

مقایسه و ارزیابی جداسازی در غشاهای زئولیتی نانوحفره ای

منصور کاظمی مقدم^{1*}، تورج محمدی²

1- تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

2- تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

(تاریخ وصول: 89/11/18، تاریخ پذیرش: 90/4/28)

چکیده

زئولیت‌ها موادی کریستالی با توزیع یکنواخت حفرات و مقاوم در محیط شیمیایی و حرارتی بالا می‌باشند. غشاهای زئولیتی *NaA*، *ZSM-5*، *Mordenite*، *NaX* و *NaY* بر روی پایه‌های بذر دار شده مولایت، رشد داده شدند. عملکرد جداسازی غشاهای زئولیتی برای محلول‌های آب و دی‌متیل‌هیدرازین با استفاده از فرایند تراوش تبخیری ارزیابی شد. بهترین فلاکس و ضریب جداسازی غشاها به میزان $0.62 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ و 52000 به ترتیب برای غشاهای زئولیتی *NaA* بدست آمد. تقابل قوی الکترواستاتیکی بین مکان‌های یونی و مولکول‌های آب (به دلیل قطبیت بالای آن) غشاهای زئولیتی *NaA* را بسیار آب دوست می‌سازد. در ادامه این تحقیق، آزمایشات غشاهای *A* با مخلوط‌های آب-*UDMH* (۲۰-۱ درصد وزنی) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. فلاکس کل برای مخلوط‌های آب-*UDMH* با افزایش غلظت *UDMH* از ۱ درصد تا ۲۰ درصد وزنی از $0.331 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ تا $0.241 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ تغییر کرد. مکان‌های یونی ماتریکس زئولیت *NaA* نقش خیلی مهمی را در انتقال آب از میان غشاهای عهده دارد. این مکان‌ها هم در جذب آب و هم در انتقال آن عمل می‌کنند. نفوذ سطحی آب در یک مدل فعال از میان مکان‌های فعال اتفاق می‌افتد. ساختار دقیق نانوحفره ای زئولیت در غربال مولکولی حلال کمک می‌کند و منتهی به ضرایب جداسازی بالا می‌شود. یک مقایسه بین فلاکس تجربی و محاسباتی با استفاده از روابط استفان ماکسول^۳ انجام شد و رفتار خطی برای فلاکس آب از میان غشاهای *UDMH*^۴ نشان داده شد.

واژه‌های کلیدی: نانوحفره، تراوش تبخیری، غشاهای زئولیتی، مدل استفان ماکسول.

۱- مقدمه

روش‌های جداسازی مرسوم و سنتی همچون تقطیر را به ویژه در سیستم‌هایی که مشکلات ترمودینامیکی دارند (مانند آزن‌تروپها و ایزومرها و یا برای مواد با درصد پایین (دفع کردن و یا بازیابی) دارا می‌باشد، علاوه بر ضریب جداسازی و میزان فلاکس بالا، کم بودن انرژی مصرفی و ایمنی بالا از دیگر مزایای فرایند تراوش تبخیری می‌باشند [۴ و ۵]. اخیراً تراوش تبخیری به عنوان یک روش جدید در فرایندهای جداسازی جای خود را باز کرده است و قابلیت غلبه بر کلیه مشکلات روش‌های سنتی همچون مصرف انرژی، محدودیت‌های ترمودینامیکی و مسائل زیست محیطی را دارد. در حال حاضر

روش‌های سنتی خالص‌سازی مواد همچون تقطیر و استخراج مستلزم صرف انرژی بسیار می‌باشند و همچنین در این روش‌ها به دلیل حرارت دادن محصول و یا مخلوط شدن آن با حلال امکان تجزیه شدن و یا ایجاد ناخالصی در آن وجود دارد. بنابراین، جستجو برای یافتن یک روش جایگزین که اقتصادی‌تر باشد و قابلیت غلبه بر مشکلات زیست محیطی و محدودیت‌های روش‌های سنتی را داشته باشد کاملاً محسوس است [۳-۱]. تراوش تبخیری (Pervaporation)، یک فرایند جداسازی می‌باشد که قابلیت رقابت با

* E-mail: mzkazemi@gmail.com

3- Maxwell Stefan (M.S)

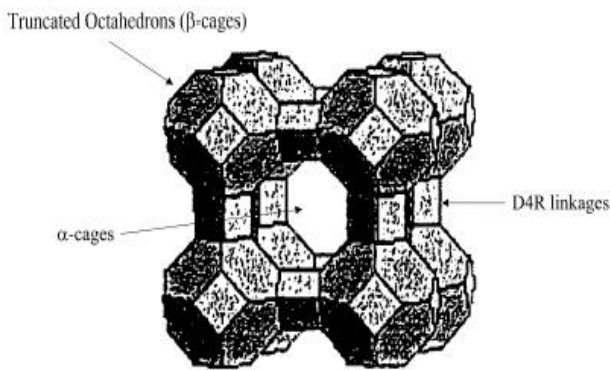
4- Unsymmetrical Dimethylhydrazine

1- استادیار

2- استاد

وصل شده، 1.14 nm در قطر، جدا شده به وسیله روزنه 0.42 nm، (ii) β -cage، متناوب با β -cage جدا شده با روزنه‌های 0.22 nm وجود دارد. بنابراین مولکول‌های کوچکتر از 0.42 nm می‌توانند از میان حفرات زئولیت عبور کنند. همچنین، موقعیت یون‌های سدیم در سلول‌ها مهم می‌باشد از آنجا که این یونها به عنوان مکان‌هایی برای جذب آب و انتقال از میان غشاء عمل می‌کنند. برای یک زئولیت نمونه، یک واحد سلولی دارای ترکیب $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$ ، هشت (تا ۱۲) یون سدیم قرار گرفته‌اند در داخل β -cage و ۴ یون در β -cage قرار گرفته‌اند.

