

# خالص سازی محلول آمونیوم کربنات با استفاده از غشای سرامیکی در واحد تولید آمونیوم سولفات پتروشیمی ارومیه

رضا سیفی، صونا جمشیدی\*<sup>+</sup>

گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

علی اکبر بابالو

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

**چکیده:** یکی از مهم‌ترین کاربردهای فناوری غشایی، جداسازی ذره‌های جامد از سوسپانسیون می باشد. غشاهای سرامیکی به دلیل برتری‌هایی چون استحکام مکانیکی بالا، مقاومت گرمایی و شیمیایی بالا و غیره در سال‌های اخیر مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش برای اولین بار از غشای سرامیکی برای جداسازی مواد جامد موجود در محلول آمونیوم کربنات شرکت پتروشیمی ارومیه استفاده شده است. نتیجه‌های آزمایشگاهی بیانگر آن بود که با افزایش دما و فشار عملیاتی، ضریب بازیافت کاهش یافت (کم‌تر از ۱۰٪). همچنین با افزایش زمان جداسازی، ضریب بازیافت مواد جامد تا ۹۷٪ افزایش ولی شدت جریان عبوری جریان تا ۰/۵ cc/min کاهش یافت که به دلیل تشکیل لایه کیک بر روی سطح غشا می باشد. غشای سرامیکی مورد استفاده در مدت زمان‌های طولانی، پس از ۳۰ دقیقه شستشو با آب به شرایط اولیه خود بازگشت. بنابراین نتیجه‌های آزمایشگاهی مؤید آن است که غشاهای سرامیکی می تواند گزینه مناسبی برای جداسازی مواد جامد معلق در محلول آمونیوم کربنات باشد.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند جداسازی؛ غشای سرامیکی؛ آمونیوم کربنات؛ مواد جامد معلق در محلول.

**KEYWORDS:** Separation process; Ceramic membrane; Ammonium carbonate; Solid particles in suspension.

## مقدمه

احتمال حضور ذره‌های جامد ملامین در خوراک ورودی به برج تقطیر سینی دار واحد آمونیوم سولفات وجود دارد که می‌توان با حذف این ذره‌های جامد با استفاده از فرایندهای جداسازی، بر مشکل‌های یاد شده غلبه کرد.

به طور کلی امروزه با توجه به رشد روزافزون صنایع شیمیایی، صنایع پتروشیمی، پالایشگاه‌ها و صنعت نفت، فرایندهای جداسازی جایگاه ویژه‌ای در این صنایع پیدا کرده و نقش مهمی

در مجتمع پتروشیمی ارومیه، آمونیوم سولفات از واکنش آمونیاک با سولفوریک اسید تولید می‌شود. گاز آمونیاک مورد نیاز، با جداسازی کربنات آمونیوم خروجی واحد تولید ملامین در یک برج تقطیر سینی دار به دست می‌آید. در فرایند جداسازی آمونیاک از آمونیوم کربنات در برج سینی دار در مدت زمان‌های طولانی، مشکل‌هایی از قبیل گرفتگی سینی‌های برج و متانسب با آن کاهش راندمان سامانه دیده می‌شود. بررسی‌ها بیانگر آن است که

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: s.jamshidi@iaut.ac.ir

بنابراین با توجه به پتانسیل بالای غشاهای سرامیکی، در این پژوهش برای اولین بار از این نوع غشاها برای جداسازی ذره‌های ریز جامد معلق موجود در خوراک ورودی به برج تقطیر واحد تولید سولفات آمونیوم مجتمع پتروشیمی ارومیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. تست‌های عملکردی با استفاده از سامانه تست غشایی انجام گرفته و تأثیر پارامترهای گوناگونی از قبیل زمان، دما، فشار بررسی می‌شود.

### بخش تجربی

#### مراحل انجام آزمایشگاهی

خوراک ورودی به برج تقطیر واحد سولفات آمونیوم پتروشیمی ارومیه که شامل ذره‌های جامد معلق ریز می‌باشد به عنوان خوراک مورد بررسی انتخاب شد. به منظور جداسازی ذره‌های ریز معلق، از غشاهای کامپوزیتی سرامیکی با طرح لوله ای (ساخت شرکت دانش پژوهان صنعت نانو) استفاده شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱ ارایه شده است.

