

بررسی اثر سولفوناسیون پلیمر پایه بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای نانو کامپوزیتی تبادل کاتیونی ناهمگن

مهسا نعمتی، سید محسن حسینی*+

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

سید سیاوش مدائنی

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات غشا

پروانه کرانیان، فاطمه جدی

اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلرید با استفاده از حلال تتراهیدروفوران و پودر ذره‌های رزین تهیه شد. غشاهای مورد نظر با استفاده از روش قالب گیری محلول پلیمری ساخته شدند. در ابتدا اثر سولفوناسیون پلیمر پایه غشا و میزان غلظت آن در ساختار غشا، بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاها مورد بررسی قرار گرفت. سپس نمونه بهینه با استفاده از نانو ذره‌های اکسید آهن-نیکل، دوباره مورد اصلاح قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که افزایش میزان غلظت پلیمر سولفون شده در ساختمان غشاها سبب افزایش میزان آب آن (از ۲۹٫۴٪ به ۳۵٫۱٪) و ظرفیت تبادل یونی (از ۲٫۷ به ۳٫۲) شده است. همچنین غشاهای تهیه شده عدد انتقالی و انتخاب پذیری مناسبی به ترتیب در بازه‌های ۹۳٪ - ۹۱٪ و ۸۹٪ - ۸۵٪ از خود نشان دادند. میزان شار یونی غشاها، با افزایش میزان غلظت پلیمر سولفون شده (تا ۸۰ درصد وزنی) روند افزایشی داشت و سپس با افزایش بیش‌تر میزان غلظت پلیمر سولفون شده از ۸۰ تا ۱۰۰ درصد وزنی به آرامی کاهش یافت. مقاومت الکتریکی غشاها نیز با افزایش میزان غلظت پلیمر عامل دار شده در بدنه غشا به میزان ۲۷٫۶٪ کاهش یافت. همچنین استفاده از نانو ذره‌های آهن اکسید - نیکل در ساختار غشاها، سبب بهبود عملکرد آنها به صورت چشمگیری شد. غشاهای اصلاح شده نانو کامپوزیتی ویژگی‌های جداسازی بهتری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده از خود نشان دادند. مطالعه‌ها صورت پذیرفته برای صنایع الکترو-غشایی به ویژه الکترو دیالیز کاربردی داشته و می‌تواند برای بهبود و افزایش میزان عملکرد سامانه‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: غشای تبادل کاتیونی ناهمگن؛ ساخت/اصلاح غشا؛ فعال سازی/سولفوناسیون پلیمر پایه؛ ویژگی‌های الکتروشیمیایی؛ نانو ذره‌های اکسید آهن/نیکل.

KEYWORDS: Heterogeneous cation exchange membrane; Membrane fabrication/modification; Activation/polymer binder sulfonation; Electrochemical properties; Iron-nickel oxide nanoparticle.

+E-mail: sayedmohsen_hosseini@yahoo.com ; s-hosseini@araku.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

با توجه به محدودیت‌های زیست محیطی، کمبود منابع آبی و بحران تأمین آب‌های شیرین، لزوم به‌کارگیری فرایندهای نوین جداسازی در نمک زدایی و بازیافت آب‌های شور و پساب‌های صنعتی بسیار آشکار است. در این میان غشاهای تبادل یون با عنوان جداسازهای فعال، نقش بسیار مهمی در بازیابی و تصفیه آب و پساب‌های صنعتی بر عهده دارند. ساخت غشاهای تبادل یون ناهمگن با ویژگی‌های جداسازی مناسب، برای استفاده در فرایند الکترودیالیز و به منظور بازیافت و نمک‌زدایی از پساب‌های صنعتی هدف اصلی این پژوهش می‌باشد. بدین منظور در این پژوهش غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن بر پایه پلی وینیل کلرید به کمک فناوری قالب‌گیری محلول پلیمری و با استفاده از پودر ذره‌های رزین و حلال تتراهیدروفوران تهیه شد و اثر سولفوناسیون پلیمر پایه و به‌کارگیری نانو ذره‌های آهن اکسید - نیکل به عنوان ماده افزودنی در بدنه غشاها بر ویژگی‌های جداسازی آن‌ها در فرایند نمک‌زدایی بررسی شد. بر اساس مطالعه‌های صورت پذیرفته، پژوهشی همانند با این مورد یافت نشد.

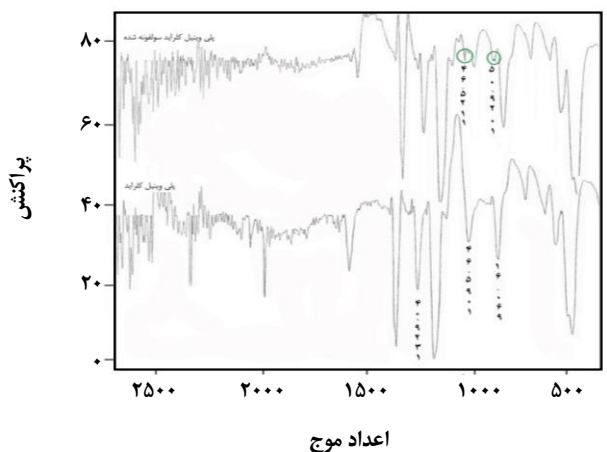
پلی وینیل کلرید پلیمری انعطاف پذیر و با دوام بوده و مقاومت شیمیایی و زیستی مناسبی نیز دارد [۳۳ - ۳۲]. سولفوناسیون/ عامل دار کردن پلیمر پایه ی غشا نیز با فعال‌سازی ناحیه‌های غیر فعال، می‌تواند سبب بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن‌ها شود. همچنین نانو ذره‌های آهن اکسید - نیکل به عنوان ماده افزودنی معدنی، برای بهبود ویژگی‌های شیمی - فیزیکی غشاها مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از مواد پرکننده و افزودنی معدنی به ویژه نانوذره‌ها در ساختارهای پلیمری به منظور بهبود پایداری مکانیکی، گرمایی و شیمیایی این ساختارها در شرایط محیطی خورنده و نیز بهبود عملکرد جداسازی غشاها، مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته است [۳۷ - ۳۵، ۳۱ - ۲۹، ۲۴، ۱۰، ۱]. نانو ذره‌های مغناطیسی آهن اکسید - نیکل گروه جدیدی از مواد معدنی پیشرفته و پایدار می باشد که دارای ویژگی‌های ویژه‌ای چون جذب بالا است [۲۹].

