

بررسی امولسیون پایدار شده با پلیمر و تأثیر آن بر استخراج فنل از محلول آبی به کمک غشای مایع امولسیونی

خلیل عباسیان، علی کارگری*⁺

ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد دانشگاهی ماهشهر، دانشکده مهندسی پتروشیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی

طاهره کاغذچی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش، حذف فنل با استفاده از فرایند غشای مایع امولسیونی پایدار شده با پلیمر، از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور، غشای مایع امولسیونی در ابتدا با افزودن یک پلیمر به فاز غشایی، پایدار شده و سپس در فاز خارجی دارای فنل پراکنده شد. افزون بر پایداری غشای مایع امولسیونی، پارامترهای گوناگون دیگری مانند دما، شدت همزن، غلظت فاز داخلی، نسبت فازها، pH فاز خارجی که بر پایداری گویچه‌های امولسیونی تأثیرگذار هستند نیز مورد مطالعه قرار گرفت. پایدارترین امولسیون با افزودن ۳٪ از پلیمر PIB در دمای ۳۰°C با دور همزن ۲۱۰۰rpm به دست آمد. به این ترتیب، پایداری امولسیون از ۱۰ دقیقه به بیش از ۳۵ دقیقه افزایش یافت که برای این فرایند بسیار مناسب است. به طور کلی نتیجه‌ها نشان دادند که با افزایش نسبت حجمی فازها (R_{ow})، افزایش غلظت فاز داخلی و کاهش pH، بازده استخراج افزایش می‌یابد. در این شرایط در مدت ۳۵ دقیقه بیش از ۹۴٪ فنل موجود در فاز خارجی با غلظت ۱۰۰ ppm استخراج شد.

واژه‌های کلیدی: استخراج، فنل، غشای مایع امولسیونی، پایداری امولسیون، تبدیل غیرنیوتونی.

KEY WORDS: Extraction, Phenol, ELM, Emulsion stability, Non-Newtonian conversion.

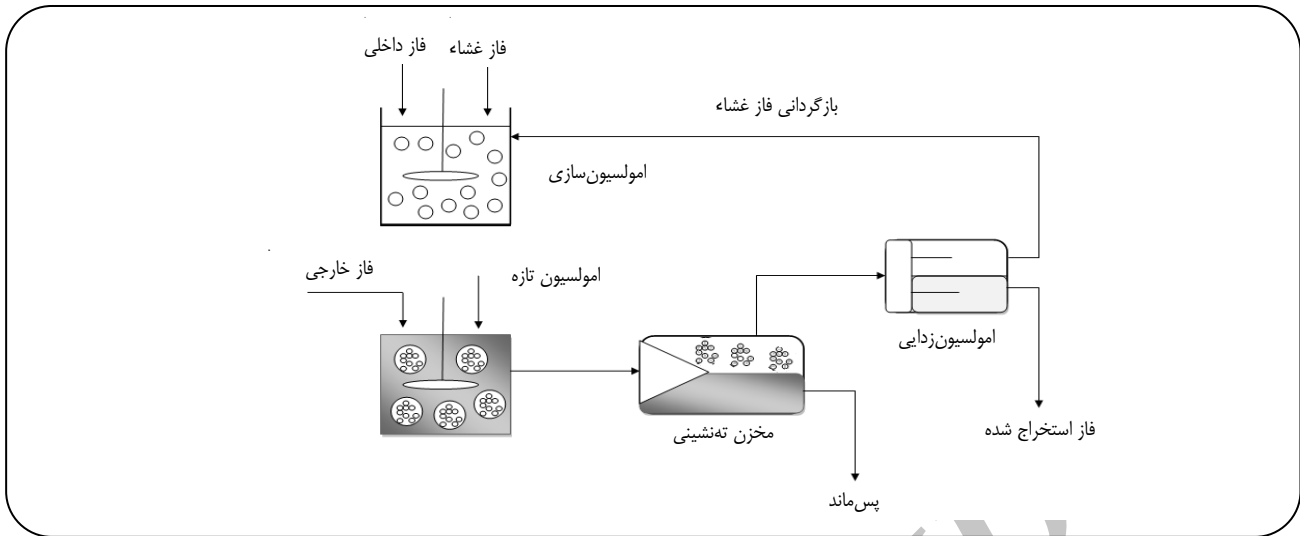
مقدمه

یک همزن مناسب که دارای سرعت و تنش برشی بسیار بالایی است، آماده می‌شود. در مرحله بعد، امولسیون اولیه در فاز خارجی (خوراک) پراکنده می‌شود و امولسیون ثانویه تشکیل می‌شود. در طی این فرایند، جزء حل شده مورد نظر در فاز خارجی از فاز غشا عبور کرده و پس از رسیدن به فاز داخلی با واکنشگر موجود در این فاز واکنش داده و به فرآورده‌ای تبدیل می‌شود که قادر به حل شدن در فاز غشا و برگشت به فاز خارجی نبوده و بدین شکل در قطره‌های فاز داخلی به دام می‌افتد [۶، ۸، ۹].

فناوری غشای مایع امولسیونی اولین بار در سال ۱۹۶۸ میلادی توسط نورمن لی برای جداسازی هیدروکربن‌ها استفاده شد [۱-۳]. در این فناوری، استخراج و جریان سازی در یک مرحله صورت می‌گیرد [۴، ۵]. امروزه فناوری غشای مایع امولسیونی به دلیل سطح انتقال جرم زیاد و سینتیک ویژه‌ی واکنش جریان‌سازی، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته شده است [۶، ۷]. در این فرایند، ابتدا امولسیون اولیه که از یک فاز آلی (به‌عنوان فاز غشا)، فاز داخلی (به‌عنوان جریان کننده) و امولسیفایر تشکیل شده است با استفاده از

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: kargari@aut.ac.ir , ali_kargari@yahoo.com



شکل ۱- شمایی از فرایند پیوسته غشای مایع امولسیون [۹].

حل شونده مورد نظر ابتدا در فاز غشا حل شده و سپس با فاز داخلی واکنش داده و امکان برگشت دوباره به فاز غشا و خوراک را از دست می‌دهد. شدت هم‌زدن در این مرحله بایستی به گونه ای باشد که گویچه‌های بسیار ریزی تشکیل شود تا سطح انتقال جرم افزایش یابد. همچنین وارد کردن تنش بیش از حد به گویچه‌های امولسیونی می‌تواند باعث شکست آنها و در نتیجه آزاد شدن فاز داخلی شود که دلخواه نمی‌باشد. تجربه نشان داده است که قطر گویچه‌ها در بازه‌ی ۲-۰/۱ میلی‌متر مناسب است. در مرحله سوم، فاز امولسیون اولیه از فاز پس ماند جداسازی می‌شود. این کار با ته نشینی فاز سنگین‌تر در مخزن ته نشینی صورت می‌گیرد. مرحله چهارم شامل بازیابی فاز غشا (فاز آلی) و پایدار کننده برای امولسیون‌سازی اولیه است. با تکرار این عملیات، امولسیفایر، خاصیت پایدار کنندگی خود را از دست می‌دهد با این حال، افزایش غلظت امولسیفایر روش مناسبی برای افزایش پایداری نخواهد بود. همچنین با توجه به اینکه افزایش گرانیروی باعث کاهش سرعت انتقال جرم می‌شود، به‌نظر می‌رسد که تبدیل غیرنیوتنی فاز غشا مایع می‌تواند روش مناسبی برای بهبود پایداری غشا مایع امولسیونی باشد [۱۱-۱۳]. از آنجایی که یکی از مهمترین مشکل‌های فرایند غشا مایع امولسیونی مربوط به پایداری آن می‌باشد در این زمینه تلاش‌هایی صورت گرفته است که در زیر به بعضی از آنها اشاره می‌شود.