انتقال مولکول‌های آب از میان ماتریس زئولیت تشکیل شده است از سه مرحله: (i) جذب قوی مولکول‌های آب در cage زئولیت، (ii) نفوذ سطحی مولکول‌ها از cage به cage و (iii) تبخیر مولکول‌ها در سمت تراوش کرده. معمولاً، هر فرایند جذب فیزیکی شامل دو نیروی پراکندگی - دفع واندروالس و نیروی الکترواستاتیکی شامل پلاریزاسیون، دوقطبی، و تقابل و فعل و انفعالات چهارتایی می‌باشد. به هر حال، از آنجا که زئولیت‌ها دارای یک ساختمان یونی هستند، نیروهای الکترواستاتیکی در جذب مولکول‌های قطبی شبیه آب خیلی بزرگ می‌شوند.



شکل ۱- سلول زئولیت A [۷].

این اثر این واقعیت را آشکار می‌کند که حرارت جذب آب بر روی جاذب‌های زئولیتی به طور غیرمعمولی بالا است (25-30 kcal/mole). حرارت جذب یک اندازه مستقیم از قدرت پیوند بین جذب شده و سطح می‌باشد. بنابراین که یک اثر متقابل بین آب و یونهای موجود در cage زئولیت وجود دارد [۷]. در مدل ماکسول استفان برای نفوذ از میان زئولیت، فرض می‌شود $n+1$ مکان خالی مجازی وجود داشته باشد. گرادیان پتانسیل شیمیایی برای مولکول‌های نفوذی به صورت ذیل نوشته می‌شود.

در کشورهای صاحب فناوری از این روش برای تخلیص مواد دارای آژوتروپ که به سادگی به وسیله روش‌های سنتی قابل خالص سازی نمی‌باشند، استفاده می‌شود [۶].

در این تحقیق، برای اولین بار از غشاهای زئولیتی برای تخلیص محلول آمینی آبدار UDMH^۲ استفاده شده است و انواع زئولیت‌های انتخاب پذیر و آب دوست بر روی پایه‌های سرامیکی مولایت نشانده شده و از طریق اندازه گیری میزان جداسازی محلول‌های UDMH و آب به طور موفقیت آمیزی ارزیابی شده‌اند. همچنین در ادامه تحقیق، از غشاهای زئولیتی NaA برای تخلیص محلول آبدار UDMH استفاده شده است. تمرکز تحقیق روی مکانیسم جداسازی در غشاء زئولیتی با استفاده از تئوری استفان ماکسول می‌باشد. همچنین در این تحقیق نتایج محاسبه‌ای مدل استفان ماکسول با نتایج تجربی بدست آمد از فرایند تراوش تبخیری مقایسه شده است.

۲- فرمولاسیون مدل استفان - ماکسول برای نفوذ تک جزئی

شبیه سازی‌های مولکولی و مدل استفان ماکسول نشان می‌دهند که در بعضی از مخلوط‌ها، مولکول‌های آهسته‌تر، مانع نفوذ سریع مولکول‌های سریع‌تر می‌شوند. به همین علت می‌توان پیش بینی نمود که مولکول‌ها در داخل غشاء به سختی از کنار هم عبور کنند و مولکول‌های آهسته‌تر حرکت مولکول‌های سریع‌تر را نیز کند نمایند. در مقابل، مولکول‌های دارای تحرک کمتر، توسط مولکول‌های سریع شتاب گیرند و سرعت آن‌ها افزایش یابد. بهترین روش برای مدل‌سازی نفوذ تک جزئی در زئولیت، استفاده از فرمولاسیون استفان ماکسول برای نفوذ در یک مخلوط دو جزئی می‌باشد. در تئوری استفان ماکسول، برای ایجاد حرکت نسبی دو جزء ۱ و ۲ در مخلوط سیال، باید نیرویی به هر جزء وارد شود. نیروی محرکه گرادیان پتانسیل شیمیایی است که در دما و فشار ثابت اندازه گیری می‌شود. این نیروی محرکه با اصطکاک بین اجزاء نفوذی ۱ و ۲ متعادل می‌شود.

شکل ۱ نشان می‌دهد که ساختمان زئولیت A از سلول‌های ۸ وجهی (β -cage) در هشت گوشه هر مکعب و در هر لبه مکعب دو β -cage با یک پیوند D4R به هم ملحق شده‌اند. هر β -cage یک حفره با یک قطر آزاد 0.66 mm را در میان گرفته است. هر سلول یک حفره بزرگتر (α -cage) دارای یک قطر آزاد 1.14 nm را در میان گرفته است. در هر سلول زئولیتی دو اتصال داخلی، کانال‌های سه بعدی (α -cage (i)

(۱)

با لحاظ کردن معادلات (۶) الی (۸) و معادلات (۷) الی (۹) معادلات ذیل حاصل می‌شوند.

$$J_1^s = -\rho_p \varepsilon q_{sat}^1 D_{1V}^s \left[\theta_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta_1} \frac{d\theta_1}{dz} + \theta_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta_2} \frac{d\theta_2}{dz} \right] \quad (10)$$

$$J_2^s = -\rho_p \varepsilon q_{sat}^2 D_{2V}^s \left[\theta_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \theta_2} \frac{d\theta_2}{dz} + \theta_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \theta_1} \frac{d\theta_1}{dz} \right] \quad (11)$$

این دو معادله فلاکس هر جزء از میان حفرات زئولیت شرح می‌دهند. طبیعت توابع $\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \theta_2}\right)$ ، $\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta_2}\right)$ ، $\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \theta_1}\right)$ ، $\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta_1}\right)$ بستگی به طبیعت ایزوترم جذب هر جزء در زئولیت دارند. نفوذهای D_{1V}^s و D_{2V}^s همچنین به مکان‌های اشغال θ_1 و θ_2 بستگی دارند. برای زئولیت A با سایز کوچک حفرات آن می‌توان نفوذ تک جزئی فرض کرد. در حالت نفوذ تک جزئی، تنها یک مولکول می‌تواند از میان برش عرضی حفره در هر زمان نفوذ کند. نفوذ سطحی ماکسول استفان D_{1V}^s بستگی خطی به مکان‌های