در زمان ساخت غشا، برای پراکندگی بهتر ذره‌ها در بدنه غشاها و نیز برقراری تعادل میان ویژگی‌های الکتروشیمیایی و مکانیکی غشاها از دستگاه التراسونیک استفاده می شود. همگنی و پراکندگی یکنواخت ذره‌ها در بدنه و سطح غشاهای ساخته شده، نواحی فعال بیش‌تری را ایجاد نموده و سبب بهبود ویژگی‌های شیمی - فیزیکی غشاهای ساخته شده خواهد شد. در طول آزمایش‌ها نیز برای بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاها

در سال‌های اخیر فرایندهای جداسازی غشایی، کاربردهای گسترده‌ای را در صنایع گوناگون و حتی در زندگی روزانه انسان‌ها به خود اختصاص داده‌اند [۳ - ۱]. در این میان، غشاهای تبادل یونی به عنوان جداسازهای فعال، در فرایندهای دارای نیروی محرکه الکتریکی، مورد استفاده قرار می گیرند. این غشاها ابزارهای بسیار کارآمدی در فرایندهایی چون نمک زدایی و تغلیظ آب‌های شور، بازیافت فلزهای با ارزش از پساب صنایع، صنایع دارویی، فرایندهای زیست محیطی، تصفیه پساب‌ها و صنایع زیستی و... محسوب می‌شوند [۱۴ - ۴]. در غشاهای تبادل یون گروه‌های باردار به بدنه غشا اتصال یافته و عبور و مرور یون‌ها را در یک میدان الکتریکی معین کنترل می کنند. در غشاهای تبادل کاتیونی، آنیون‌های تثبیت شده بر روی بدنه پلیمر با کاتیون‌های متحرک موجود در درون آن در حالت تعادل الکتریکی قرار دارند. به علت دفع هم بارها، غشای تبادل کاتیونی تنها اجازه عبور به کاتیون‌ها را می‌دهد. در مقابل غشای تبادل آنیونی، کاتیون‌ها را دفع نموده و تنها آنیون‌ها را از خود عبور می‌دهد. اجزای منتقل شونده می‌توانند از فضای خالی موجود بین زنجیره‌های پلیمر و تقاطع‌های عرضی عبور نمایند [۱۵، ۴، ۱].

از آنجا که ویژگی‌های الکتروشیمیایی و ساختاری غشاهای تبادل یون، عامل مهمی در به‌کارگیری این نوع از غشاها در فرایندهای جداسازی گوناگون به حساب می‌آید. ساخت غشاهای تبادل یون با ویژگی‌های شیمی - فیزیکی دلخواه و همچنین هزینه قابل قبول، گام مهمی در به کار گیری این نوع از غشاها در فرایندهای پر بارزده است [۱۹ - ۱۶، ۱۱].

از دلخواه‌ترین ویژگی‌ها برای غشاهای تبادل یونی می‌توان به انتخاب‌گری بالا، مقاومت الکتریکی پائین، مقاومت مکانیکی مناسب، شکل پایدار و پایداری شیمیایی مناسب اشاره کرد [۲۲ - ۲۰، ۱۱، ۳]. تغییر گروه‌های عاملی موجود در بدنه غشا، انتخاب پلیمرهای گوناگون، اختلاط پلیمرها، استفاده از افزودنی‌های متفاوت مانند نانو ذره‌ها و سورفکتانت‌ها، ایجاد پیوندهای عرضی با دانسیته‌های متفاوت در بدنه غشا، اصلاح سطحی غشاها با استفاده از روش‌هایی چون پلاسما و همچنین پراکندگی یکنواخت گروه‌های عاملی در بدنه غشا از جمله راهکارهایی هستند که تا به حال برای بهبود ویژگی‌های شیمی - فیزیکی غشاهای تبادل یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۱ - ۱۲، ۱۸، ۱۵، ۱۳، ۱۱، ۶، ۱].



شکل ۱- پرتو FT-IR نمونه پلیمر اولیه پلی وینیل کلراید (PVC) و نمونه سولفون شده (S-PVC).

افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری شده و سرعت تبخیر فیلم قالب گیری شده را کاهش می‌دهد [۳۹، ۴۰]. سرانجام محلول دوباره به مدت نیم ساعت توسط همزن مکانیکی هم زده شد. سپس با استفاده از یک فیلم کش، بر روی یک صفحه شیشه ای تمیز و خشک با ضخامت ۴۰۰ میکرون قالب گیری شد. غشاهای تهیه شده در دمای محیط خشک شد و بعد از آن در محلول سدیم کلراید قرار داده شد. ضخامت غشاهای تهیه شده با استفاده از دستگاه میکرومتر ۸۰ تا ۸۵ میکرون تعیین شد. ترکیب محلول پلیمری مورد استفاده جهت ساخت غشاها در جدول ۱ نشان داده شده است.

ارزیابی ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تبادل یون

برای اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای تهیه شده از سل آزمون غشایی نشان داده شده در شکل ۲ استفاده شد [۲۳، ۲۴، ۱]. این سل شامل دو بخش است که توسط غشا از یکدیگر جدا می‌شوند. به منظور کمینه کردن اثرهای لایه مرزی و قطبش غلظتی در مجاورت سطح غشا، در سرتاسر زمان اندازه‌گیری هر دو بخش توسط همزن هم زده می‌شوند.

محتوای آب غشا

میزان آب غشاها با استفاده از تفاوت وزنی بین نمونه خیس و خشک محاسبه می‌شود. برای خشک کردن نمونه‌های خیس، غشاها در کوره گرما داده می‌شوند تا نمونه‌ها به وزن ثابتی برسند.

از محلول یونی سدیم کلراید استفاده می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده در فرایندهای الکتروشیمیایی بویژه الکترودیالیز مفید خواهد بود.