پارک و همکاران امولسیون پایدار شده‌ای را با تبدیل غیرنیوتنی را در یک جریان تیلور - کوتی برای جداسازی بنزویک اسید از فاز خارجی بررسی کردند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد

کلید موفقیت در این فرایند داشتن یک امولسیون اولیه مناسب است که در زمان تماس با فاز خارجی دچار شکست نشود. متأسفانه استفاده گسترده از فرایند غشای مایع امولسیونی به دلیل ناپداری گویچه‌های امولسیونی، محدود شده است. با شکست گویچه‌های امولسیونی، فاز داخلی وارد فاز خارجی می‌شود که این امر سبب کاهش بازده استخراج شده و سرانجام عملیات استخراج را با شکست رو به رو می‌کند. [۱۰ و ۱].

چندین روش برای بهبود پایداری غشای مایع امولسیونی گزارش شده است که مهمترین آنها عبارتند از:

۱. افزایش غلظت امولسیفایر.
۲. افزایش پایداری با استفاده از افزایش گرانیروی غشا.
۳. تبدیل غشای مایع از حالت سیال نیوتونی به سیال غیر نیوتونی مناسب (تبدیل غیرنیوتونی).

به طور کلی فرایند غشا مایع امولسیونی به‌صورت پیوسته از چهار مرحله عملیاتی که در شکل ۱ نشان داده شده است تشکیل می‌شود. اولین مرحله از این فرایند، تشکیل امولسیون اولیه است. این کار با افزودن امولسیفایر به فاز غشا و حامل‌های شیمیایی مناسب (در صورت لزوم) آغاز شده و سپس فاز داخلی به آن اضافه می‌شود که دارای یک واکنشگر شیمیایی برای جلوگیری از برگشت حل شونده به داخل خوراک است. در این مرحله شدت هم‌زدن بایستی به گونه‌ای باشد که یک امولسیون با پایداری مناسب تولید شود. اندازه متوسط قطره‌های امولسیونی در بازه ۱۰-۲ میکرومتر می‌باشد. مرحله دوم شامل پراکندن امولسیون اولیه در فاز خوراک است. در این مرحله،

که در آنها با فرضیه‌های گوناگون، تلاش در تطابق مدل با نتیجه‌های آزمایشگاهی شده است [۱۶].

از میان این مدل‌ها می‌توان به مدل "جبهه پیش رونده" اشاره کرد که توسط وینستون هو و همکاران پیشنهاد شد و در نوع خود قابل تأمل بوده و مبنای کار بیشتر پژوهشگران بعدی قرار گرفت [۱۷]. شمای این مدل در شکل ۲ نشان داده شده است. در این مدل باید توجه داشت که اول، سامانه امولسیونی به دلیل وجود قطره‌های فاز داخلی یک سامانه غیرهمگن می‌باشد و دوم، اندازه گویچه‌های موجود در سامانه نیز یکسان نمی‌باشد. این نکته نیز مهم است که واکنش شیمیایی تنها در قطره‌های فاز داخلی صورت می‌گیرد. درحالی که نفوذ هم در فاز غشا و هم در فاز داخلی صورت می‌گیرد.

اندازه قطره‌های فاز داخلی در حدود ۱۰-۱ میکرون است، درحالی که اندازه گویچه‌ها در حد ۲-۰/۱ میکرون می‌باشد و این بدین معنا است که ثابت زمانی قطره‌های فاز داخلی به‌طور چشمگیری کمتر از این مقدار برای گویچه‌ها می‌باشد. بنابراین می‌توان فرض کرد که تعادل موضعی بین فاز پیوسته و فاز امولسیون برقرار است و می‌توان گرادیان غلظت داخل گویچه را به صورت غلظت موضعی متوسط بیان کرد؛ یعنی می‌توان از مرکب بودن ماهیت امولسیون صرف‌نظر کرده و آن را به‌صورت یک محیط ساده مداوم در نظر گرفت.

به علت گرانی زیاد امولسیون، می‌توان فرض کرد که قطره‌های فاز داخلی ساکن هستند و گردش داخلی در گویچه‌ها وجود ندارد. افزون بر این، فرض می‌شود که واکنش در فاز داخلی به صورت آنی و برگشت ناپذیر می‌باشد بنابراین ماده حل شونده به دلیل تغییر در ماهیت شیمیایی آن توانایی نفوذ معکوس در فاز غشا و ورود به فاز خارجی را ندارد. این مسئله باعث می‌شود که یک مرز کاملاً مشخص که "جبهه واکنش" نامیده می‌شود در گویچه به‌وجود بیاید که گویچه را به دو بخش تقسیم می‌نماید؛ یک بخش داخلی که هیچ حل شونده‌ای به داخل آن نفوذ نکرده و یک پوسته خارجی که در آن هیچگونه ماده شیمیایی موجود فاز داخلی به صورت واکنش نکرده، وجود ندارد و "جبهه واکنش" این دو بخش را از یکدیگر جدا می‌نماید.

در این مدل از مقاومت انتقال جرم در فاز خارجی به دلیل وجود همزن مناسب، صرف‌نظر شده است. به دلیل عدم یکنواختی اندازه گویچه‌ها، از یک قطر متوسط برای گویچه‌ها که برای سامانه انتقال جرم نیز مناسب باشد، استفاده شده است.

بنابراین طبق فرضیه‌های این مدل، ماده حل شونده موجود

که با افزایش پلیمر پلی ایزوبوتیلن از ۰/۵ تا ۱/۵ درصد، افزون بر افزایش گرانی از ۴/۲ به ۴۳ CP، درصد استخراج به بیش از ۹۶٪ رسید [۱۱].