به منظور بررسی عملکرد غشاهای کامپوزیتی سرامیکی در جداسازی مواد ریز جامد خوراک، از سامانه تست غشایی استفاده شد که شماتیک و تصویر واقعی از سامانه مورد نظر در شکل ۱ نشان داده شده است. قبل از انجام تست‌های عملکردی و به منظور اطمینان از آب بندی سامانه، در ابتدا سامانه غشایی با آب یون زدایی شده به مدت نیم ساعت در فشار سه بار مورد آزمایش قرار گرفت. در ادامه پارامترهای گوناگون موثر بر عملکرد جداسازی غشایی خوراک اصلی مورد بررسی قرار گرفت. بازه‌های دما و فشاری مورد بررسی به ترتیب  $40-60^{\circ}\text{C}$  و  $1-4\text{ bar}$  بود. قابل بیان است که هر کدام از نتیجه‌ها حداقل سه بار تکرار شد.

به منظور بررسی میزان ناخالصی موجود در خوراک و جریان عبور داده شده از غشا، از کاغذ صافی (ساخت شرکت S&S آلمان - اندازه حفره‌های کم‌تر از  $0.1\mu\text{m}$ ) استفاده شد. میزان ناخالصی را می‌توان از اختلاف وزن کاغذ صافی در پیش و پس از آزمایش مشخص نمود که در معادله‌ی (۱) نشان داده شده است.

$$C = \frac{(W_1 - W_0)}{V} \quad (1)$$

که در این معادله  $W_0$  وزن کاغذ صافی قبل از آزمایش،  $W_1$  وزن کاغذ صافی پس از آزمایش و  $V$  حجم مشخصی از محلول مورد نظر می‌باشد. ضریب بازیافت (RF) برای سامانه مورد بررسی به صورت زیر تعریف می‌شود:

در کیفیت فراورده‌ی تولیدی و ارزیابی اقتصادی فرایند تولید، ایفا می‌کنند [۱-۳]. استفاده از فرایندهای غشایی به دلیل برتری‌هایی چون سبک و کوچک بودن سامانه غشایی، مصرف انرژی کم‌تر، هزینه‌های عملیاتی، نصب و سرمایه‌گذاری اولیه کم‌تر، عدم نیاز به فرایندهای شیمیایی، انعطاف پذیری عالی در تطابق با تغییر شدت جریان و ترکیب خوراک، سازگاری با محیط زیست و غیره که دارند به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۴، ۵].