بخش تجربی

ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن

ساخت غشاهای تبادل کاتیونی ناهمگن به شرح زیر صورت پذیرفت: در ابتدا ذره‌های رزین در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت گرمادهی شد و سپس در آسیاب گلوله ای به صورت پودر تبدیل شد. پودر تهیه شده با مش ۳۰۰+۴۰۰- اندازه بندی شد. در گام بعدی سولفوناسیون پلیمر پایه غشا صورت پذیرفت [۳۸]. برای سولفوناسیون پلیمر پایه (پلی وینیل کلراید) از سولفوریک اسید غلیظ (۹۸٪) استفاده شد. بدین صورت که پلیمر مورد نظر در سولفوریک اسید غلیظ به مدت ۵ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و به خوبی هم زده شد. رنگ پلیمر طی فرایند سولفوناسیون ابتدا به قهوه‌ای روشن و در پایان فرایند به رنگ قهوه‌ای تیره تبدیل شد که نشان از انجام فرایند مورد نظر می باشد. سپس برای متوقف نمودن واکنش، ظرف دارای مواد در حمام آب و یخ قرار گرفت. در مرحله بعد محتویات ظرف صاف شد و چندین بار با استفاده از آب مقطر شست و شو شد. چنانچه واکنش سولفوناسیون بیش‌تر از زمان تعیین شده به طول بینجامد، پلیمر به اندازه ای سولفون شده می‌شود که قابلیت حل شدن در آب را خواهد داشت. بنابراین زمان توقف واکنش بسیار مهم است. در پایان، پلیمر سولفون شده به آرامی و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس برای ۷۲ ساعت خشک شد. همچنین برای اطمینان از فرایند سولفوناسیون پلیمر مورد نظر، پرتو FT-IR از هر دو نمونه اولیه و نمونه سولفون شده تهیه شد. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود پیک های ظاهر شده در بازه‌ی ۱۰۲۹ و ۱۱۲۵ متعلق به گروه‌های سولفونیک می‌باشند که بیانگر انجام فرایند سولفوناسیون پلی وینیل کلراید است.

برای تهیه غشاهای مورد نظر، پلیمر پایه با نسبت مشخص در حلال تتراهیدروفوران [(حلال: پلیمر پایه) (V/W) (۱:۲۰)] حل شد. این فرایند با استفاده از یک همزن مکانیکی و به مدت ۳ ساعت صورت پذیرفت. سپس پودر ذره‌های رزین با نسبتی معادل با پلیمر پایه [(رزین: پلیمر پایه) (w/w) (۱:۱)] به این محلول افزوده شد. برای پراکندگی بهتر ذره‌ها و جلوگیری از تجمع آنها، محلول تهیه شده در دستگاه حمام فراصوت قرار داده شد. استفاده از دستگاه فراصوت با کاهش تجمع ذره‌ها باعث

در محیط آبی قرار گیرند. سپس محلول موجود با استفاده از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم هیدروکسید در حضور فنل فتالین تیترو می‌شود. ظرفیت تبادل یونی غشاء با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۴۱، ۲۱، ۱۹، ۷]:

$$IEC = \left(\frac{a}{W_{dry}} \right) \quad (2)$$

در این معادله a معادل میلی اکی والان گروه های تبادل یونی غشا و W_{dry} وزن نمونه غشاء خشک می‌باشد.

پتانسیل، عدد انتقال و انتخابگری غشای تبادل کاتیونی

زمانی که دو سطح یک غشای تبادل یونی در تماس با یک محلول با غلظت‌های گوناگون قرار می‌گیرد، یک پتانسیل الکتریکی در سراسر غشا پدید می‌آید. اندازه این پتانسیل به ویژگی‌های الکتریکی غشا، نوع و غلظت محلول الکترولیت بستگی دارد. پتانسیل غشا به دست آمده از جمع جبری پتانسیل نفوذی و پتانسیل دونان می‌باشد [۲۷، ۵، ۱]. این پارامتر برای یک غشای متعادل با استفاده از محلول سدیم کلرید و با استفاده از غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۰۱ در دو سمت غشا، در شرایط محیطی اندازه‌گیری می‌شود. برای کاهش پدیده پلاریزاسیون غلظتی در هر دو بخش و روی سطح غشا، در طی آزمایش‌ها، هر دو بخش دارای الکترولیت همواره به کمک هم زن مکانیکی هم زده شده و به گردش در می‌آیند. اختلاف پتانسیل به وجود آمده در سراسر غشا به کمک اتصال هر دو بخش دارای محلول الکترولیت به همراه الکترودهای کالومل اشباع (پل های نمکی) به یک مولتی متر دیجیتال اندازه‌گیری می‌شود. پتانسیل به دست آمده برای غشا به کمک معادله‌ی نرنست به شکل زیر محاسبه می‌شود [۴۳، ۴۲، ۲۱، ۱۸، ۵]:

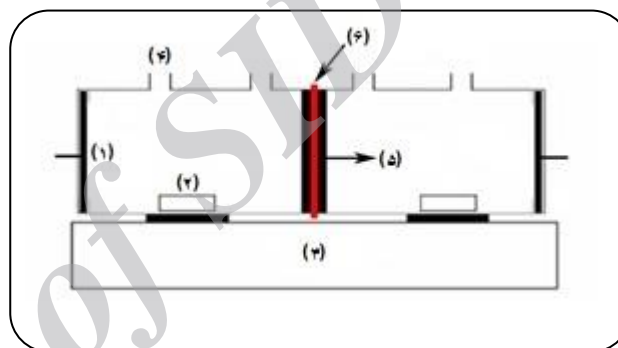
$$E_{Measure} = (2t_i^m - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (3)$$

که در این معادله t_i^m عدد انتقال یون‌های با بار مخالف در بدنه غشا، R ثابت جهانی گازها، T دما، n ظرفیت الکتریکی یون‌های با بار مخالف، a_1 ، a_2 فعالیت الکترولیت‌های در تماس با غشا می‌باشند. انتخاب پذیری یونی غشا نیز به صورت کمی بر اساس میزان اختلاف مهاجرت یون‌های با بار مخالف و یون‌های موافق از طریق غشا به صورت زیر بیان می‌شود [۴۳، ۴۲، ۱۸، ۵]:

$$P_s = \frac{t_i^m - t_o}{1 - t_o} \quad (4)$$

جدول ۱- ترکیب محلول پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاهای تبادل یونی.