بارد و همکاران، پایداری غشای مایع امولسیونی در استخراج آمین‌های آروماتیک از فاز خارجی با تغییر پارامترهای گوناگونی مثل غلظت امولسیفایر، غلظت فاز داخلی اسیدی و سرعت همزن را بررسی کردند و مشاهده نمودند که با افزایش غلظت فاز داخلی اسیدی از ۰/۱ تا ۱ N تورم امولسیون افزایش می‌یابد. همچنین با بررسی غلظت‌های گوناگون امولسیفایر دریافتند که در غلظت‌های پایین از امولسیفایر (کمتر از ۵٪) امولسیون‌ها در زمان کوتاهی پایدار بوده، که با افزایش این غلظت به ۱۰٪، پایداری امولسیون نیز افزایش یافت [۱۴].

مرتهب و همکاران، استخراج فنل از پساب را با استفاده از فرایند غشای مایع امولسیونی بررسی کردند. بدین منظور پایداری غشا با یک نوع پلی آمین سنتز شده و سوربیتان مونواولئات مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که در صورت استفاده از پلی آمین سنتز شده برای پایداری غشا، بیش از ۹۸٪ فنل استخراج می‌شود [۱۵].

اسکلند و منگ دریافتند که با تبدیل فاز غشا مایع به شکل یک سیال غیرنیوتنی مناسب، پایداری امولسیون افزایش می‌یابد بدون اینکه در نفوذپذیری آن کاهش چشمگیری رخ دهد. در این مطالعه، آنها استخراج بنزوئیک اسید و فنل و آمونیاک در غلظت‌های گوناگون از پلیمر پلی ایزوبوتیلن و بوتادی آن و امولسیفایر سوربیتان مونواولئات را مورد بررسی قرار دادند و دیدند هنگامی که غشا مایع امولسیونی فاقد پلیمر بوده و تنها شامل ۲٪ پایدارکننده سوربیتان مونواولئات باشد به علت ناپایدار بودن غشا تنها ۶۰٪ بنزوئیک اسید استخراج می‌شود، ولی با افزایش غلظت پلیمر به غشا تا ۱٪ وزنی، میزان استخراج به ۹۰٪ افزایش می‌یابد. این آزمایش‌ها برای استخراج فنل و آمونیاک نیز انجام شد که نتیجه‌های همانندی برای پایداری غشا مایع به دست آمد [۱۲].

در این پژوهش، پایداری غشای مایع امولسیونی با استفاده از حل کردن یک پلیمر با جرم مولکولی زیاد (پلی ایزوبوتیلن) در فاز غشا و اثر آن بر استخراج فنل از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش نظری

مدل‌سازی استخراج با غشای مایع امولسیونی

از زمان ابداع فناوری غشای مایع تاکنون، مدل‌های گوناگونی برای پیش بینی رفتار غشاهای مایع امولسیونی پیشنهاد شده است

سوربیتان منوالئات با اسم تجاری موتتان - ۸۰ از شرکت سپیک فرانسه به عنوان امولسیفایر و پلی ایزوبوتیلن با جرم مولکولی ۱۲۵۰۰۰ از شرکت سیگما به عنوان پلیمر افزودنی (عامل غیرنیوتونی ساز) تهیه شدند. برای تعیین میزان فنل از روش رنگ‌سنجی با معرف ۴-آمینوآنتی پیرین استفاده شد [۱۸].

برای ساخت امولسیون اولیه از یک هموژنایزر (Ultra Turrax T25 digital, IKA, Germany) با سرعت متغیر در بازه‌ی ۳۰۰۰-۲۴۰۰۰ rpm استفاده شد. برای پخش امولسیون اولیه در فاز خوراک از یک همزن آنالوگ (RZR 2020- Heidolph, Germany) با سرعت متغیر در بازه‌ی ۴۰-۲۰۰۰ rpm مجهز به یک پره تیغه‌ای زاویه دار استفاده شد. از یک pH متر دیجیتالی (Metrohm-780 Herisau, Switzerland) برای تنظیم pH فاز خارجی استفاده شد. آزمایش‌ها در دماهای گوناگون و با استفاده از یک حمام آب مجهز به سامانه کنترل دما و سامانه گردش آب انجام شد. غلظت فنل در محلول‌های آبی در ناحیه مرئی و با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفوتومتر (Cecil model CE 1010) در طول موج ۴۶۰ nm تعیین شد.

روش آزمایش

الف) تهیه امولسیون اولیه: برای تهیه امولسیون آب در روغن (W/O) یا همان امولسیون اولیه، ابتدا مقدار مشخصی از امولسیفایر و کروسین با یکدیگر مخلوط شده و سپس میزان معینی محلول سدیم هیدروکسید با غلظت مورد نظر به آن افزوده شده، و تحت هم‌زدن شدید در ۹۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. برای بهبود پایداری امولسیون مقدارهای گوناگونی از پلی ایزوبوتیلن (PIB) نیز به فاز غشا افزوده شد. برای این کار ابتدا پلی ایزوبوتیلن در کروسین حل شد تا یک محلول بسیار ویسکوز به دست آید. سپس مقدار معینی از این محلول به امولسیون افزوده شد و هم‌زدن به مدت ۵ دقیقه دیگر ادامه داده شد. به عنوان مثال برای تهیه یک نمونه امولسیون اولیه به حجم تقریبی ۱۰۶ میلی لیتر با غلظت پلیمر ۳٪، ابتدا ۱٫۵ گرم از پلیمر در ۱۰ میلی لیتر کروسین حل شد. سپس به ۴۰ میلی لیتر کروسین، ۲ میلی لیتر امولسیفایر اضافه شد و پس از یکنواخت شدن این محلول به آن ۵۳ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید با غلظت مورد نظر افزوده شد و امولسیون اولیه با ۳۰ دقیقه هم‌زدن این مخلوط در ۹۰۰۰ دور بر دقیقه تشکیل شد و سپس محلول پلیمر در کروسین به آن افزوده شد و هم‌زدن به مدت ۵ دقیقه ی دیگر ادامه داده شد تا امولسیون اولیه به دست آید.

فاز خارجی به داخل گویچه‌های هم اندازه امولسیونی نفوذ کرده تا به جبهه واکنش برسد و در آنجا توسط یک واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر، حذف شود. این جبهه واکنش از سمت خارج به سمت مرکز گویچه پیش می‌رود و سرعت این پیشرفت بستگی به سرعت مصرف ماده شیمیایی موجود در فاز داخلی دارد و تنها مقاومت انتقال جرم، در گویچه‌ها است و هیچگونه نشتی از غشا به فاز خارجی صورت نمی‌گیرد.