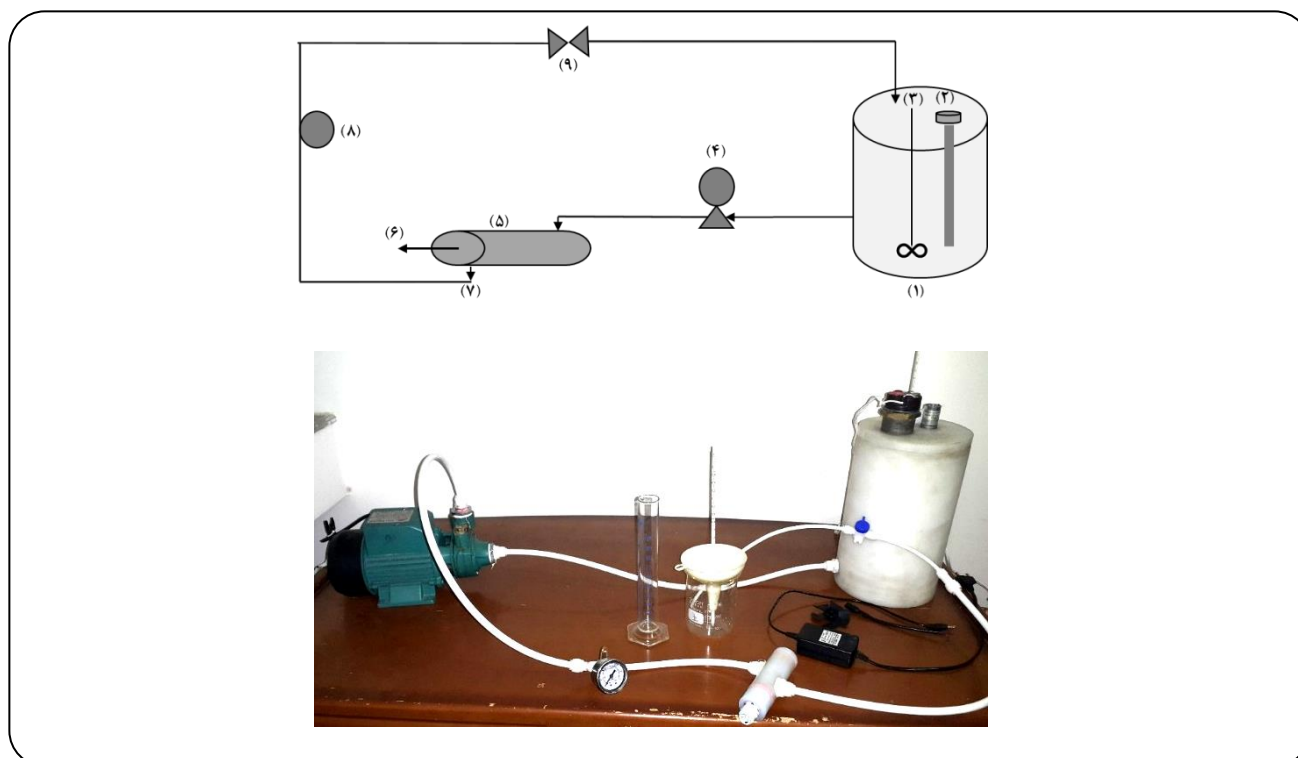
غشاها در حالت کلی به دو دسته اصلی غشاهای آلی (پلیمری، سلولزی و غیره) و غشاهای غیرآلی (سرامیکی، فلزی) از نظر جنس مواد مورد استفاده در ساختار آن‌ها تقسیم می‌شوند. غشاهای آلی نسبت به غشاهای غیرآلی تاریخچه طولانی‌تری دارند ولی غشاهای غیرآلی در شرایط خاص دمایی، فشاری و شیمیایی کارایی بالایی دارند. از ویژگی‌های غشاهای غیرآلی می‌توان استحکام مکانیکی بالا، مقاومت گرمایی و شیمیایی بالا، طول عمر بالا، روش‌های تمیز کردن مجاز و بدون محدودیت، فشار نفوذی بالا، میزان کثیف‌شدگی پایین و چگالی بالای حفره‌ها و همچنین انجام پدیده‌های نفوذ و واکنش شیمیایی به‌طور همزمان نام برد [۶-۹].

غشاهای سرامیکی دسته ایی از انواع غشاهای مصنوعی است که از ترکیب‌های معدنی مانند آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )، تیتانیا ( $\text{TiO}_2$ )، اکسیدهای زیرکونیم ( $\text{ZrO}_2$ )، کربید سیلیکون (SiC) و غیره ساخته می‌شوند. با توجه به اینکه در ساخت غشاهای سرامیکی با کنترل شرایط (همچون دما، pH، غلظت مواد اولیه و نسبت مولی آن‌ها) می‌توان اندازه حفره‌های غشا را کنترل نمود، می‌توان طیف گسترده‌ای از غشاهای سرامیکی در زمینه‌های گوناگونی مانند فرایند نانو فیلتراسیون و میکرو فیلتراسیون دید که می‌توان برای هدف‌های گوناگونی از جمله برای جداسازی ذره‌های جامد در محلول‌های دوغابی استفاده نمود [۱۰-۱۳].

از جمله برتری‌های استفاده از میکروفیلتراسیون برای جداسازی ذره‌های جامد از محلول‌های دوغابی می‌توان به تسهیل در کاربری با اهداف گوناگون، انرژی مصرفی پایین، شرایط عملیاتی مناسب و غیره اشاره نمود [۱۴]. غشاهای سرامیکی متعددی تحت عنوان فراتصفیه، نانو تصفیه و میکروفیلتراسیون برای جداسازی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به غشای سرامیکی برای جداسازی تصفیه آب [۱۵-۱۸]، جداسازی مواد رنگی [۱۹]، جداسازی پروتئین‌ها [۲۰ و ۲۱] و غیره اشاره کرد.