خالی (θ_v) به صورت ذیل دارد.

$$D_{1V}^s = D_{1V}^s(0)\theta_v \quad (12)$$

با فرض اینکه ایزوترم جذب لانگمیر^۱ (برای آب خالص روی مکان‌های زئولیت) برای پیش بینی فعالیت (a_w) در زئولیت برای یک مکان اشغال شده داده شده (θ_w) ، داریم.

$$a_w = \frac{A\theta_w}{1-\theta_w} \quad (13)$$

برای سیستم آب-زئولیت خالص، جزء ثانویه در معادلات (۱۱) و (۱۲) و (۱۳) می‌تواند حذف شود و معادلات فلاکس برای آب خالص می‌تواند به صورت ذیل نوشته شود.

$$J_w^s = \rho \varepsilon q_{sat}^w D_{wV}^s(0) \frac{d\theta_w}{dz} \quad (14)$$

انتگرال از معادله بالا در محدوده:

$z = 0, q_w = q_{w,f}$ و $z = \delta, \theta_w = \theta_{w,p}$ می‌توان نوشت:

$$J_w^s = \frac{\rho \varepsilon q_{sat}^w D_{wV}^s(0)}{\delta} (\theta_{w,f} - \theta_{w,p}) \quad (15)$$

با حذف کردن q_{sat}^w با ترمهایی که در براکت هستند سرانجام معادله فلاکس به صورت ذیل می‌شود [۸-۱۰].

$$J_w^s = \frac{\rho \varepsilon D_{wV}^s(0)}{\delta} (q_{w,f} - q_{w,p}) \quad (16)$$

$$-\nabla \mu_i = RT \sum_{k=1}^n \theta_k \frac{(v_i - v_{n+1})}{D_{ik}^s} + RT \theta_{n+1} \frac{(v_i - v_{n+1})}{D_{i,n+1}^s}, \quad i=1,2,\dots,n$$

در اینجا μ_i بیان‌کننده پتانسیل شیمیایی سطح جزء i ، و θ_i مکان اشغال شده جزء i و D_{ik}^s نفوذ جذبی حفره‌های استفان ماکسول. در معادله (۱) ترم اول معادله، مقدار نیروی اصطکاکی ناشی از برخورد مولکول زبا مولکول i (ب) می‌باشد و اگر حلال عبور نکند و آب فقط نفوذ می‌کند این ترم حذف می‌شود. معادله (۱) می‌تواند برای دو جزء به صورت ذیل نوشته شود.

$$-\frac{\nabla \mu_1}{RT} = \left[\frac{\theta_2 (v_1 - v_2)}{D_{12}^s} + \frac{v_1}{D_{1v}^s} \right] \quad (2)$$

$$-\frac{\nabla \mu_2}{RT} = \left[\frac{\theta_1 (v_2 - v_1)}{D_{21}^s} + \frac{v_2}{D_{2v}^s} \right] \quad (3)$$

فلاکس سطحی هر جزء به صورت ذیل می‌باشد.

$$J_1^s = \rho_p \varepsilon q_{sat}^1 \theta_1 v_1 \quad (4)$$

$$J_2^s = \rho_p \varepsilon q_{sat}^2 \theta_2 v_2 \quad (5)$$

در این معادله ρ_p دانسیته زئولیت، ε تخلخل، q_{sat}^1 ماگزیم مقدار ممکن جذب جزء i بر روی زئولیت می‌باشد، θ_i مکان اشغال شده توسط i و v_i سرعت جزء i در میان حفره است.

فرض می‌کنیم هیچ نوع اتصال، نفوذ و برخورد بین دو جزء وجود ندارد (D_{12}^s and $D_{21}^s \rightarrow \infty$). معادلات (۲) و (۳) می‌توانند به معادلات (۶) و (۷) ساده شوند.

$$-\frac{\nabla \mu_1}{RT} = \frac{J_1^s}{\rho_p \varepsilon q_{sat}^1 \theta_1 D_{1V}^s} \quad (6)$$

$$-\frac{\nabla \mu_2}{RT} = \frac{J_2^s}{\rho_p \varepsilon q_{sat}^2 \theta_2 D_{2V}^s} \quad (7)$$

از ترمودینامیک پایه، گرادیان پتانسیل شیمیایی $(\nabla \mu_1$ and $\nabla \mu_2)$ می‌تواند به صورت گرادیان مکان‌های اشغال شده هر جزء با معادلات ذیل بیان شوند:

$$-\frac{\theta_1 \nabla \mu_1}{RT} = \theta_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta_1} \frac{d\theta_1}{dz} + \theta_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial \theta_2} \frac{d\theta_2}{dz} \quad (8)$$

$$-\frac{\theta_2 \nabla \mu_2}{RT} = \theta_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \theta_2} \frac{d\theta_2}{dz} + \theta_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial \theta_1} \frac{d\theta_1}{dz} \quad (9)$$

۳- بخش تجربی



شکل ۲ - پایه لوله‌ای مولایت.

جدول ۲- فرمولاسیون ژل غشاهای زئولیتی ساخته شده.