معادله‌هایی که بیانگر تغییر غلظت در گویچه‌ها و فاز پیوسته خارجی می‌باشند به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_m}{\partial r} \right) \quad R_f(t) \leq r \leq R \quad (1)$$

$$t = 0 \quad C_m = 0 \quad (r < R)$$

$$t = 0 \quad C_m = 0 \quad (r < R)$$

$$r = R \quad C_m = \alpha C_e \quad (t > 0)$$

$$r = R_f(t) \quad C_m = 0 \quad (t > 0)$$

در فاز خارجی:

$$-V_e \frac{dC_e}{dt} = n(\pi R^2) D_{eff} \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{3}{R} (V_m + V_i) D_{eff} \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (2)$$

$$dt = 0 \quad C_e = C_e$$

از موازنه جرم حول جبهه واکنش:

$$-\left(\frac{V_i}{V_m + V_i} \right) C_i \frac{dR_f}{dt} = D_{eff} \frac{\partial C_m}{\partial r} \Big|_{r=R_f(t)} \quad (3)$$

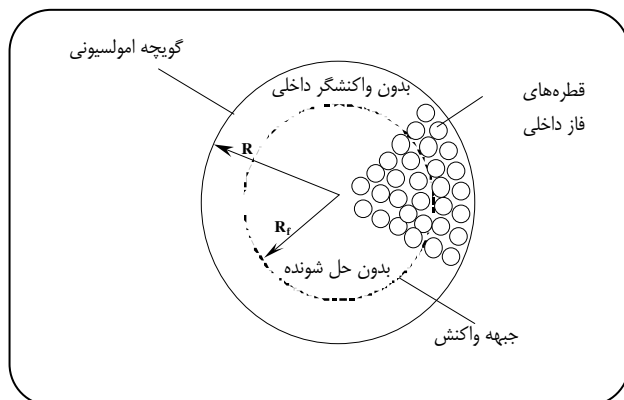
$$t = 0 \quad R_f = R$$

این معادله‌ها ذاتاً غیر خطی هستند و نمی‌توان آنها را به صورت تحلیلی حل نمود.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

فنل، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، ۴-آمینو آنتی پیرین، پتاسیم فری سیانید و کلروفرم همگی از نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان، و نفت سفید (ایزوکروسین) از واحد آیزوماکس پالایشگاه شهید تندگویان تهران تهیه شد.



شکل ۲- شمای مدل جبهه پیش رونده.

انتظار می‌رود که با افزایش غلظت فاز داخلی بازده استخراج نیز افزایش یابد. افزایش غلظت فاز داخلی به دو روش باعث افزایش سرعت و بازده استخراج در غشا مایع امولسیونی می‌شود. اول اینکه با افزایش غلظت فاز داخلی نیروی محرکه غلظتی برای انتقال جرم افزایش می‌یابد و دوم اینکه با افزایش غلظت فاز داخلی سرعت واکنش بین جزء نفوذ کننده و واکنشگر داخلی افزایش می‌یابد. اما افزایش غلظت فاز داخلی بیش از حد معینی تأثیر ناچیزی بر سرعت و بازده استخراج دارد به طوری که به تقریب مستقل از غلظت فاز داخلی می‌شود [۹]. بدین منظور برای انجام آزمایش‌ها، سدیم هیدروکسید به عنوان فاز داخلی یا فاز عریان کننده در نظر گرفته شد. سدیم هیدروکسید در اثر واکنش با فنل تولید سدیم فنلات می‌کند که توانایی حل شدن در فاز غشایی و نفوذ برعکس به داخل فاز خوراک را ندارد و بنابراین در آنجا به دام می‌افتد. در هر حال، تفاوت غلظت‌های یونی (یا اختلاف پتانسیل شیمیایی) بین فاز خارجی و فاز داخلی با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید افزایش می‌یابد که این امر سبب یک فشار اسمزی بین این دو فاز می‌شود که در نتیجه آب از فاز خارجی به درون فاز داخلی انتقال می‌یابد که این حالت باعث تورم و شکست امولسیون شده و سرانجام منجر به کاهش بازده استخراج می‌شود [۱۹]. همان‌گونه که در شکل ۷ مشخص است با افزایش مقدار فاز داخلی از غلظت 1250 mg/L (که به تقریب در حد مقدار استوکیومتری در واکنش با فنل است) به 2500 mg/L و 5000 mg/L افزایش چشم گیری در میزان استخراج دیده می‌شود در حالی که با افزایش این مقدار از 5000 به 7500 mg/L تأثیر چندانی بر بازده استخراج دیده نمی‌شود. البته باید توجه داشت که افزایش غلظت فاز داخلی باعث هیدرولیز شدن امولسیفایر نیز می‌شود

ب) استخراج فنل: برای حذف فنل از محلول آبی، ابتدا محلول‌های آبی فنل با غلظت و pH معین تهیه شدند و از آنها به عنوان خوراک استفاده شد. سپس حجم مشخصی از امولسیون تازه تهیه شده به کمک همزن مکانیکی با دور معین در فاز خوراک پراکنده شد تا با تشکیل امولسیون ثانویه عمل استخراج انجام شود. پس از شروع عمل اختلاط، در فاصله‌های زمانی معین از سامانه نمونه برداری شده و پس از جداسازی لایه امولسیونی، غلظت فنل باقیمانده در آن تعیین شد. کلیه عملیات استخراج در حمام آبی با دمای ثابت انجام شدند.

نتیجه‌ها و بحث

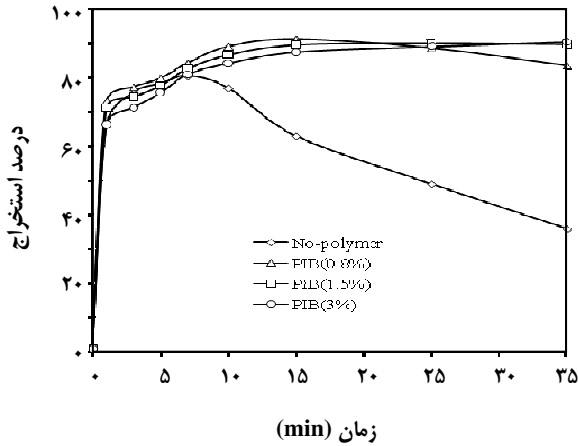
اثر غلظت پلیمر بر پایداری غشای مایع

مقدار پلیمر افزوده شده به فاز غشا مسلماً تأثیر زیادی بر رفتار امولسیون دارد زیرا از یک سو با افزایش میزان پلیمر، گرانیوی فاز غشا افزایش می‌یابد که در نتیجه باعث پایداری بیشتر فاز غشا می‌شود و از سوی دیگر با افزایش میزان پلیمر، مقاومت انتقال جرم نیز افزایش می‌یابد. بنابراین میزان افزایش پلیمر به فاز غشایی، محدود می‌باشد. در حقیقت فاز آلی (غشا) که به صورت سیال نیوتنی می‌باشد با افزودن پلیمر به یک سیال غیرنیوتنی تبدیل می‌شود. آزمایش‌ها در سه مقدار متفاوت از PIB و غلظت‌های متفاوت از فاز داخلی (7500 ، 5000 ، 2500 ، 1250 mg/L) انجام شدند. نتیجه‌های مربوط به این آزمایش‌ها در شکل‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل‌های ۳ تا ۶ دیده می‌شود با افزایش میزان PIB بازده استخراج نیز افزایش یافته است که دلیل این امر می‌تواند افزایش هم‌زمان پایداری، کاهش شکست و پارگی گویچه‌های امولسیونی باشد. به طور کلی با افزایش مقداری پلیمر حل شده به فاز غشا مایع نتیجه‌های زیر به دست می‌آید:

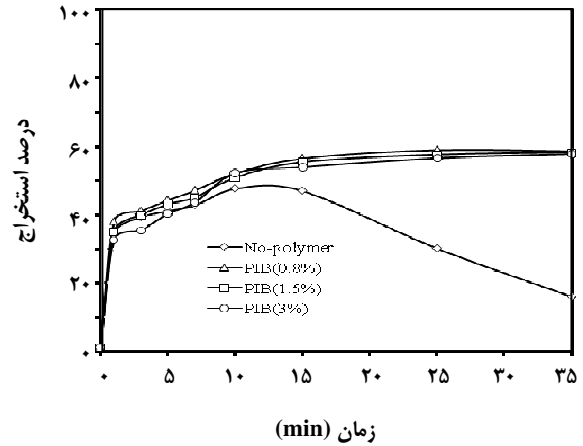
- افزایش پایداری غشا در مقابل تنش‌های برشی.
- کاهش نفوذپذیری و انتقال جرم به دلیل افزایش گرانیوی غشا.
- افزایش گرانیوی ظاهری غشا در نرخ‌های برشی نزدیک صفر، که باعث افزایش مقاومت غشا و پایداری آن می‌شود [۱۲].

اثر غلظت فاز داخلی

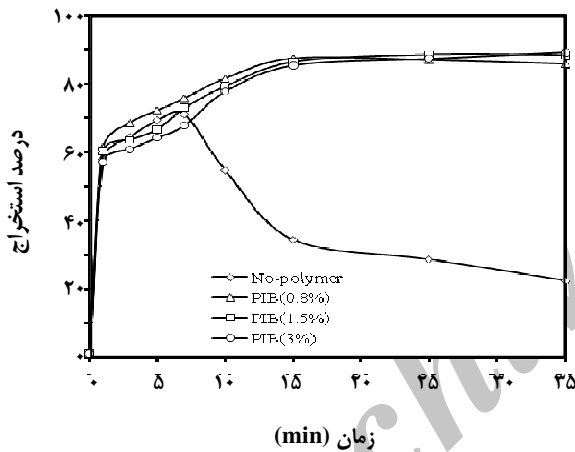
اثر غلظت فاز داخلی بر استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیونی در شکل ۷ نشان داده شده است. غلظت فاز داخلی نیز یکی از عامل‌های تأثیرگذار بر بازده استخراج فنل در سامانه غشای مایع امولسیونی است.



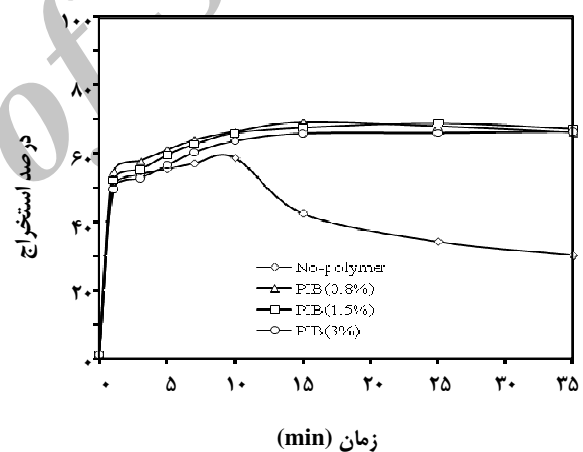
شکل ۵ - اثر غلظت پلیمر بر پایداری امولسیون در استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=5000$ ppm; $T=30$ °C; $Rev=210$ rpm



شکل ۳ - اثر غلظت پلیمر بر پایداری امولسیون در استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=1250$ ppm; $C_p=3\%$; $T=30$ °C; $Rev=210$ rpm



شکل ۶ - اثر غلظت پلیمر بر پایداری امولسیون در استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=7500$ ppm; $T=30$ °C; $Rev=210$ rpm

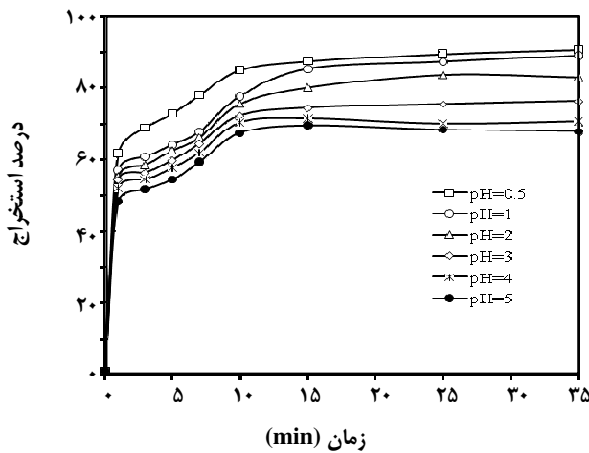


شکل ۴ - اثر غلظت پلیمر بر پایداری امولسیون در استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=2500$ ppm; $T=30$ °C; $Rev=210$ rpm

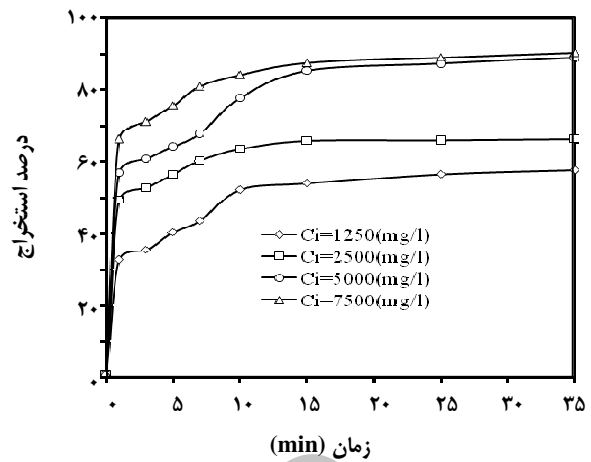
اثر pH فاز خارجی

نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده با خوراک دارای (mg/L) ۱۰۰ فنل با اسیدیتته‌های گوناگون در شکل ۸ آورده شده است. مطالعه‌های انجام شده راجع به استخراج فنل به روش استخراج مایع - مایع نشان می‌دهد که مقدار pH فاز آبی تأثیر چشمگیری بر میزان استخراج فنل دارد [۲۰]. بنابراین می‌توان چنین رفتاری را برای فرایند غشای مایع امولسیون نیز انتظار داشت. همان‌گونه که بیان شد، استخراج فنل در حالتی انجام می‌گیرد که در ابتدا فنل

که می‌تواند سبب شکست غشا و کاهش بازده استخراج شود. از سوی دیگر با افزوده شدن پلیمر به امولسیون، استحکام گویچه‌های امولسیون بیشتر می‌شود و به این ترتیب با پایداری شدن امولسیون، می‌توان به راحتی غلظت فاز داخلی را افزایش داد. همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود به علت پایداری شدن امولسیون به واسطه تبدیل غیر نیوتنی غشا، با افزایش غلظت فاز داخلی از ۱۲۵۰ به ۷۵۰۰ (mg/L) میزان استخراج از ۵۷٪ به ۹۰٪ در مدت ۳۵ دقیقه افزایش یافته است.