جدول ۱- ویژگی های غشای سرامیکی.

مشخصات	جنس	
میانگین اندازه حفرات: ۳۰۰ nm توزیع اندازه ذرات: ۰٫۲-۰٫۳ μm	دی اکسید تیتانیوم-بوهمیت	لایه غشایی
تخلخل باز: ۴۸% - تخلخل بسته: ۱۰% چگالی نسبی ۴۲% - توزیع اندازه ذره ها ۰٫۸-۰٫۱ μm میانگین اندازه شعاع ۵۷۰ nm	سرامیک از جنس آلفا آلومینا	پایه نگهدارنده



شکل ۱- شما و تصویر سامانه تست غشایی شامل (۱) مخزن خوراک، (۲) کنترل کننده دما، (۳) همزن مکانیکی، (۴) پمپ، (۵) مدول غشایی، (۶) جریان عبور کرده از غشا، (۷) جریان باقیمانده پشت غشا، (۸) فشار سنج و (۹) شیر باز/بسته

غشایی دی اکسید تیتانیوم - بوهمیت کمتر از ۲۰ میکرومتر می باشد. تصویرهای سطح نیز تأییدی بر این ادعاست که فرایند تفجوشی به طور کامل انجام شده است و سطح لایه غشایی دارای ساختاری دلخواه و یکنواخت می باشد. الگوی XRD غشای کامپوزیتی مورد استفاده نیز در شکل ۲ (ج) نشان داده شده است. نتیجه ها مؤید ساختار بلوری غشای مورد استفاده و پیک های مربوط به فاز روتایل تیتانیوم دی اکسید و بوهمیت می باشد.

در فرایندهای غشایی به ویژه در موردهایی که برای جداسازی محلول های دوغابی استفاده می شود، شرایط عملیاتی یکی از پارمترهای مهم و تأثیرگذار بر میزان و نرخ جداسازی می باشد.

$$RF(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

که در معادله ی (۲)، C میزان ناخالصی در جریان عبور کرده و C<sub>0</sub> میزان ناخالصی در خوراک ورودی به ازای حجم مشخصی از محلول می باشد.

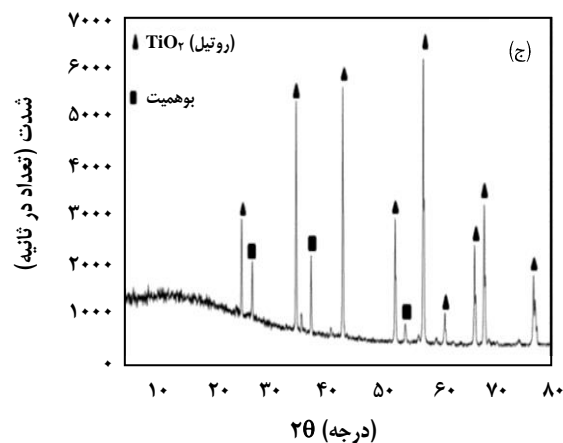
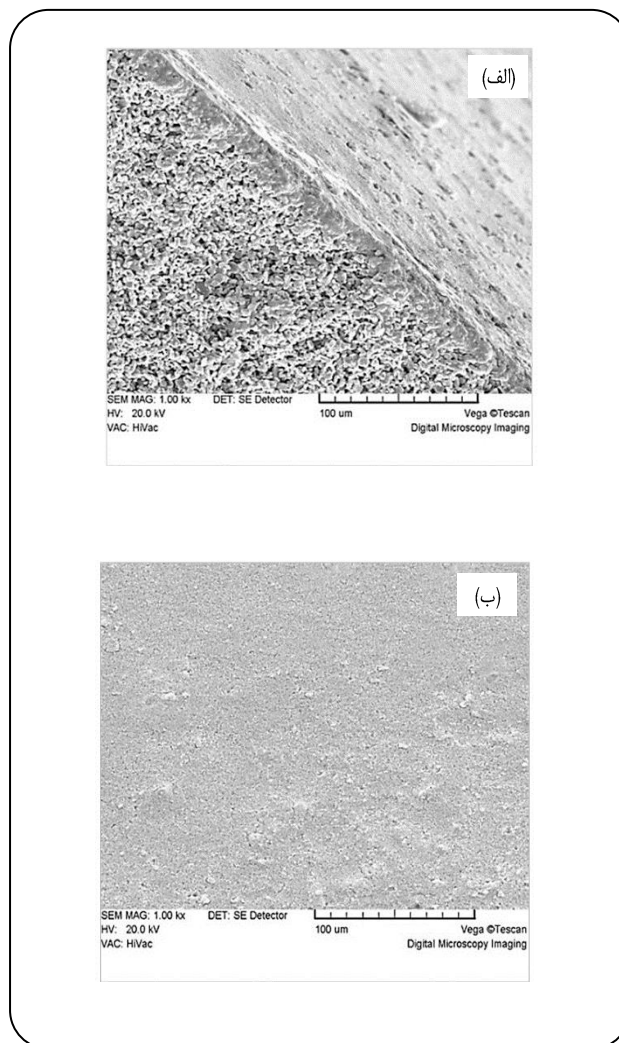
### نتیجه ها و بحث

