پایه‌های متخلخل آلی و یا غیرآلی موفق شدند با کاهش مقاومت لایه انتقال جرم، میزان شار خروجی از غشاهای پلی وینیل الکل را به میزان قابل توجهی افزایش دهند. در همین راستا برخی محققان با قرار دادن نانو ذرات مختلف در غشاهای پلی وینیل الکل نه تنها به مقادیر بالاتری از گزینش پذیری برای این بسپار دست یافتند بلکه مقاومت‌های مکانیکی و حرارتی غشا را نیز برای استفاده بهینه از آن‌ها در آبزدایی از حلال‌های آلی بهبود بخشیدند. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به پتانسیل‌های بالای بسپار پلی وینیل الکل در کاربردهای آبزدایی از ترکیبات آلی، انجام پژوهش در این زمینه و ارتقای هرچه بیشتر خواص این بسپار بسیار ضروری می‌باشد.

مراجع

- [1] Shao, P., Haung, R. Y. M., "Polymeric membrane pervaporation: a review", *Journal of Membrane Science*. 287, 162-179, (2007).
- [2] Bowen, T. C., Noble, R. D., Falconer, J. L., "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*. 245, 1-33, (2004).
- [3] Chapman, P. D., Oliveira, T., Livingston, A. G., Li, K., "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation", *Journal of Membrane Science*. 318, 5-37, (2008).
- [4] Feng, X. S., Haung, R. Y. M., "Liquid separation by membrane pervaporation: a review", *Industrial & Engineering Chemical Research*. 36, 1048-1066, (1997).
- [5] Wee, S. L., Tye, C. T., Bhatia, S., "Membrane separation process-Pervaporation through zeolite membranes: a review", *Journal of Membrane Science*. 63, 500-516, (2008).
- [6] Ten, P. K., Field, R. W., "Organophilic pervaporation: an engineering science analysis of component transport and the classification of behavior with reference to the effect of permeate pressure", *Chemical Engineering Science*. 55, 1425-1445, (2000).

با نرمالیزه کردن داده‌های حاصل از آزمایش‌های آبزدایی از اتانول برای حذف اثرات مربوط به ضخامت غشاء و فشار اعمال شده، جدول (۲) برای مقایسه عملکرد غشاءها در آبزدایی از اتانول توسط بولتو و همکارانش^۱ در سال ۲۰۱۱ میلادی ارائه شده است [۱۹].

جدول ۲- عملکرد نرمال شده غشاءها برای آبزدایی

از اتانول [۱۹]

تراوایی آب ($g, \mu m^2, h, kpa$)	دما ($^{\circ}C$)	درصد وزنی آب موجود در خوراک	ساخت غشاء
۰/۱۷	۵۰	۱۵	ترکیب پلی اتیلن گلابیکول و TEOS
۱۸	۴۰	۱۵	همبسپار پلی اکریلیک اسید و TEOS
۵/۶	۵۰	۱۰	عامل پیوند دهنده سولفات زیرکونیا
۳	۶۰	۴.۴	پیوند اکریلیک اسید
۳	۵۰	۱۵	گاما آمینو پروپیل تری اتوکسیلان
۱۳	۵۰	۱۵	پلی وینیل الکل کوآترینه غیر عاملدار
۸	۵۰	۱۵	پلی وینیل الکل کوآترینه گلترالدهاید

۴- نتیجه‌گیری

فرایند غشایی تراوش تبخیری نقش بسیار مهمی را در جداسازی ترکیبات دارای نقطه آزنوتروپ، اجزای با نقاط جوش نزدیک به هم و نیز مواد حساس به حرارت ایفا می‌کند. با توجه به ویژگی‌های مطلوب بسپار پلی وینیل الکل از جمله میزان آب‌دوستی بالا، استفاده از توانایی‌های بالقوه آن در کاربردهای آبزدایی از حلال‌های

1. Bolto et al.

- [7] Vu, S., Tuan A., Li, S., Falconer, J. L., Nobble, R. D., "Separating organics from water by pervaporation with isomorphously-substituted MFI zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*. 196, 11-123, (2002).
- [8] Yamasaki, A., Iwatsubo, T., Masuoka, T., Mizoguchi, K., "Pervaporation of ethanol/water through a poly (vinyl alcohol)/cyclodextrin (PVA/CD) membrane", *Journal of Membrane Science*. 89, 111, (1994).
- [9] Guo, T. G., Hu, C., Pan, F., Wu, H., Jiang, Z., "PVA-GPTMS/TEOS hybrid pervaporation membrane for dehydration of ethylene glycol aqueous solution developments", *Journal of Membrane Science*. 281, 454-462, (2006).
- [10] Praptowidodo, V. S., "Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane", *Journal of Molecular Structure*. 739, 207-212, (2005).
- [11] Ruckenstein, E., Liang, L., "Pervaporation of ethanol-water mixtures through polyvinyl alcohol-polyacrylamide interpenetration polymer network membranes unsupported and supported on a poly ethersulfone ultrafiltration membrane", *Journal of Membrane Science*. 110, 99-107, (1996).
- [12] Kang, Y. S., Lee, S. W., Kim, U. Y., Shim, Y. S., "Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surface-modified poly (vinyl alcohol) membrane", *Journal of Membrane Science*. 51, 215, (1990).
- [13] Lee, C. H., Hong, W. H., "Influence of different degrees of hydrolysis of poly(vinyl alcohol) membrane on transport properties in pervaporation of IPA/water mixture", *Journal of Membrane Science*. 135, 187, (1997).
- [14] Liu, X., Sun, Y., Deng, X., "Studies on the pervaporation membrane of permeation water from methanol/water mixture", *Journal of Membrane Science*. 325, 192-198, (2008).
- [15] Khoonsap, S., "Mixed matrix membranes prepared from poly (vinyl alcohol) (PVA) incorporated with zeolite 4A-graft-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (zeolite-g-PHEMA) for the pervaporation dehydration of water-acetone mixtures", *Journal of Membrane Science*. 367, 182-189, (2011).
- [16] Xia, S., Dong, X., Zhu, Y., Wei, W., Xiangli, F., Jin, W., "Dehydration of ethyl acetate-water mixtures using PVA/ceramic composite pervaporation membrane", *Separation and Purification Technology*. 77, 53-59, (2011).
- [17] Kuila, S. B., "Synthesis of full interpenetrating network membranes of poly (acrylic acid-co-acrylamide) in the matrix of polyvinyl alcohol for dehydration of ethylene glycol by pervaporation", *Chemical Engineering Processing*. 50, 391-403, (2011).
- [18] Sun, Y. M., Huang, T. L., "Pervaporation of ethanol-water mixtures through temperature-sensitive poly (vinyl alcohol-g-N-isopropylacrylamide) membranes", *Journal of Membrane Science*. 110, 211 (1996).
- [19] Bolto, B., Hoang, M., Xie, Z., "A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation", *Chemical Engineering Processing*. 50, 227-235, (2011).