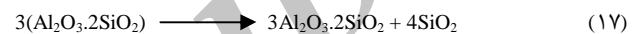
نمونه	نوع غشاء	فرمول ژل
۱	NaX	5.0Na ₂ O: 1.0Al ₂ O ₃ : 4.0SiO ₂ : 150H ₂ O
۲	ZSM-5	0.292Na ₂ O: 1.0Al ₂ O ₃ : 100SiO ₂ : 2.0TPABr 40H ₂ O
۳	NaY	4.0Na ₂ O: 1.0Al ₂ O ₃ : 10SiO ₂ : 250H ₂ O
۴	موردنیت	9.75Na ₂ O: 1.0Al ₂ O ₃ : 9.0SiO ₂ : 780H ₂ O
۵	NaA	1.926 SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : 3.165 Na ₂ O: 128 H ₂ O

آنالیز تفرق اشعه ایکس پایه‌ها و غشاها برای اطمینان از تشکیل فازهای مولایت و زئولیت توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (Philips PW1710, Philips Co., Netherlands) انجام شده است (شکل ۳). ساختار زئولیت‌های تشکیل شده به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی (JEM-5600LV) بررسی شده است (شکل‌های ۴ و ۵). نتایج نشان می‌دهند که کریستال‌های زئولیت به خوبی بر روی سطح پایه‌ها تشکیل شده‌اند. غشاهای زئولیتی تهیه شده برای جداسازی مخلوط‌های آب و UDMH مورد استفاده قرار گرفته‌اند. آزمایش‌های تراوش تبخیری طی زمان‌های ۶۰-۳۰ دقیقه با استفاده از یک پایلوت آزمایشگاهی (شکل‌های ۶ و ۷) انجام شده‌اند. غلظت‌های مواد تراوش کرده به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC, TCD detector, Varian 3400) اندازه‌گیری و عملکرد فرایند تراوش تبخیری به وسیله میزان فلاکس (kg/m².h) و ضریب جداسازی ارزیابی شده است.

نتایج جداسازی محلول‌های مختلف UDMH همراه با میزان فلاکس بدست آمده برای کلیه غشاها در جدول ۳ ارائه شده است. ضرایب جداسازی ۲۰۴۰۰ و ۵۲۰۰۰ بالاترین میزان اندازه‌گیری شده با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی در غلظت‌های ۲٪ و ۵٪ UDMH می‌باشند.

در غشاهای سرامیکی، لایه‌های نازک و متراکم معمولاً بر روی پایه‌های متخلخل نشانده می‌شوند. این پایه‌های متخلخل استحکام مکانیکی لازم را برای لایه‌های انتخاب پذیر نشانده شده فراهم می‌نمایند. پایه‌های متخلخل از مواد مختلفی همچون استیل متخلخل، آلفا آلومینا، کروندوم، مولایت، سیلیکا، اسپینل، زیرکونیوم، سیلیکون کارباید، سایر اکسیدهای نسوز و ترکیب این اکسیدها، کربن و فلزات ساخته می‌شوند.

در این تحقیق، پایه مولایت از گل کائولن (جدول ۱) تهیه شده است. کائولن به عنوان منبع آلومیناسیلیکات از طریق کلسیناسیون حرارتی در دماهای بالا تبدیل به مولایت شده است. این واکنش به صورت ذیل انجام می‌شود:

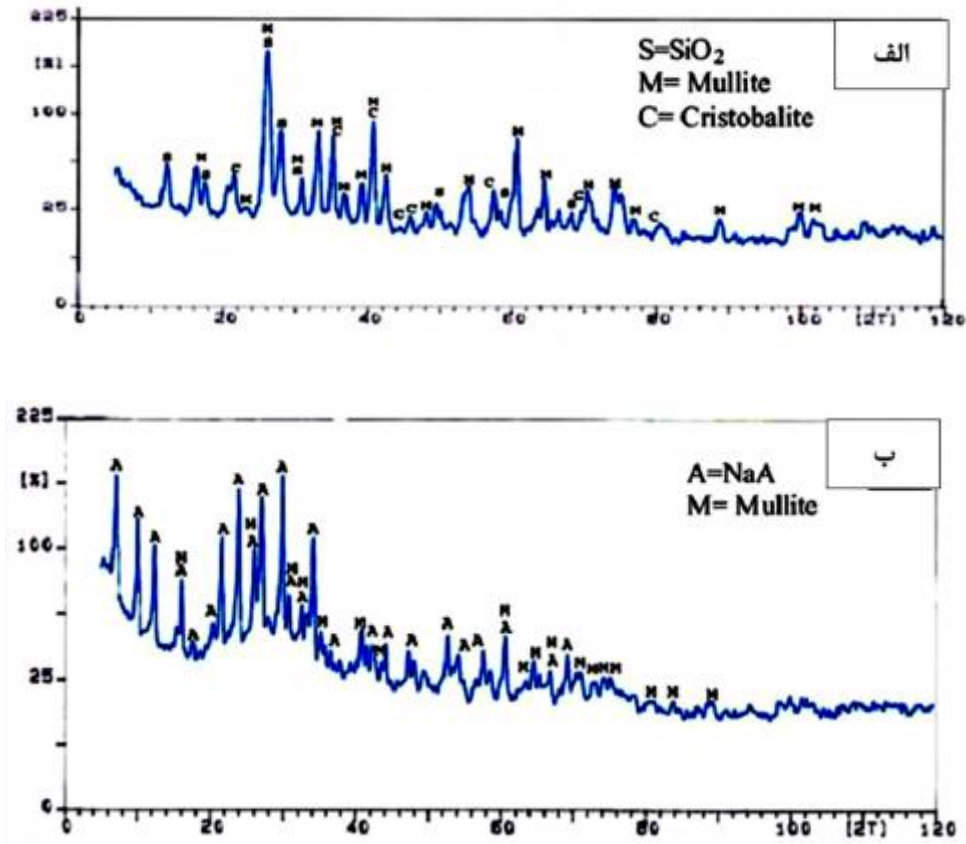


جدول ۱- آنالیز گل کائولن.