تصویرهای SEM غشای کامپوزیتی تیتانیوم دی اکسید - بوهمیت مورد استفاده در شکل ۲ (الف) و (ب) ارائه شده است. همان گونه که در شکل ۲ (الف) مشخص است ضخامت لایه ی

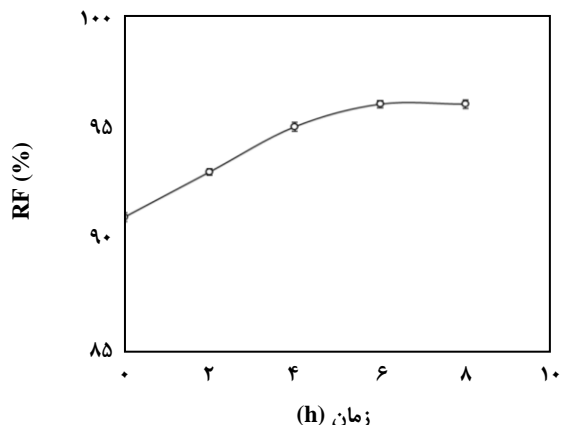
به همین منظور نخست تأثیر دما و فشار بر ضریب بازیافت مورد آزمایش قرار گرفت که نتیجه‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش فشار میزان بازیافت ذره‌های جامد معلق در مایع کاهش می‌یابد. دلیل احتمالی این امر این است که در فشارهای بالاتر احتمال عبور از نواقص غشایی و آب بندی دو سر غشا بیش‌تر شده که منجر به کاهش فاکتور جداسازی می‌شود. از طرفی با افزایش فشار، شدت جریان عبور کرده به دلیل افزایش نیروی محرکه دو سمت غشا نیز افزایش می‌یابد. با افزایش دما نیز میزان جداسازی ذره‌های کاهش و شدت جریان عبور کرده افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش دما ممکن است بعضی از ناخالصی‌ها در فاز آبی حل شده و از روزه‌های غشایی عبور کند که منجر به کاهش ضریب بازیافت می‌شود. هم‌چنین با افزایش دمای محلول، به دلیل کاهش ویسکوزیته مایع‌ها و تسهیل در حرکت از منافذ غشایی منجر به افزایش شدت جریان عبور کرده از غشا می‌شود.