غشا	نسبت اختلاط پلیمرهای پایه (w:w)، (پلی وینیل کلرید: پلی وینیل کلرید سولفونه)
نمونه ۱	۰/۰:۱۰۰
نمونه ۲	۱۰:۹۰
نمونه ۳	۲۰:۸۰
نمونه ۴	۴۰:۶۰
نمونه ۵	۸۰:۲۰
نمونه ۶	۱۰۰:۰/۰



شکل ۲- شمایی از سل مورد استفاده در اندازه‌گیری خواص الکتروشیمیایی غشای تبادل یون: (۱) الکترود پلاتین، (۲) آهن‌ربا، (۳) همزن، (۴) روزنه خوراک، (۵) واشر لاستیکی، (۶) غشا.

معادله زیر برای محاسبه میزان آب غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴۱، ۲۱، ۱۹، ۸، ۱]:

$$\text{Water content \%} = \left(\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \right) \times 100 \quad (1)$$

برای کاهش میزان خطا در اندازه‌گیری‌ها، آزمایش سه مرتبه برای هر نمونه انجام شد و سپس میانگین آن گزارش شد.

ظرفیت تبادل یونی

ظرفیت تبادل یونی غشاها با استفاده از روش تیتراسیون تعیین شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت تبادل یونی غشاها، ابتدا نمونه‌های غشا که در محلول هیدروکلریک اسید قرار داشته و به شکل هیدروژنی درآمده اند در محلول یک مولار سدیم کلرید قرار می‌گیرند تا به شکل سدیمی درآیند و یون‌های هیدروژن آزاد شده و

با استفاده از تفاضل دو مقاومت به دست آمده قابل محاسبه می‌باشد [۴۳، ۲۹، ۲۴، ۲۳]. مقاومت الکتریکی سطحی غشا با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه می‌باشد:

$$r = (R_m A) \quad (۸)$$

که در این معادله A سطح غشای مورد آزمایش و R_m مقاومت غشا می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاها

همان‌گونه که در شکل ۳ نمایش داده شده است، افزایش میزان پلیمر سولفون شده در ساختار غشاهای تبادل کاتیونی، سبب افزایش میزان محتوای آب غشاها شده است. این مسئله به علت خاصیت آب‌دوستی گروه‌های سولفونیک موجود در پلیمر سولفون شده می‌باشد که سبب بهبود خاصیت آب‌دوستی غشاها و افزایش میزان جذب آب توسط غشا شده است. مقدار مناسب آب غشا سبب ایجاد کانال‌های مناسبی برای انتقال یون‌ها شده و انتخاب پذیری غشا را بهبود می‌بخشد. همچنین میزان بالای آب غشا، کانال‌های عریضی را در بدنه غشا ایجاد می‌نماید و در نتیجه با فراهم کردن امکان عبور یون‌های هم بار، انتخاب‌پذیری غشاها را کاهش می‌دهد. افزون بر آن میزان بالای آب غشا سبب تورم زیاد غشا و سستی ساختار آن خواهد شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۳ نشان می‌دهد که افزایش میزان پلیمر سولفون شده در بدنه غشاها سبب افزایش ظرفیت تبادل یونی از ۲/۷ تا ۳/۲ میلی‌اکی‌والان بر گرم شده است. این مسئله به علت افزایش میزان گروه‌های عاملی سولفونیک غشا به وسیله پلیمر سولفون شده می‌باشد که سبب افزایش فعل و انفعال‌های یونی با سطح غشا شده و ظرفیت تبادل یونی را افزایش داده است. جهت بررسی همزمان محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاها و بهینه نمودن عملکرد آنها، پارامتری با عنوان غلظت گروه‌های ثابت درون غشا به کمک معادله زیر مطرح می‌شود:

$$F.I.C = \left(\frac{IEC}{\text{Water content}} \right) \quad (۹)$$

نتیجه‌های مربوط به محاسبه غلظت گروه‌های ثابت درون غشاها در شکل ۴ آورده شده است.

که در این معادله t_0 عدد انتقالی یون‌های با بار مخالف در محلول می‌باشد [۴۴].

اندازه‌گیری تراوش پذیری / شار یونی غشاها

برای اندازه‌گیری تراوش پذیری / شار یونی غشاها از محلول سدیم کلرید استفاده می‌شود. پتانسیل الکتریکی مستقیم به همراه ولتاژ بهینه به کمک الکترودهای پلاتین در سراسر سل برقرار می‌شود. در طی فرایند، به علت واقع شدن واکنش‌های آندی و کاتدی، یون‌های مخالف با عبور از غشا از بخش رقیق به غلیظ مهاجرت می‌کنند.



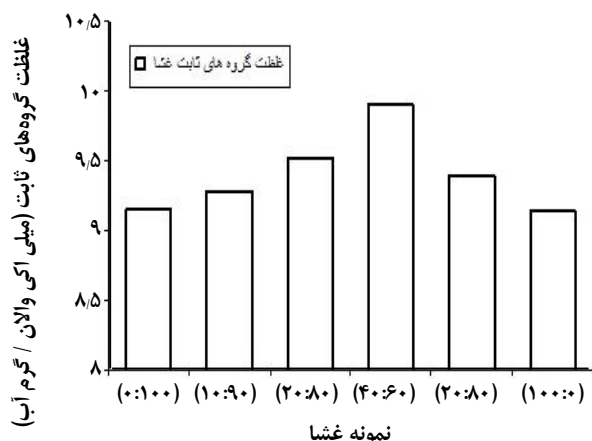
با توجه به واکنش‌های آندی و کاتدی اتفاق افتاده، مقدار کاتیون‌های عبوری از غشاء تبادل کاتیونی به سمت بخش غلیظ برابر با هیدروکسید تولیدی در بخش کاتدی می‌باشد که سبب افزایش pH و هدایت این منطقه می‌شود. با استفاده از این تغییرهای هدایت و pH، میزان تراوش یون‌ها / شار یونی قابل محاسبه خواهد بود [۲۴ - ۲۱]:

$$N = \frac{n}{A \times t} \quad (۷)$$

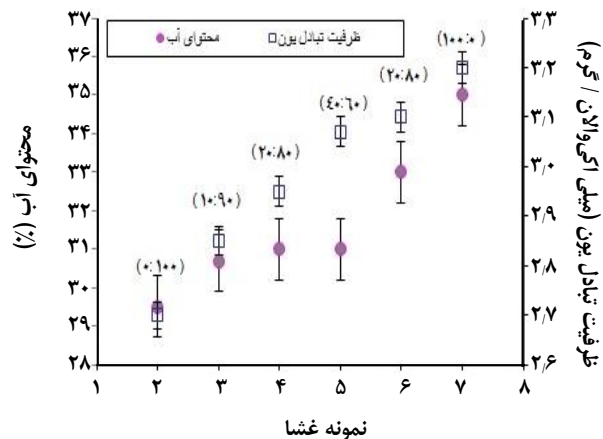
که در این معادله N شار یونی، n مول‌های عبوری از غشا (کاتیون‌ها)، A سطح غشاء و t زمان فرایند می‌باشد.