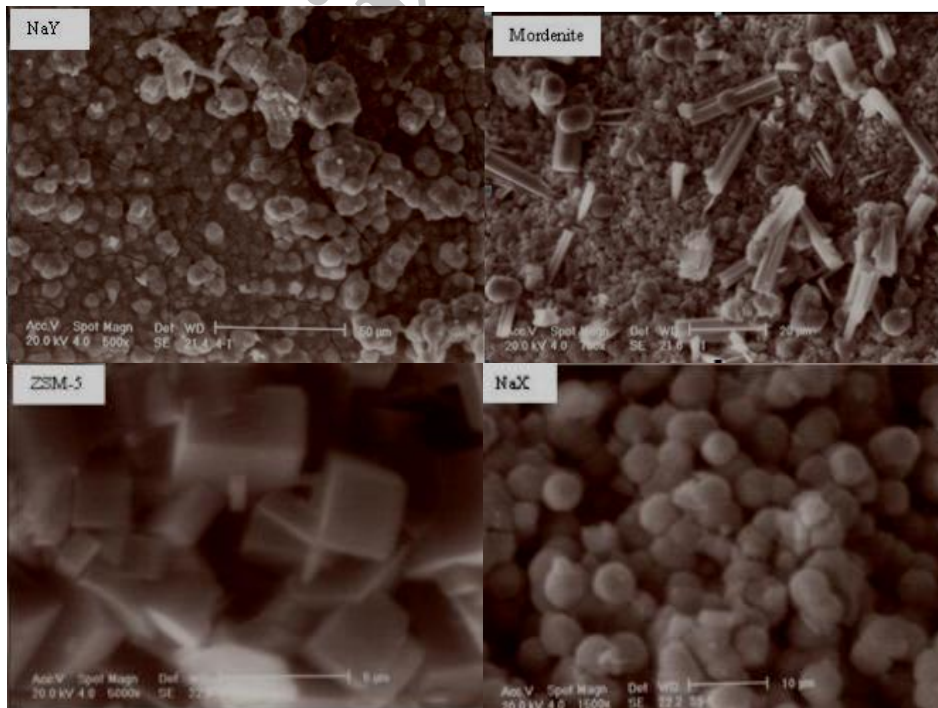
درصد (%)	فاز	درصد (%)	ترکیب
۷۹	Kaolinite	۵۱/۹	SiO ₂
۸	Illite	۰/۱	TiO ₂
۱۰	Quartz	۳۴/۱	Al ₂ O ₃
۳	Feldspar	۱/۴	Fe ₂ O ₃
۱۰۰	Total	۰/۸	K ₂ O
		۰/۱	Na ₂ O
		۱۱/۶	L.O.I
		۱۰۰	Total

پایه‌های متخلخل مولایت به شکل استوانه‌ای (قطر داخلی: ۱۰ میلی‌متر، قطر خارجی ۱۴ میلی‌متر، طول: ۱۵۰ میلی‌متر) به وسیله روش اکستروژن و با استفاده از ۶۷-۷۵ درصد کائولن و ۲۵-۳۳ درصد آب مقطر ساخته شده‌اند. شرایط کلسیناسیون برای ساخت این پایه‌ها در کوره، مدت زمان ۳ ساعت و دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده است (شکل ۲) [۱۲ و ۱۱].

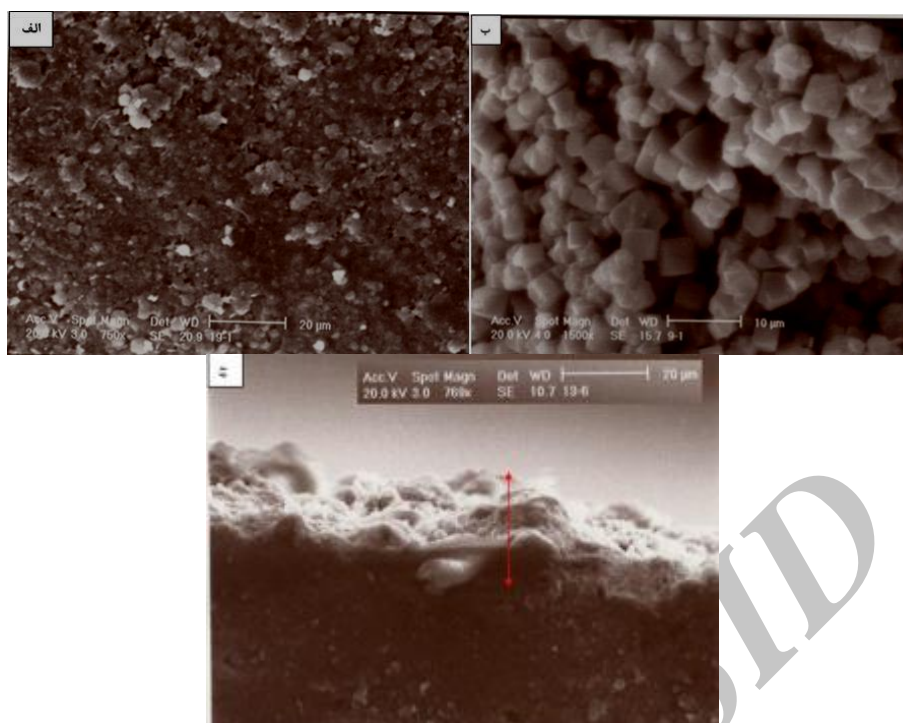
غشاهای زئولیتی به صورت هیدروترمال بر روی سطح پایه مولایت رشد داده شده‌اند. مواد استفاده شده برای سنتز ژل هیدروترمال شامل یک منبع آلومینا مانند آلومینات سدیم، یک منبع سیلیس مانند سیلیکات سدیم و آب مقطر و سود بوده است. ترکیبات ژل‌های مختلف تهیه شده که بر روی سطح پایه‌ها نشانده شده‌اند در جدول ۲ ارائه شده است [۲۴-۱۳].



شکل ۳- پراش اشعه ایکس الف (پایه ب) غشاء.



شکل ۴- عکس میکروسکوپ الکترونی (SEM) از غشاهای زئولیتی.



شکل ۵- عکس میکروسکوپ الکترونی الف) پایه ب) سطح غشاه A ج) سطح مقطع غشاه A و پایه.