به منظور بررسی مدت زمان‌های طولانی بر فاکتور جداسازی و شدت جریان عبور کرده از غشا، مدت زمان‌های ۱ الی ۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و فشار ۲ بار مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه‌های به دست آمده در شکل‌های ۵ و ۶ ارائه شده است. انتخاب دمای ۴۰ درجه سلسیوس به این دلیل بود که در دماهای بالا ضریب بازیافت مواد جامد معلق در محلول کاهش می‌یافت. هم‌چنین در اختلاف فشارهای بالا نقص‌های غشایی و آب بندی نقش چشمگیرتری داشتند در نتیجه اختلاف فشار دو سوی غشا برابر ۲ بار برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

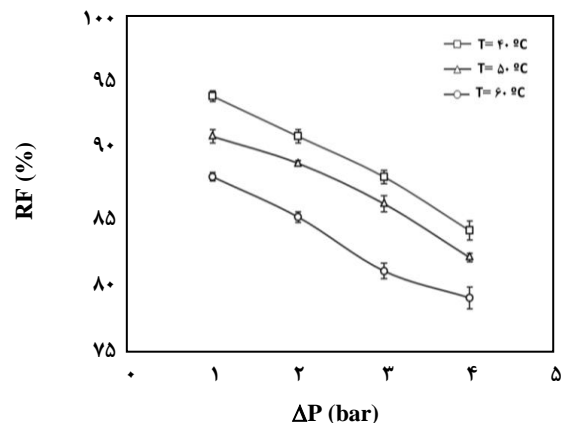
نتیجه‌های به دست آمده بررسی در مدت زمان‌های طولانی بیانگر این است که با گذشت زمان به دلیل تشکیل کیک، ضریب بازیافت افزایش می‌یابد که منجر به افزایش بیش از پنج درصد در ضریب بازیافت بعد از گذشت ۶ ساعت شده است. ولی در بازه زمانی ۶ الی ۸ ساعت ضریب بازیافت تغییر چندانی ننموده است. دلیل این امر را می‌توان این‌گونه توجیه نمود که بعد از تشکیل کیک و ایجاد ضخامت از کیک، افزایش بیش از حد ضخامت کیک ایجاد شده تأثیر چشمگیری بر ضریب بازیافت ذره‌های جامد از محلول‌های آبی ندارد. هم‌چنین همان‌گونه که انتظار میرفت با گذشت زمان و افزایش ضخامت لایه کیک، مقاومت در برابر شار عبوری نیز افزایش می‌یابد که این مهم منجر به کاهش چشمگیر شدت جریان عبوری می‌شود که نتیجه‌های شکل ۶ نیز تأیید شده همین مطلب است.



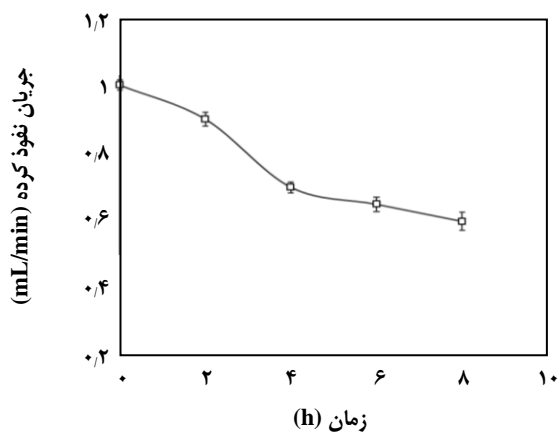
شکل ۲- (الف) شکل‌های SEM از سطح مقطع، (ب) سطح و (ج) الگوی XRD غشای کامپوزیتی تیتانیوم دی‌اکسید- بوهمیت بر روی پایه‌های سرامیکی آلفا آلومینا.



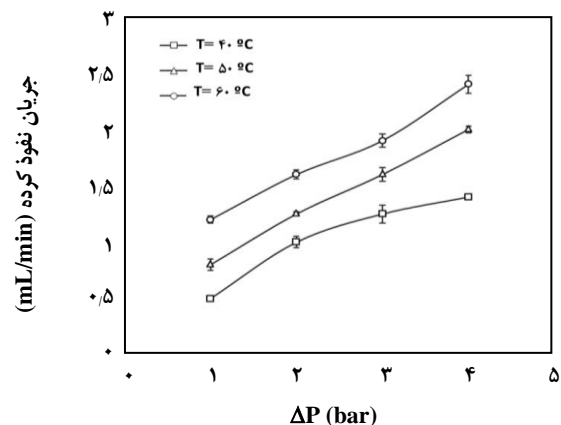
شکل ۵- فاکتور جداسازی در زمان‌های طولانی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و اختلاف فشار ۲ بار.