شکل ۸ - اثر pH_F بر استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=5000$ ppm; $C_p=3\%$; $T=30^\circ C$; $Rev=210$ rpm.



شکل ۷ - اثر غلظت فاز داخلی بر استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_p=3\%$; $T=30^\circ C$; $Rev=210$ rpm.

غلظت مولی یون هیدروژن می‌باشد. بنابراین می‌توان دریافت که کاهش pH اثر مثبتی بر میزان استخراج دارد. در واقع میزان حل شدن فنل در فاز آلی به طور مستقیم به غلظت H^+ در فاز خارجی بستگی دارد، بنابراین کاهش pH در فاز خارجی، بازده استخراج را افزایش می‌دهد. در شکل ۸ نتیجه‌های استخراج فنل از محلول‌هایی با pH بین ۰٫۵ تا ۵ توسط سامانه غشای مایع امولسیون نشان داده شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که کاهش مقدار pH به کمتر از ۸ تأثیر چندانی بر بازده و سرعت استخراج ندارد.

اثر دما

مطالعه‌های انجام شده در زمینه استخراج فنل با فرایند غشای مایع امولسیون نشان می‌دهند که دما نیز بر سرعت استخراج توسط غشای مایع امولسیون بسیار مؤثر است زیرا با افزایش دما، سرعت انتقال جرم افزایش می‌یابد. این تأثیر می‌تواند بر اثر کاهش گرانشی امولسیون باشد که نتیجه آن افزایش ضریب انتقال جرم فنل در فاز غشا است. البته باید توجه داشت که با افزایش دما، پایداری امولسیون نیز کاهش می‌یابد [۲۱].

برای محلول‌هایی با دمای بین ۲۰ تا ۵۰ درجه سلسیوس عمل استخراج توسط سامانه غشای مایع امولسیون با تبدیل غیرنیوتنی غشا مایع انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۹ نشان داده شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما، در ابتدا بازده استخراج افزایش یافته اما به دلیل کاهش گرانشی، پایداری غشای مایع کاهش یافته و موجب شکست امولسیون شده است.

در حالت مولکولی در فاز آلی غشا مایع حل شده و سپس به فاز داخلی انتقال می‌یابد. در صورتی که فنل به صورت تفکیک شده باشد (یون فنلات) توانایی حل شدن در فاز آلی را از دست می‌دهد و بنابراین استخراج صورت نمی‌گیرد. واکنش تفکیک فنل را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:



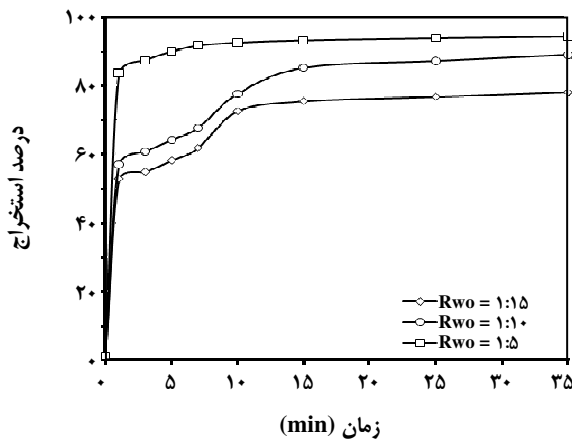
ثابت تعادل این واکنش در دمای $25^\circ C$ به صورت زیر گزارش شده است که در آن K_a ثابت تفکیک اسید است:

$$K_a = \frac{[\text{PhO}^-][\text{H}^+]}{[\text{PhOH}]} = 1,047 \times 10^{-10} \quad (5)$$

بنابراین روشن است که با کاهش pH در فاز خارجی، واکنش به سمت چپ متمایل شده و از تفکیک بیشتر فنل جلوگیری می‌شود و فنل، بیشتر در شکل مولکولی خود باقی می‌ماند و می‌تواند از غشا عبور کند. از سوی دیگر تغییر pH بر روی ضریب توزیع فنل در حلال آلی نیز تأثیر می‌گذارد. یک مدل ساده برای توزیع یک اسید ضعیف بین فازهای آلی و آبی به شکل زیر ارائه شده است [۲۰]:

$$K_{D, \text{apparent}} = \frac{K_{D, \text{low pH}}}{\frac{K_a}{[\text{H}^+]} + 1} \quad (6)$$

که در آن K_D ضریب توزیع تعادلی (کسر وزنی فنل در فاز آلی به کسر وزنی فنل در فاز آبی)، K_a ثابت تفکیک اسید و $[\text{H}^+]$



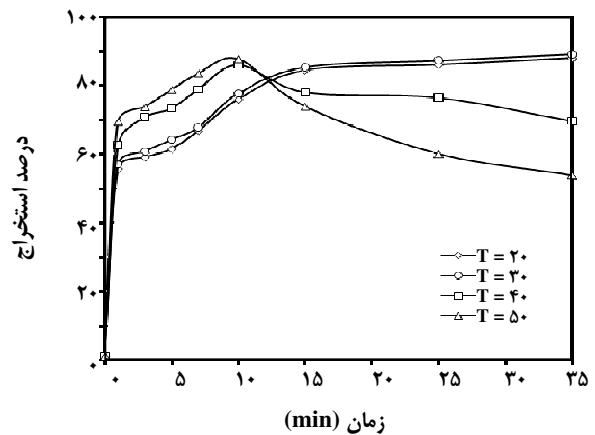
شکل ۱۰- اثر نسبت حجمی فازها بر استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=5000$ ppm; $C_p=3\%$; $T=30$ °C; $Rev=210$ rpm.

آشفستگی جریان در فاز خارجی می‌باشد که به‌طور مستقیم، بر انتقال جرم جز حل شده در سامانه تأثیر می‌گذارد. در واقع می‌توان گفت که در فرایند غشا مایع امولسیون سطح خارجی گویچه‌ها، سطح کنترل کننده انتقال جرم است. بنابراین با افزایش سرعت همزن، بازده استخراج افزایش می‌یابد که دلیل این امر می‌تواند کوچکتر شدن قطر گویچه‌ها و همچنین کاهش مقاومت انتقال جرم در فاز خارجی باشد. البته باید توجه داشت که افزایش بیش از حد سرعت همزن نه تنها بازده استخراج را افزایش نمی‌دهد بلکه پایداری امولسیون را نیز تحت تأثیر قرار داده و باعث پارگی گویچه‌ها شده و فاز داخلی را آزاد می‌سازد، در ضمن تورم اسمزی را نیز افزایش می‌دهد [۲۳، ۲۴].