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی غشاها

مقاومت الکتریکی غشاهای تبادل یونی به واسطه معادله مستقیمی که با مصرف انرژی فرایند الکترودیالیز دارد از عامل‌های مهم محسوب می‌شود. مقاومت الکتریکی غشاها در یک سل از جنس پیرکس که دارای دو الکتروود پلاتینی می‌باشد اندازه‌گیری می‌شود. آزمایش‌ها با استفاده از محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم صورت می‌پذیرد. در ابتدا یک غشا متعادل در سل نصب می‌شود. سپس محلول الکتروولیت مورد نظر در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در سل قرار می‌گیرد. سپس مقاومت الکتریکی مجموعه حاضر با استفاده از یک پل جریان متناوب اندازه‌گیری می‌شود. در مرحله بعد غشا خارج شده و مقاومت مجموعه دوباره و بدون حضور غشا اندازه‌گیری می‌شود. مقاومت الکتریکی غشای مورد نظر



شکل ۴- تأثیر نسبت اختلاط پلیمر پایه (پلی وینیل کلرید: پلی وینیل کلرید سولفون) بر غلظت گروه‌های عامل ثابت غشا.



شکل ۳- میزان آب و ظرفیت تبادل یونی غشاهای تبادل کاتیونی تهیه شده با ترکیب‌های گوناگونی از اختلاط پلیمر پایه (پلی وینیل کلرید: پلی وینیل کلرید سولفون).

سپس میزان شار یونی غشاها با افزایش بیش‌تر میزان غلظت پلیمر سولفون شده در پایه غشا به آرامی کاهش می‌یابد. این مسئله می‌تواند به علت از کاهش غلظت گروه‌های ثابت درون غشا و نیز برهمکنش میان پلیمر سولفون شده و ذره‌های رزین و یا احاطه شدن ذره‌های رزین توسط پلیمر سولفون باشد که عملکرد یونی ذره‌های رزین را محدود و شار یونی غشا را کاهش می‌دهد.

مقاومت الکتریکی غشاها

مقاومت الکتریکی غشا اثر مهمی بر میزان مصرف انرژی در سامانه‌های الکترودیالیز دارد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۶ نشان می‌دهد که مقاومت الکتریکی غشاها با افزایش میزان غلظت پلیمر سولفون شده در ساختمان غشا کاهش می‌یابد. این مسئله به علت افزایش میزان محتوای آب غشاها و ایجاد کانال‌های عریض انتقال یون در بدنه غشا می‌باشد که کانال‌های انتقال یونی وسیعی را در بدنه غشا ایجاد نموده و انتقال یون‌ها را آسان می‌کند و در نتیجه مقاومت الکتریکی غشا را کاهش می‌دهد.

ساخت و ارزیابی غشاهای نانوکامپوزیتی

در این مرحله، نمونه غشای شماره چهار " دارای ۴۰ درصد وزنی پلیمر سولفون شده"، بر اساس ویژگی‌های به‌دست آمده، به عنوان غشای بهینه انتخاب شد و توسط نانو ذره‌های آهن اکسید - نیکل (پودر سفید رنگ Fe_2NiO_4 با اندازه ذره‌های کمتر از ۵۰ نانومتر

پتانسیل، انتخاب پذیری و عدد انتقالی غشاها

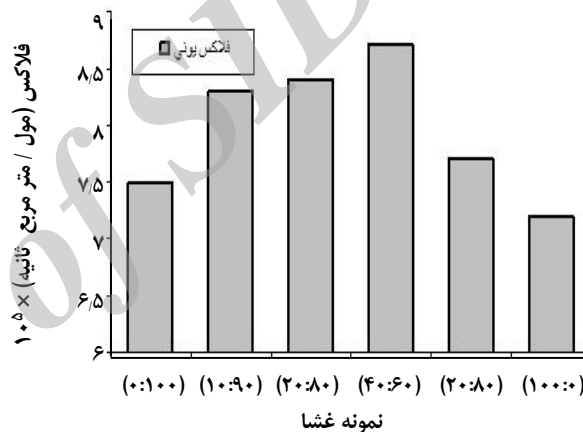
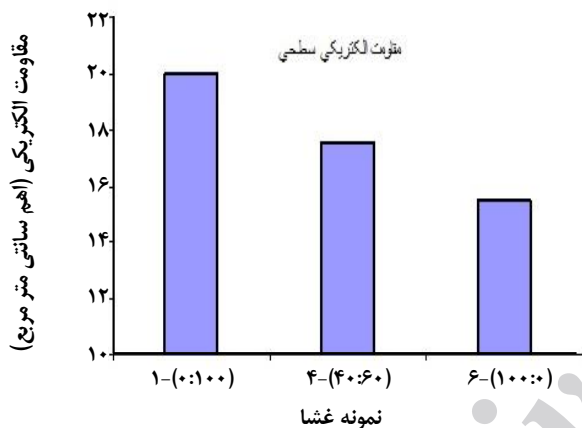
پتانسیل، عدد انتقالی و انتخاب پذیری غشاهای تهیه شده به ترتیب در بازه‌ی ۴۹-۵۱ میلی ولت، ۹۱%-۹۳% و ۸۵%-۸۹% اندازه‌گیری شد که رفتار دلخواهی را نشان می‌دهد. این عملکرد به علت میزان مناسب محتوای آب و ظرفیت تبادل یونی غشاهای تهیه شده می‌باشد که سبب بهبود پدیده دفع دونان در سراسر غشاء شده و در نتیجه عدد انتقالی و انتخاب پذیری مناسبی ایجاد می‌کند [۴۲، ۲۴، ۸، ۵].