جدول ۳- فلاکس و ضریب جداسازی غشاهای ژئولیتی ساخته شده.

نمونه	نوع غشاه	غلظت UDMH در خوراک (%)	فلاکس $\text{kg/m}^2.\text{h}$	ضریب جداسازی
۱	NaX	۵	۱/۳۴	۴۰
۲	ZSM-5	۵	۰/۶۷	۵۵
۳	NaY	۵	۰/۲۷	۷۲
۴	موردنیت	۵	۲/۱۴	۲۶۴
۵	A	۵	۰/۳۲	۵۲۰۰۰
۶	A	۲	۰/۶۲	۲۰۴۰۰

جدول ۴- فلاکس و ضریب جداسازی غشاهای ژئولیتی ساخته شده.

نمونه	نوع غشاه	غلظت UDMH در خوراک (%)	فلاکس $\text{kg/m}^2.\text{h}$	ضریب جداسازی
۱	NaA	۱	۰/۳۳۱	۱۰۰۰۰
۲	NaA	۵	۰/۳۱۱	۱۰۰۰۰
۳	NaA	۱۰	۰/۲۸۰	۱۰۰۰۰
۴	NaA	۱۵	۰/۲۶۲	۱۰۰۰۰
۵	NaA	۲۰	۰/۲۴۱	۱۰۰۰۰

نتایج جداسازی محلول‌های مختلف UDMH همراه با میزان فلاکس بدست

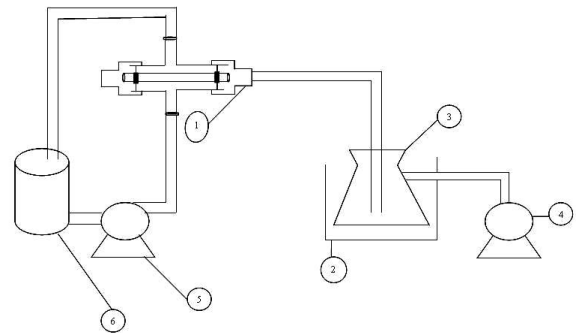
آمده برای کلیه غشاه در جدول ۳ ارائه شده است. ضرایب جداسازی ۲۰۴۰۰

نتایج نشان می‌دهند که استفاده از غشاهای ژئولیتی (خصوصاً غشاهای

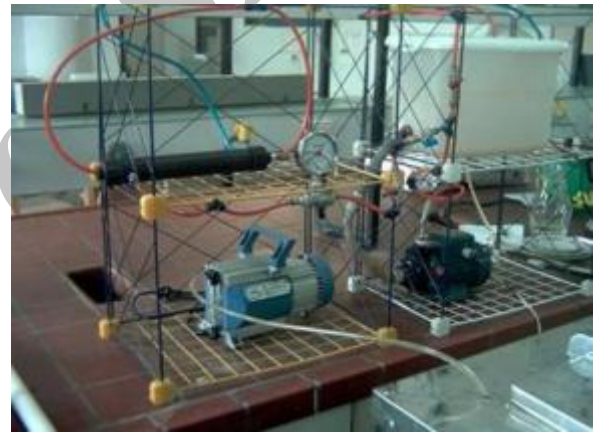
ژئولیتی NaA) قابل اعتمادترین و کارآمدترین روش برای تخلیص محلول‌های

هیدرازینی شامل UDMH می‌باشد.

و ۵۲۰۰۰ بالاترین میزان اندازه گیری شده با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی در غلظت‌های ۲٪ و ۵٪ UDMH می‌باشند.



شکل ۶- شماتیک پابلوت تراوش تبخیری؛ ۱- مخزن خوراک و سل تراوش تبخیری
۲- تله نیتروژن مایع ۳- مخزن تراوش شده ۴- پمپ خلاء سه مرحله‌ای ۵- پمپ سانتریفیوژ خوراک ۶- مخزن خوراک.



شکل ۷- پابلوت استفاده شده برای آزمایشات تجربی.

۴- بررسی داده‌های بدست آمده با مدل ماکسول-استفان

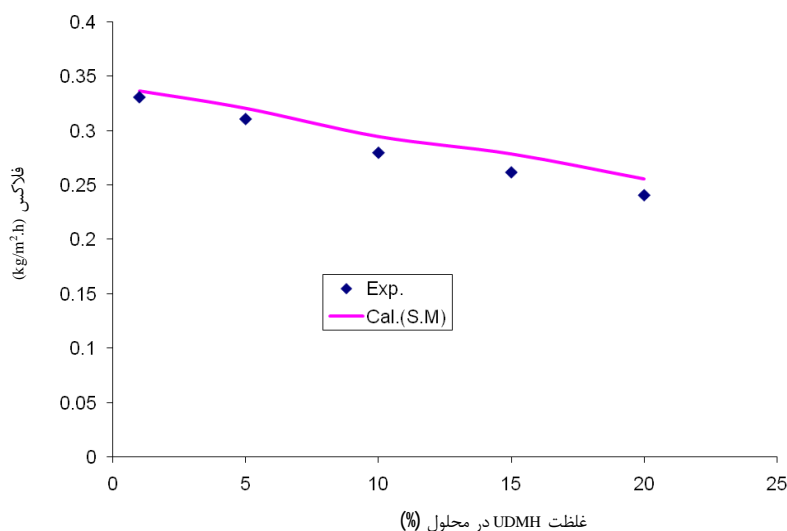
همانطوریکه در بالا بدست آورده شد معادله (۱۶) برای نفوذ تک جزئی آب از میان زئولیت A می‌باشد. با استفاده از این معادله داده‌های تجربی بدست آمده با مدل ماکسول-استفان ارزیابی می‌شود و نشان داده می‌شود که داده‌های بدست آمده به خوبی با معادلات ماکسول-استفان تطابق دارند. در معادله (۱۶) $q_{w,p}$ و $q_{w,f}$ مقادیر جذب شده آب در زئولیت در سمت خوراک و محصول (تراوش کرده) می‌باشند. J_w^s میزان تراوش آب و $D_{wp}^s(0)$ ضریب نفوذ سطحی M.S در زئولیت می‌باشد و ρ ، ε و δ به ترتیب دانسیته زئولیت، تخلخل زئولیت و ضخامت زئولیت می‌باشند.