نتیجه‌های به‌دست آمده برای آزمایش‌های انجام شده با خوراک 100 mg/L فنل در چهار سرعت 210 ، 260 ، 330 ، 500 دور بر دقیقه در شکل ۱۱ آورده شده است. همان‌گونه که این نتیجه‌ها نشان می‌دهند در ۵ دقیقه اول بالاترین بازده استخراج فنل در سرعت 500 دور بر دقیقه به دست آمده است. اما در این سرعت همزن، با گذشت زمان و توجه به دلایل ذکر شده، نیروهای برشی وارد شده به گویچه‌های امولسیون در طی فرایند استخراج به قدری زیاد است که باعث شکست امولسیون و کاهش بازده استخراج شده است. با کاهش دور همزن این اثر نیز کاهش یافته به طوری که در سرعت 210 دور بر دقیقه غشا به‌طور کامل پایدار می‌باشد.

نتیجه گیری

پایداری غشا یکی از معیارهای مهم در فرایند استخراج



شکل ۹- اثر دما بر استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیون. $R_{oi}=1$; $pH_F=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100$ ppm; $C_i=5000$ ppm; $C_p=3\%$; $Rev=210$ rpm.

به‌طور کلی این شکل نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر از 30 سلسیوس غشا مایع پایداری خود را پس از حدود 10 دقیقه از دست می‌دهد.

اثر نسبت حجمی فازها

افزایش نسبت حجمی امولسیون اولیه به فاز خارجی (R_{ow}) نقش بسیار مهمی در سرعت استخراج و بازده غشای مایع امولسیون دارد. با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌های مربوط به این بخش، در مورد اثر نسبت حجمی فازها می‌توان گفت که وقتی نسبت حجمی امولسیون اولیه به فاز خارجی افزایش یابد، به دلیل افزایش سطح انتقال جرم و افزایش مقدار عامل جریان ساز، سرعت استخراج افزایش می‌یابد. اما افزایش در این نسبت منجر به کاهش کیفیت پراکندگی امولسیون اولیه در فاز خارجی می‌شود که می‌تواند تا حدی سرعت استخراج را کاهش دهد. اما به‌طور کلی، افزایش این نسبت، باعث افزایش سطح انتقال جرم و تعداد گویچه‌های امولسیون می‌شود [۲۲].

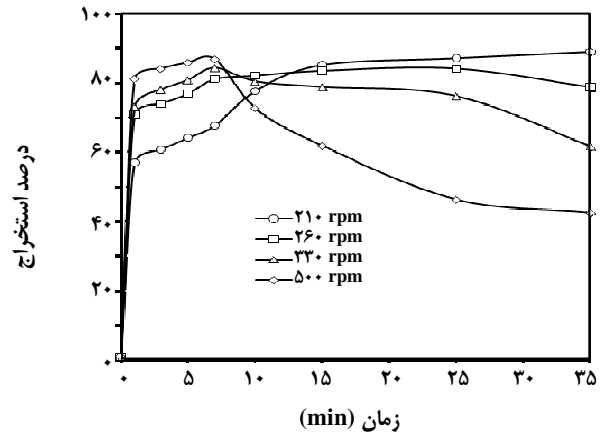
در شکل ۱۰ نتیجه‌های به دست آمده از استخراج فنل از خوراک دارای 100 mg/L فنل در سه نسبت حجمی $1:15$ ، $1:10$ و $1:5$ آورده شده است. همان‌گونه که نتیجه‌های این بخش نشان می‌دهند بالاترین بازده استخراج فنل (94%) در نسبت حجمی $1:5$ به دست آمده است. همچنین به روشنی مشخص است که افزایش نسبت حجمی فازها، تأثیر چندانی بر شکست غشا ندارد.

اثر سرعت همزن

یکی از عوامل بسیار مهم و مؤثر بر پایداری غشا و بازده استخراج در فرایند غشا مایع امولسیون سرعت همزن و شدت

فهرست نمادها

| | |
|------------------|--|
| C_e | غلظت حل شونده در فاز خارجی، mol/dm^3 |
| C_i | غلظت ماده شیمیایی موجود در فاز داخلی، mol/dm^3 |
| C_m | غلظت حل شونده در فاز غشا، mol/dm^3 |
| C_o | غلظت اولیه فنل در خوراک، mol/dm^3 |
| C_p | غلظت پلیمر در فاز غشا، % وزنی |
| C_s | غلظت امولسیفایر در فاز غشا، % وزنی |
| D_{eff} | ضریب نفوذ موثر حل شونده در فاز غشایی، m^2/s |
| PhO^- | فنل در فرم یون فنلات |
| PhOH | فنل در فرم مولکولی |
| PIB | پلی ایزوبوتیلن |
| R | شعاع گویچه امولسیونی، m |
| Rev | سرعت همزن، rpm |
| R_{ew} | نسبت حجمی فاز امولسیونی به فاز خارجی، بی بعد |
| R_f | موقعیت شعاعی جبهه واکنش، m |
| R_i | شعاع قطره‌های داخلی امولسیونی، m |
| R_{oi} | نسبت حجمی فاز غشایی به فاز داخلی، بی بعد |
| R_{ow} | نسبت حجمی امولسیون اولیه به فاز خارجی در تعلیق ثانویه |
| T | دما، $^{\circ}\text{C}$ |
| t | زمان، s |
| V_e | حجم فاز خارجی، m^3 |
| V_i | حجم فاز داخلی، m^3 |
| V_m | حجم فاز غشایی، m^3 |
| α | ضریب توزیع حل شونده بین فاز خارجی و امولسیون در حالت تعادل، بی بعد |



شکل ۱۱- اثر سرعت همزن بر استخراج فنل توسط غشای مایع امولسیونی. $R_{oi}=1$; $\text{pH}_f=1$; $R_{ow}=1:10$; $C_s=4\%$; $C_o=100 \text{ ppm}$; $C_i=5000 \text{ ppm}$; $C_p=3\%$; $T=30^{\circ}\text{C}$.