تراوش پذیری / شار یونی غشاها

در طول فرایند الکترودیالیز یون‌ها با عبور از غشا، از بخش رقیق به بخش غلیظ می‌روند. با توجه به واکنش‌های آندی و کاتی، میزان عبور کاتیون‌ها از غشا با میزان تولید یون‌های هیدروکسید در بخش کاتیون مساوی است. بنابراین میزان تراوش و عبور یون‌ها از غشا به کمک اندازه‌گیری میزان تغییر هدایت در بخش غلیظ و یا تغییر pH در بخش کاتیون قابل محاسبه می‌باشد. نتیجه‌های ارایه شده در شکل ۵ نشان می‌دهند که میزان شار یونی/ تراوش پذیری غشاها در ابتدا با افزایش میزان پلیمر سولفون شده تا ۶۰ درصد وزنی در بدنه غشاها، افزایش می‌یابد و همان‌گونه که پیش‌تر در شکل ۴ بحث شد، این مسئله به علت افزایش میزان غلظت گروه‌های ثابت درون غشاها و در پی آن ایجاد کانال‌های عبور مناسب یونی در ساختمان غشاها می‌باشد که شار یونی را افزایش می‌دهد.

جدول ۲- مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی تهیه شده حاوی نانو ذرات آهن اکسید - نیکل با نمونه اصلاح شده بدون نانو ذره (نمونه غشای شماره ۴) و نمونه اصلاح نشده (نمونه شماره ۱).

مقاومت الکتریکی (اهم.سانتی متر مربع)	شار یونی ($\text{mol/m}^2 \times 10^{-5}$)	انتخاب پذیری (%)	عدد انتقال (%)	غشاء
> ۲۰	۷,۵	< ۸۵	< ۹۱	غشای شماره ۱
< ۱۷,۵	۸,۷	> ۸۷	> ۹۲	غشای شماره ۴
< ۱۶	۸,۹	> ۸۹	> ۹۳	غشای نانو کامپوزیتی (دارای ۰/۵٪ وزنی نانو ذره)
< ۱۲	۹,۵	> ۹۱	> ۹۴	غشای نانو کامپوزیتی (دارای ۱/۰٪ وزنی نانو ذره)



شکل ۶- تأثیر نسبت اختلاط پلیمر پایه (پلی وینیل کلرید: پلی وینیل کلرید سولفون) بر مقاومت الکتریکی غشاهای تبادل یون.

شکل ۵- شار یونی غشاهای تبادل کاتیونی تهیه شده با ترکیب‌های گوناگونی از اختلاط پلیمر پایه (پلی وینیل کلرید: پلی وینیل کلرید سولفون).

بر عبور و مرور یون‌ها تقویت می‌نماید. همچنین غشاهای نانوکامپوزیتی، شار یونی و هدایت الکتریکی بالاتری را در مقایسه با نمونه بدون نانو ذره از خود نشان دادند که به علت خاصیت جذب بالای نانو ذره‌های اکسید آهن - نیکل می‌باشد. این امر سبب افزایش چگالی بار سطحی و تقویت نواحی فعال در غشاهای می‌شود که موجب بهبود شدت میدان الکتریکی یکنواخت در اطراف غشا شده و انتقال یون بین محلول و غشا را آسان می‌نماید و در نتیجه شار یونی را افزایش می‌دهد. وجود ناحیه‌های فعال در سطح غشا با تقویت میدان الکتریکی، سبب کاهش پدیده پلاریزاسیون نیز خواهد شد.

همچنین مقایسه‌ای میان برخی ویژگی‌های انتقالی غشای ساخته شده در این پژوهش با سایر پژوهش‌های گزارش شده

و خلوص بالای ۹۸ درصد، محصول شرکت Aldrich) به میزان ۰/۵ و ۱ درصد وزنی، مورد اصلاح دوباره قرار گرفت. همان‌گونه که در جدول ۲ گزارش شده است استفاده از نانو ذره‌های آهن اکسید - نیکل، سبب بهبود چشمگیر عملکرد غشاهای شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده نانو کامپوزیتی عدد انتقال و انتخاب‌پذیری بالاتری در مقایسه با نمونه اصلاح نشده دارند. این رفتار را می‌توان با توجه به تغییرهای ابعادی کانال‌های عبور یون در غشا توصیف نمود که سبب تقویت تسلط گروه‌های عامل یونی بر عبور و مرور یون‌ها شده و در نتیجه افزایش انتخاب‌پذیری و عدد انتقالی را به دنبال خواهد داشت. در حقیقت وجود نانو ذره‌ها در بدنه غشاهای سبب باریک شدن کانال‌های یونی شده و در نتیجه، احاطه‌ی گروه‌های عاملی غشا را

جدول ۳- مقایسه بین ویژگی‌های انتقالی غشای بهینه در این پژوهش با برخی پژوهش‌های دیگر.

مقاومت الکتریکی (اهم.سانتی متر مربع)	شار (مول / 10^{-5}S.m^2)	ظرفیت تبادل یونی (میلی اکی والان/گرم)	نمونه غشاء بهینه
۱۴,۲	۷,۳	۲,۱	[۱]
۱۴,۵	۷,۱	۱,۵	[۱۷]
۱۲,۷	۸,۲	۲,۴	[۴۵]
۱۴,۸	۸,۷	۳,۲	(تحقیق حاضر)

نشان دادند. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که میزان شار یونی/ تراوش پذیری غشاها در ابتدا با افزایش میزان غلظت پلیمر سولفون شده تا ۸۰ درصد وزنی در ساختمان غشاها، افزایش می‌یابد. سپس تراوش/ شار یونی غشاها با افزایش بیش‌تر میزان غلظت پلیمر سولفون شده به آرامی کاهش می‌یابد. مقاومت الکتریکی غشاها با افزایش میزان غلظت پلیمر عامل دار شده در بدنه غشا نیز کاهش می‌یابد. همچنین استفاده از نانو ذره‌های آهن اکسید - نیکل در ساختار غشاها، سبب بهبود عملکرد آنها در حد قابل شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که غشاهای اصلاح شده نانو کامپوزیتی ویژگی‌های جداسازی بالاتری در مقایسه با نمونه بدون نانو ذره (اصلاح نشده) دارند. نتیجه‌های به‌دست آمده برای صنایع الکترو - غشایی به‌ویژه الکترودیالیز کاربرد داشته و می‌تواند جهت بهبود و افزایش عملکرد سامانه‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه اراک به جهت حمایت مالی از این کار پژوهشی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۷/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۳۰

جدول ۴- مقایسه بین ظرفیت تبادل یونی غشای بهینه ساخته شده در این پژوهش با برخی غشاهای تجاری.