شکل ۳- فاکتور جداسازی در دماها و اختلاف فشارهای گوناگون دو سمت غشا.



شکل ۶- شدت جریان عبور کرده از غشا در زمان‌های طولانی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و اختلاف فشار ۲ بار.



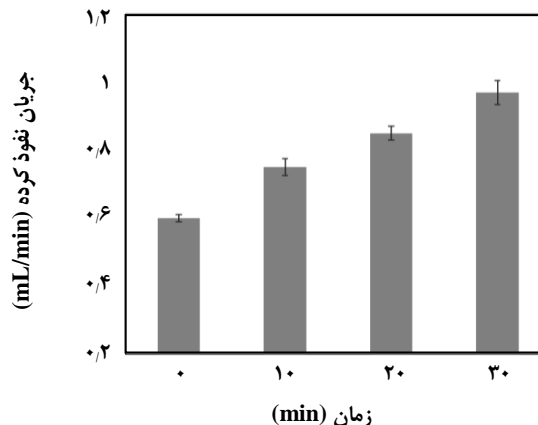
شکل ۴- شدت جریان عبور کرده از غشا در دماها و اختلاف فشارهای گوناگون دو سمت غشا.

### نتیجه‌گیری

آمونیوم کربنات به عنوان خوراک مورد استفاده در واحد تولیدی کود سولفات آمونیوم پتروشیمی ارومیه به دلیل داشتن ذره‌های معلق جامد منجر به ایجاد مشکلاتی مانند گرفتگی در برج‌های تقطیر این واحد نموده است. در نتیجه در این پژوهش امکان‌پذیری استفاده از غشاهای سرامیکی برای جداسازی مواد معلق موجود در خوراک آمونیوم کربنات مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌های بررسی‌ها بیانگر آن بود که با افزایش اختلاف فشار دو سمت غشا، نرخ جریان عبوری از غشا به دلیل افزایش نیروی محرکه افزایش ولی ضریب بازیافت به دلیل نقص‌های غشایی

همان‌گونه که اشاره شد، کاهش شار جریان عبوری محسوسی در غشای مورد استفاده در مدت زمان‌های طولانی (۸ ساعت) دیده شد. به منظور بررسی امکان بازیافت غشا، غشای مورد نظر با آب خالص تحت اختلاف فشار دوبار شستشو داده شد که نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۷ ارائه شده است. غشا پس از سی دقیقه شستشو، به تدریج به شار عبوری اولیه رسید. این نشان دهنده آن است که غشای مورد استفاده کارایی قابل‌پذیرشی برای این نوع خوراک را دارد. همچنین در صورت هرگونه گرفتگی قابلیت بازیافت و احیا با آب وجود دارد که از برتری‌های مهم غشاهای سرامیکی می‌باشد.

افزایش و ضریب بازیافت مواد جامد کاهش داشت. نتیجه‌های آزمون‌های عملکردی در مدت زمان‌های طولانی نیز بیانگر آن بود که با افزایش زمان عملکردی به دلیل تشکیل کیک بر روی سطح غشای عبوردهی بیش از نصف کاهش و ضریب بازیافت بیش از ۵ درصد افزایش یافت. سرانجام پس از شستشوی غشای مورد استفاده با آب خالص تحت اختلاف فشار دو سمت غشا، پس از ۳۰ دقیقه غشا مورد نظر به جریان عبوری اولیه برگشت. نتیجه‌های کلی بیانگر آن بود که غشاهای سرامیکی به دلیل استحکام مکانیکی و شیمیایی بالایی که دارند می‌توانند گزینه بسیار مناسبی برای جداسازی مواد جامد معلق در آمونوم کربنات و رفع مشکل پتروشیمی ارومیه باشد.



شکل ۷ - شدت جریان آب خالص ورودی پس از گرفتگی غشا در اختلاف فشار دو سمت غشا ۲ بار.