همانطوریکه اشاره شد به منظور انجام یک مطالعه کامل در مورد بررسی امکان پذیری آبدایی از مخلوط آب/UDMH و بدست آوردن اطلاعات خوب و قابل استناد، آزمایشات تجربی بدست آمده را با اطلاعات تئوری مدل استفان ماکسول مطابقت می‌دهیم. برای استفاده از معادله ۱۶، نیاز به ضریب نفوذ آب در زئولیت می‌باشد. برای محاسبه ضریب نفوذ، نیاز به مقدار جذب آب در سطح زئولیت در سمت خوراک می‌باشد. لازم به ذکر است که شرایط عملیات بدون فشار و در دمای محیط بوده است. در دمای 25°C و مقادیر $q_{w,p} = 0$ و 25°C بدون اعمال فشار فلاکس آب خالص برابر $0.34 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (zeolite) $q_{w,f} = 0.6 \text{ kg}/\text{kg}$ می‌باشد. با توجه به این شرایط میزان ضریب نفوذ برای آب خالص برابر $3.23 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ می‌باشد. مقادیر جذب آب (در مخلوط‌های مختلف آب/UDMH) توسط زئولیت اندازه گیری شده است. جذب سطحی در زئولیتها فیزیکی و بنابراین فرایندی غیرفعال، گرمازا و برگشت پذیر می‌باشد.

روش‌های مختلفی برای اندازه گیری جذب سطحی مثل میکروکالریمتری، گراویمتری، حجم سنجی، دفع با تغییر دما، کروماتوگرافی و تراوش ناپایدار وجود دارد. با توجه به مشکلات خاص هر روش و در اختیار نداشتن امکانات مورد نیاز آن‌ها، از یک روش تقریبی برای اندازه گیری میزان جذب آب روی سطح زئولیت A استفاده شده است. در این روش فرض می‌شود ماده آبی روی سطح زئولیت جذب نمی‌شود (با توجه به رقیق بودن محلول خطا بسیار ناچیز می‌باشد). در این روش ابتدا مقداری پودر زئولیت با محلول هم زده می‌شود سپس پودر زئولیت از محلول جدا و در دمای محیط به مدت ۲۴ h قرار داده می‌شود تا آب بین دانه‌های خارج شود و سپس وزن می‌گردد. اختلاف وزن آن با پودر خشک اولیه به عنوان میزان آب جذب شده در نظر گرفته می‌شود. مقادیر محاسبه شده برای جذب و فلاکس تجربی و تئوری که از معادله ۱۶ بدست آمده در جدول ۵ آورده شده است. لازم به ذکر است که فرض دیگری که استفاده شده این بوده است که میزان ضریب نفوذ برای آب خالص، برای همه نمونه‌ها استفاده شده است و این با توجه به رقیق بودن محلول‌ها تقریباً صحیح می‌باشد. شکل ۸ مقایسه فلاکس‌های تجربی و محاسبه شده با استفاده از مدل S.M ارائه شده است. همان‌طور که از جدول ۵ و شکل ۸ مشاهده می‌شود کاهش میزان آب موجود در مخلوط باعث کاهش میزان فلاکس آب شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج تجربی و محاسباتی با استفاده از مدل استفان ماکسول با یکدیگر سازگار هستند.

جدول ۵ - مقادیر فلاکس های محاسبه شده با روش S.M و تجربی.

فلاکس محاسبه شده (kg/m ² .h)	فلاکس تجربی (kg/m ² .h)	UDMH (%)	$q_{w,f}$ kg/kg zeolite	ردیف
۰/۳۳۷	۰/۳۳۱	۱	۰/۵۸۹	۱
۰/۳۲۱	۰/۳۱۱	۵	۰/۵۶۰	۲
۰/۲۹۵	۰/۲۸۰	۱۰	۰/۵۱۱	۳
۰/۲۷۹	۰/۲۶۲	۱۵	۰/۴۷۳	۴
۰/۲۵۶	۰/۲۴۱	۲۰	۰/۴۳۲	۵



شکل ۸ - مقایسه فلاکس های تجربی و S.M.

بالا به دلایل تقابل قوی بین مولکول های آب و مکان های یونی در ساختار کریستالی ژئولیت و انجام فرایند غربال توسط حفرات نانو سایز ژئولیت می تواند توضیح داده شود. نتایج تجربی جداسازی مخلوط های مختلف آب-UDMH در فرایند تراوش تبخیری تقابل نزدیکی با نتایج بدست آمده از تئوری مدل استفان ماکسول نشان داد.

مراجع

- [1]. Jafar, M. B. "Separation of Alcohol/water Mixtures by Pervaporation Through Zeolite NaA Membranes."; *Microporous Materials* 1997, 12, 305-311.
- [2]. Liu, R.; Noble, L.; Falconer, H. "Organic/water Separation by Pervaporation with a Zeolite Membrane."; *Journal of Membrane Science* 1996, 117, 163-174.
- [3]. Verkerk, P.; Male, M. A. G.; Vorstman, J. T. F. "Properties of High Flux Ceramic Pervaporation Membranes for Dehydration of Alcohol/water Mixtures."; *Separation and Purification Technology* 2001, 22-23, 689-695.
- [4]. Xin, L.; Kresse, Z. K.; Zhou, J. "Effect of Temperature and Pressure on Gas Transport in Ethyl Cellulose Membrane."; *Polymer* 2001, 42, 6801-6810.