ظرفیت تبادل یونی (میلی اکی والان/گرم)	نمونه غشا
۳,۲	نمونه بهینه این پژوهش
$1 >$	Fumasep1 FKE
۲,۲	Ralex1 CMH-PES
۱,۵ - ۱,۸	Neosepta1 CMX

و نیز تعدادی غشاهای تجاری صورت پذیرفت. نتیجه‌های داده شده در جدول‌های ۳ و ۴، نشان از عملکرد قابل رقابت نمونه ساخته شده با سایر نمونه‌های گزارش شده می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به‌دست آمده نشان دهنده ی تغییرهای دلخواهی در ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاها با افزودن پلیمر سولفون شده به ساختار غشا می‌باشد. بدین صورت که افزایش میزان غلظت پلیمر سولفون شده در ساختمان غشاها سبب افزایش میزان آب و ظرفیت تبادل یونی غشاها شد. همچنین غشاهای تهیه شده عدد انتقالی و انتخاب پذیری در بازه‌ی ۹۱٪ - ۹۳٪ و ۸۵٪ - ۸۹٪

مراجع

- [1] Hosseini SM., Koranian P., Gholami A., Madaeni S.S., Moghadassi A.R., Sakinejad P., Khodabakhshi A.R., Fabrication of Mixed Matrix Heterogeneous Ion Exchange Membrane by Multiwalled Carbon Nanotubes: Electrochemical Characterization and Transport Properties of Mono and Bivalent Cations, *Desalination*, **329**: 62-7(2013).

- [2] Farrokhzad H., Darvishmanesh S., Genduso G., Van Gerven T., Van der Bruggen B., [Development of Bivalent Cation Selective Ion Exchange Membranes by Varying Molecular Weight of Polyaniline](#), *Electrochimica Acta*; **158**: 64–72(2015).
- [3] Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S.S., [Ion-Exchange Membranes: Preparative Methods for Electro-Dialysis and Fuel Cell Application](#), *Desalination*; **197**: 225-46 (2006).
- [4] Baker RW, “[Membrane Technology and Applications](#)”, 2nd ed, John Wiley & Sons Ltd England; (2004).
- [5] Shahi VK, Thampy SK, Rangarajan R., [Studies on Transport Properties of Surfactant Immobilized Anion-Exchange Membrane](#), *J. Membr. Sci*; **158**: 77-83 (1999).
- [6] Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G., [Ion Transfer Across Ion-Exchange Membranes with Homogeneous and Heterogeneous Surfaces](#), *J. Colloid Interface Sci*; **285**: 247-58 (2005).
- [7] Nagarale R.K., Shahi V.K., Schubert R., Rangarajan R., Mehnert R., [Development of Urethane Acrylate Composite Ion-Exchange Membranes and Their Electrochemical Characterization](#), *J. Colloid Interface Sci*; **270**: 446-54 (2004).
- [8] Hwang G.J., Ohya H., Nagai T., [Ion Exchange Membrane Based on Block Copolymers, Part III: Preparation of Cation Exchange Membrane.](#), *J. Membr. Sci*; **156**: 61-5 (1999).
- [9] M' Bareck C.O., Nguyen Q.T., Alexandre S., Zimmerlin I., [Fabrication of Ion-Exchange Ultrafiltration Membranes for Water Treatment I. Semi-Interpenetrating Polymer Networks of Polysulfone and Poly \(acrylic acid\)](#), *J. Membr. Sci*; **278**: 10-8 (2006).
- [10] Xu T., [Ion Exchange Membrane: State of Their Development and Perspective](#), *J. Membr. Sci*; **263**: 1-29 (2005).
- [11] Elattar A., Elmidaoui A., Pismenskaia N., Gavach C., Pourcelly G., [Comparison of Transport Properties of Monovalent Anions Through Anion-Exchange Membranes](#), *J. Membr. Sci*; **143**: 249-61 (1998).
- [12] Schauer J., Brozova L., [Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Based on Sulfonated Poly \(1, 4-phenylene sulfide\) and Linear Polyethylene: Preparation, Oxidation Stability, Methanol Permeability and Electrochemical Properties](#), *J. Membr. Sci*; **250**: 151-7 (2005).
- [13] Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R., [Studies of the Effect of Variation of Blend Ratio on Permselectivity and Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes](#), *J. Colloid Interface Sci*; **257**: 127-34 (2003).
- [14] Koter S., Warszawski A., [Electro-membrane Processes in Environment Protection](#), *Polish Journal of Environmental Studies*; **9**/1: 45-56 (2000).
- [15] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Surface Modification of PVC/SBR Heterogeneous Cation Exchange Membrane with Silver Nanoparticles by Plasma Treatment](#), *J. Membr. Sci*; **365**: 438-46 (2010).