با غشای مایع امولسیونی می‌باشد. پایدار نبودن غشای مایع امولسیونی به منزله شکست کامل عملیات می‌باشد. اثرهای پارامترهای گوناگون مثل pH فاز خارجی، سرعت همزن، غلظت افزودنی پلیمری، غلظت فاز داخلی، دما، نسبت حجمی فازها بر بازده استخراج فنل از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان دادند که غشای مایع امولسیونی بدون افزودنی پلیمری حداکثر به مدت ۱۰ دقیقه پایدار می‌باشد. پس از آن شکست امولسیون و به دنبال آن رها شدن فنل در فاز خارجی دیده شد. با افزودن پلیمر PIB به فاز غشایی زمان پایداری افزایش چشمگیری یافت به طوری که تا ۳۵ دقیقه شکستی در غشا مایع امولسیونی دیده نشد. همچنین نتیجه‌ها نشان دادند که pH فاز خارجی و نسبت حجمی فازها تأثیر کمی بر پایداری غشای مایع امولسیونی دارند. در واقع می‌توان گفت که پایداری گویچه‌های امولسیونی به غلظت پلیمر، سرعت همزن، غلظت فاز داخلی و دما وابستگی بیشتری نشان دادند. پایدارترین امولسیون با افزودن ۳٪ از پلیمر PIB در دمای 30°C با سرعت ۲۱۰ دور بر دقیقه، 5000 mg/L غلظت فاز داخلی، 100 mg/L غلظت اولیه فنل در فاز خارجی با $\text{pH} = 0.5$ ، $R_{ow} = 1:5$ ، $R_{oi} = 1$ و با ۴٪ غلظت امولسیفایر به دست آمد. بنابراین استفاده از پلیمر در فرمولاسیون غشای مایع امولسیونی می‌تواند به عنوان یک راهکار مناسب برای غلبه بر ناپایداری غشای مایع امولسیونی در نظر گرفته شود.

قدردانی

بدین وسیله از سرکار خانم مهندس انوش احقر از شرکت پلاس به‌خاطر در اختیار قراردادن امولسیفایر مونتان ۸۰ تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۴/۱۷

مراجع

- [1] Kargari A., Kaghazchi T., Soleimani M., Role of Emulsifier in the Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using the Emulsion Liquid Membrane Technique, *Desalination*, **162**, p. 237 (2004).
- [2] Kulkarni P.S., Mukhopadhyay S., Bellary M.P., Ghosh S.K., Studies on Membrane Stability and Recovery of Uranium (VI) from Aqueous Solutions Using a Liquid Emulsion Membrane Process, *Hydrometallurgy*, **64**, p. 49 (2002).
- [3] Bechiri O., Ismail F., Abbessi M., Samar M.E.H., Stability of the Emulsion (W/O) : Application to the Extraction of a Dawson Type Heteropolyanion Complex in Aqueous Solution, *J. Hazardous Mater.*, **152**, p. 895 (2008).
- [4] Daas A., Hamdaoui O., Extraction of Bisphenol A from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membrane, *J. Membrane Sci.*, **348**, p. 360 (2010).
- [5] Yan J., Pal R., Effects of Aqueous-Phase Acidity and Salinity on Isotonic Swelling of W/O/W Emulsion Liquid Membranes under Agitation Conditions, *J. Membrane Sci.*, **244**, p. 193 (2004).
- [6] Reis M.T.A., Freitas O.M.F., Agarwal S., Ferreira L.M., Machado M.R.R., Carvalho J.M.R., Removal of Phenols from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membranes, *J. Hazardous Mater.*, **192**, p. 986 (2011).
- [7] Ng Y.S., Jayakumar N.S., Hashim M.A., Performance Evaluation of Organic Emulsion Liquid Membrane on Phenol Removal, *J. Hazardous Mater.*, **184**, p. 255 (2010).
- [8] Noble R.D., Stern S.A. (Editors), "Membrane Separation Technology Principle and Application", Elsevier, B.V., Amsterdam, The Netherlands (1995).
- [9] Kislik V.S. (Editor), "Liquid Membranes Principles and Application in Chemical Separation and Waste Water Treatment", Elsevier, B.V., Amsterdam, The Netherlands (2010).
- [10] Park Y., Skelland A.H.P., Forney L.J., Kim J., Removal of Phenol and Substituted Phenols by Newly Developed Emulsion Liquid Membrane Process, *Water Research*, **40**, p. 1763 (2006).
- [11] Park Y., Forney L.J., Kim J.H., Skelland A.H.P., Optimum Emulsion Liquid Membranes Stabilized by non-Newtonian Conversion in Taylor–Couette flow, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, p. 5725 (2004).
- [12] Skelland A.H.P., Meng X., Non-Newtonian Conversion Solves Problems of Stability, Permeability, and Swelling in Emulsion Liquid Membranes, *J. Membrane Sci.*, **158**, p. 1 (1999).
- [13] Skelland A.H.P., Meng X., A New Solution to Emulsion Liquid Membrane Problems by Non-Newtonian Conversion, *AIChE J.*, **42**, p. 547 (1996).
- [14] Bart J.M., Stability and Performance Study of Water-in-Oil-in-Water Emulsion: Extraction of Aromatic Amines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, p. 5808 (2010).
- [15] Mortaheb H.R., Amini M.H., Sadeghian F., Mokhtarani B., Daneshyar H., Study on A New Surfactant for Removal of Phenol from Wastewater by Emulsion Liquid Membrane, *J. Hazardous Mater.*, **160**, p. 582 (2008).

- [16] Ho W.S.W., Sirkar K.K., "Membrane Handbook", Chapman & Hall Inc. N.Y., (1992).
- [17] Ho W.S.W., Hatton T.A., Lightfoot E.N., Li N.N., Batch Extraction with Liquid Surfactant Membranes: A Diffusion Controlled Model, *AIChE J.*, **28**, p. 662(1982).
- [18] Ettinger B., Kuchiioft C.C., Sensitive 4-AminoAntipyrine Method for Phenolic Compounds, *Anal. Chem.*, **23**, p. 1783 (1951).
- [19] Wan Y., Zhang X., Swelling Determination of W/O/W Emulsion Liquid Membranes, *J. Membrane Sci.*, **196**, p. 185 (2002).
- [20] Treybal R.E., "Liquid Extraction", 2nd ed. McGraw-Hill, New York, (1963).
- [21] Correia P.F.M.M., de Carvalho J.M.R., Recovery of Phenol from Phenolic Resin Plant Effluents by Emulsion Liquid Membranes, *J. Membrane Sci.*, **225**, p.41 (2003).
- [22] Mortaheb H.R., Kosuge H., Mokhtarani B., Amini M.H., Banihashemi H.R., Study on Removal of Cadmium from Wastewater by Emulsion Liquid Membrane, *J. Hazardous Mater.*, **165**, p. 630 (2009).
- [23] Kargari A., Kaghazchi T., Sohrabi M., Soleimani M., Batch Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membrane via Facilitated Carrier Transport, *J. Membrane Sci.*, **233**, p. 1 (2004).
- [۲۴] محقق، ا.؛ وثوقی، م.؛ عالمزاده، ا.؛ بررسی و بهینه‌سازی استخراج اسید آمینه ی فنیل آلانین به وسیله ی غشای مایع امولسیون ی آب - روغن - آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۲۷، ص ۸۳ (۱۳۸۷).