و آب بندی کاهش یافت. هم چنین بررسی تأثیر دما بیانگر آن بود که با افزایش دما نرخ جریان عبور به دلیل کاهش گرانروی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱/۲۰

## مراجع

- [1] Keller G.E., "Separation Technologies for the Industries of the Future", Publication NMAB-487-3, National Academy Press, Washington, D.C., (1998).
- [2] Tabe-Mohammadi, A., A Review of the Applications of Membrane Separation Technology in Natural Gas Treatment, *Sep Sci Technol*, **34**(10): 2095-2111 (1999).
- [3] Voutchkov N., "Pretreatment for Reverse Osmosis Desalination- Chapter 9: Membrane Filtration", Elsevier Science, (2017).
- [4] Rushton A., Ward A.S., Holdich R.G., "Solid-Liquid Filtration and Separation Technology", John Wiley & Sons, Inc., Germany (2008).
- [5] Strathmann H., Membrane Separation Processes, *J. Membr. Sci.*, **9**(1-2): 121-189 (1981).
- [6] Hsieh, H.P., "Inorganic Membranes for Separation and Reaction", Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands (1996).
- [7] Lin Y.S., Microporous and Dense Inorganic Membranes: Current Status and Prospective, *Sep. Purif. Technol.*, **25** (1-3): 39-55 (2001).
- [8] Das B., Chakrabarty B., Barkakati P., Preparation and Characterization of Novel Ceramic Membranes for Micro-Filtration Applications, *Ceram Int.*, **42**(13): 14326-14333 (2016).
- [9] Kazemzadeh A., Bayati B., Kalantari N., Babaluo A.A., Tubular MFI Zeolite Membranes Made by In-Situ Crystallization, *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, **31**(2): 37-44 (2012).
- [10] Malzbender J., "Mechanical Aspects of Ceramic Membrane Materials", *Ceram Int.*, **42**(7): 7899-7911 (2016).

- [11] Bowen W.R., Jenner F., [Theoretical Descriptions of Membrane Filtration of Colloids and Fine Particles: An Assessment and Review](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **56**: 141-200 (1995).
- [12] Buekenhoudt A., Luca G. D., [Unravelling the Solvent Flux Behavior of Ceramic Nano Filtration and Ultrafiltration Membrane](#), *J. Membr. Sci.*, **439**: 36-47 (2013).
- [13] Ahmadian Namini P., Babaluo A. A., Jannatdoust E., Peyravi M., Akhfash Adrestani M., [An Optimum Routine for Surface Modification of Ceramic Supports to Facilitate Deposition of Defect-Free Overlaying Micro and Meso \(Nano\) Porous Membrane](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **30** (3): 63-73 (2011).
- [14] Belfort G., Davis R. H., Zydney A. L., [The behavior of Suspensions and Macromolecular Solutions in Cross-Flow Microfiltration](#), *J. Membr. Sci.*, **96**: 1-58 (1994).
- [15] Guirgis A., Gay-de-Montella R., Faiz R., [Treatment of Produced Water Streams in SAGD Processes Using Tubular Ceramic Membranes](#), *Desalination*, **358**: 27-32 (2015).
- [16] Siskens C.A., [Applications of Ceramic Membranes in Liquid Filtration](#), *Membr. Sci. Technol.*, **4**: 619-639 (1996).
- [17] Grumezescu A., "Water Purification- Chapter 15: Nanocomposite Filtration Membranes for Drinking Water Purification", Academic Press, 517-549 (2017).
- [18] Goh P. S., Ismail A. F., "A Review on Inorganic Membranes for Desalination and Wastewater Treatment", *Desalination*, In Press (2017).
- [19] Majewska-Nowak K.M., [Application of Ceramic Membranes for the Separation of Dye Particles](#), *Desalination*, **254** (1-3): 185-191 (2010).
- [20] Golbandi R., Abdi M.A., Babaluo A.A., Khoshfetrat A.B., Mohammadlou T., [Fouling Study of TiO<sub>2</sub>-Boehmite MF Membrane in Defatting of Whey Solution: Feed Concentration and pH Effects](#), *J. Membr. Sci.*, **448**: 135-142 (2013).
- [21] Ali Razavi S.M., Jones M., [The Study of Dynamic Milk Ultrafiltration Performance Influenced by Membrane Molecular Weight Cut off](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **26**(1): 61-69 (2007).