- [16] Dlugolecki P., Anet B., Metz S.J., Nijmeijer K., Wessling M., [Transport Limitations in Ion Exchange Membranes at Low Salt Concentrations](#), *J. Membr. Sci.*, **346**: 163-71 (2010).
- [17] Hosseini S.M., Nemati M., Jeddi F., Salehi E., Khodabakhshi A.R., Madaeni S.S., [Fabrication of Mixed Matrix Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Titanium Dioxide Nanoparticles: Mono/Bivalent Ionic Transport Property in Desalination](#), *Desalination*, **359**: 167-175 (2015).
- [18] Farrokhzad H., Kikhavani T., Monnaie F., Ashrafizadeh S.N., Koeckelberghs G., Van Gerven T., Vander Bruggen B., [Novel Composite Cation Exchange Films Based on Sulfonated PVDF for Electro Membrane Separations](#), *J. Membr. Sci.*, **474**: 167-174 (2015).
- [19] Shahi V.K., Trivedi G.S., Thampy S.K., Rangarajan R., [Studies on the Electrochemical and Permeation Characteristic of Asymmetric Charged Porous Membranes](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **262**: 566-73 (2003).
- [20] Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., [Recent Developments on Ion-Exchange Membranes and Electro-Membrane Processes](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **119**: 97-130 (2006).
- [21] Li X., Wang Z., Lu H., Zhao C., Na H., Zhao C., [Electrochemical Properties of Sulfonated PEEK Used for Ion Exchange Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **254**: 147-55 (2005).
- [22] Kerres J., Cui W., Disson R., Neubrand W., [Development and Characterization of Cross Linked Ionomer Membranes Based Upon Sulfonated and Sulfonated PSU Cross Linked PSU Blend Membranes by Disproportionate of Sulfonic Acid Groups](#), *J. Membr. Sci.*, **139**: 211-25 (1998).
- [23] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Characterization of ABS/HIPS Heterogeneous Cation Exchange Membranes with Various Blend Ratios of Polymer Binder](#), *J. Membr. Sci.*, **351**: 178-88 (2010).
- [24] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R., [Preparation and Characterization of PC/SBR Heterogeneous Cation Exchange Membrane Filled with Carbon Nano-Tubes](#), *J. Membr. Sci.*, **362**: 550-9 (2010).
- [25] Balster J., Krupenko O., Punt I., Stamatialis D.F., Wessling M., [Preparation and Characterisation of Monovalent Ion Selective Cation Exchange Membranes Based on Sulphonated Poly \(ether ether keton\)](#), *J. Membr. Sci.*, **263**: 137-45 (2005).
- [26] Sata T., Yang W., [Studies on Cation-Exchange Membranes Having Permselectivity between Cations in Electro Dialysis](#), *J. Membr. Sci.*, **206**: 31-60 (2002).
- [27] Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K., Rangarajan R., [Preparation and Electrochemical Characterization of Cation-Exchange Membranes with Different Functional Groups](#), *Colloids Surf.*; **251**: 133-40 (2004).
- [28] Sata T., "Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application", Cambridge/United Kingdom: The Royal Society of Chemistry, (2004).

- [29] Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., Amirimehr A., [Preparation and Characterization of Ion-Selective Polyvinyl Chloride Based Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Magnetic Iron- Nickel Oxide Nanoparticles](#), *Desalination*, **284**: 191-9 (2012).
- [30] Saleh T.A., Gupta V.K., [Synthesis and Characterization of Alumina Nano-Particles Polyamide Membrane with Enhanced Flux Rejection Performance](#), *Sep. Pur. Tech.*, **89**: 245-51 (2012).
- [31] Madaeni S.S., [Preparation and Characterization of Microfiltration Membrane Embedded with Silver Nano-Particles](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**(4): 105-111 (2010).
- Maximous N., Nakhla G., Wong K., Wan W., [Optimization of Al₂O₃/PES Membranes for Wastewater Filtration](#), *Sep. Pur. Tech.*, **73**: 294-301 (2010).
- [32] S.Wiks E. “[Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Application](#)”, WILEY-VCH Press, Germany (2001).
- [33] E Mark J., “[Polymer Data Handbook](#)”, [Oxford University Press Inc](#), New York (1999).
- [34] Harper C.A., “[Handbook of Plastic and Elastomers](#)”, McGraw-Hill, New York (1975).
- [35] Thomassin J.M., Kollar J., Caldarella G., Germain A., Jerome R., Detrembleur C., [Beneficial Effect of Carbon Nanotubes on the Performances of Nafion Membranes in Fuel Cell Applications](#), *J. Membr. Sci.*, **303**: 252-7 (2007).
- [36] Ohya H., Masaoka K., Aihara M., Negishi Y., [Properties of New Inorganic Membranes Prepared by Metal Alkoxide Methods, Part III. New Inorganic Lithium Permselective Ion Exchange Membrane](#). *J. Membr. Sci.*, **146**: 9-11 (1998).
- [37] Mansourpanah Y., Madaeni SS, Rahimpour A., Farhadian A., Taheri A.H., [Formation of Appropriate Sites on Nanofiltration Membrane Surface for Binding TiO₂ Photo-Catalyst: Performance, Characterization and Fouling-Resistant Capability](#), *J. Membr. Sci.*, **330**: 297-306 (2009).
- [38] Xu L., Lee H.K., [Sulfonated Polyvinyl Chloride Fibers for Cation-Exchange Micro Extraction](#), *J. Chromatogr. A.*, **1216**: 6549-53 (2009).
- [39] Powell C.E., Qiao G.G., [Polymeric CO₂/N₂ Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases](#), *J. Membr. Sci.*, **279**: 1-49 (2006).
- [40] Kang M.S., Choi Y.J., Choi I.J., Yoon T.H., Moon S.H., [Electrochemical Characterization of Sulfonated Poly\(arylene ether sulphone\) \(S-PES\) Cation-Exchange Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **216**: 39-53 (2003).
- [41] Tanaka Y., “[Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications](#)”, Membrane Science and Technology Series Elsevier, Netherlands (2007).
- [42] Nagarale R.K., Shahi V.K., Thampy S.K., Rangarajan R., [Studies on Electrochemical Characterization of Polycarbonate and Polysulfone Based Heterogeneous Cation-Exchange Membranes](#), *React. Funct. Polym.*, **61**: 131-8 (2004).
- [43] Nagarale R.K., Shahi V.K., Rangarajan R., [Preparation of PVA-Silica Hybrid Heterogeneous Anion-Exchange Membranes by Sol-Gel Method and Their Characterization](#), *J. Membr. Sci.*, **248**: 37-44 (2005).

- [44] Lide D.R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 87th ed., CRC Press, Boca Raton (2006).
- [45] Hosseini S.M., JEDI F., Nemati M., Madaeni S.S., Moghadassi A.R., [Electrodialysis Heterogeneous Anion Exchange Membrane Modified by PANI/MWCNT Composite Nanoparticles: Preparation, Characterization and Ionic Transport Property in Desalination](#), *Desalination*, **341**: 107-114 (2014).

Archive of SID