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق برای اولین بار از غشاهای ژئولیتی برای تخلیص محلول های UDMH استفاده شده است. غشاهای ژئولیتی با روش سنتز هیدروترمال بر روی سطح پایه های متخلخل مولایت پوشانده شده اند. بیشترین ضریب جداسازی بدست آمده در این تحقیق با استفاده از غشاهای ژئولیتی و محلول های مختلف ۲% و ۵% UDMH به ترتیب معادل ۲۰۴۰۰ و ۵۲۰۰۰ و بالاترین میزان فلاکس بدست آمده معادل ۲/۱۴ kg/m².h بوده است. بکارگیری این غشاها از نظر مصرف انرژی و مسائل اقتصادی (سهولت افزایش مقیاس) و همچنین از نظر مسائل زیست محیطی روشی جالب برای تخلیص محلول های مایع (مانند ترکیبات دارای آزوتروپ) در صنایع مختلف می باشد. این غشاها قابلیت استفاده جهت تهیه مواد با خلوص بسیار بالا را دارند. همچنین در این تحقیق مقایسه ای بین مدل استفان ماکسول و نتایج تجربی بدست آمده از غشاهای ژئولیتی NaA با محلول های UDMH انجام شده است. مدل ارائه شده یک شیوه مفهومی مدل سازی می باشد و درک مفیدی از فرایند واقعی انتقال در غشاهای نانوحفره را نشان می دهد. ضرایب جداسازی

- [16]. Amnuaypanich, J.; Patthana, P. "Mixed Matrix Membranes Prepared from Natural Rubber/poly(vinyl alcohol) Semi-Interpenetrating Polymer Network (NR/PVA semi-IPN) Incorporating with Zeolite 4A for the Pervaporation Dehydration of Water-Ethanol Mixtures."; *Chemical Engineering Science* 2009, 64, 4908 – 4918.
- [17]. Kittur, S. S.; Kulkarni, M. I. "Preparation and Characterization of Novel Pervaporation Membranes for the Separation of Water-Isopropanol Mixtures using Chitosan and NaY Zeolite."; *Journal of Membrane Science* 2005, 247, 75–86.
- [18]. Kariduraganavar, A. A.; Kittur, S. S. "Development of Novel Pervaporation Membranes for the Separation of Water-isopropanol Mixtures Using Sodium Alginate and NaY Zeolite."; *Journal of Membrane Science* 2004, 238, 165–175.
- [19]. Gang, L.; Eiichi, K. "A Study on the Pervaporation of Water-acetic Acid Mixtures Through ZSM-5 Zeolite Membranes."; *Journal of Membrane Science* 2003, 218, 185–194.
- [20]. Navajas, A.; Reyes, M.; Tellez, C.; Coronas, J.; Menhdez, M.; Santamaria, J. "Preparation of Mordeite Membranes for Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures."; *Desalination* 2002, 148, 25-29.
- [21]. Li, E.; Kikuchi, M. "Separation of Water/Acetic acid Mixtures by Pervaporation using a Thin Mordeite Membrane."; *Separation and Purification Technology* 2003, 32, 199-206.
- [22]. Shiguang, L.; Vu, A. "X-type Zeolite Membranes: Preparation, Characterization, and Pervaporation Performance."; *Microporous and Mesoporous Materials* 2002, 53, 59–70.
- [23]. Zhongqiang, X. "Preparation of Zeolite X Membranes on Porous Ceramic Substrates with Zeolite Seeds."; *Journal of Natural Gas Chemistry* 2002, 11, 171-179.
- [24]. Lizhi, Z.; Tao, W. "Cordierite-supported ZSM-5 Membrane: Preparation and Pervaporation Properties in the Dehydration of Water-Alcohol Mixture."; *Separation and Purification Technology* 2005, 44, 266–270.
- [5]. Sridhar, G.; Susheela, G. J.; Khan, A. A. "Cross Linked Chitosan Membranes: Characterization and Study of Dimethylhydrazine Dehydration By Pervaporation."; *Polymer International* 2001, 50, 1156-1165.
- [6]. Kondo, M.; Komori, H.; Kita, K. I. "Tubular-type Pervaporation Module with Zeolite NaA Membrane."; *Journal of Membrane Science* 1997, 133, 133-141.
- [7]. Krishna, D. "Diffusion of Binary Mixtures in Zeolites: Molecular Dynamics Simulations Versus Maxwell-Stefan Theory."; *Chemical Physics Letters* 2000, 326, 477–484.
- [8]. Hogendoorn, A.; Veen, A. "Application of the Maxwell-Stefan Theory to the Membrane Electrolysis Process Model Development and Simulations."; *Computers and Chemical Engineering* 2001, 25, 1251–1265.
- [9]. Krishna, D. "Separation of Hydrocarbon Mixtures using Zeolite Membranes: A Modeling Approach Combining Molecular Simulations with the Maxwell-Stefan Theory."; *Separation and Purification Technology* 2000, 21, 111–136.
- [10]. Krishna, D. "Verification of the Maxwell-Stefan Theory for Diffusion of Three-Component Mixtures in Zeolites."; *Chemical Engineering Journal* 2002, 87, 1–9.
- [11]. Mohammadi, T.; Pak, A. "Effect of Calcination Temperature of Kaolin as a Support for Zeolite Membranes."; *Separation and Purification Technology* 2003, 30, 241-249.
- [12]. Speronello, A. "Porous Mullite."; U.S. Patent 4,628,042, 1986.
- [13]. Kazemimoghadam, M.; Pak, A.; Mohammadi, T. "Dehydration of Water/1-dimethylhydrazine Mixtures by Zeolite Membranes."; *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 70, 127-134.
- [14]. Sonia, A.; Jansen, F. "Continuous Synthesis of NaA Zeolite Membranes."; *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 120, 170–176.
- [15]. Malekpour, M. R.; Millani, M. "Synthesis and Characterization of a NaA Zeolite Membrane and Its Applications for Desalination of Radioactive Solutions."; *Desalination*, 2008, 225, 199–208.