

## حذف یون سرب توسط غشا پلی اترسولفون سولفون به روش دیالیز نفوذی

حسین خزائی، مهدی امیری نژاد\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۲/۲۲ تاریخ تصحیح: ۹۷/۰۸/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۸/۱۵

## چکیده

در این تحقیق حذف یون سرب در فرآیند دیالیز نفوذی مورد بررسی قرار گرفت. غشاهای مورد استفاده به روش تغییر فاز و از پلی اترسولفون سولفون به غلظت‌های ۱۲، ۱۴ و ۱۸٪ وزنی ساخته شدند. خصوصیات فیزیکی این غشاها شامل ظرفیت تبادل یون، محتوای آب، تخلخل و ضخامت مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی عملکرد غشا تبادل کاتیون، طراحی آزمایش انجام و سه متغیر در سه سطح در نظر گرفته شدند. با استفاده از آنالیز سیگنال به نویز (SNR) مشخص شد پارامتری که بیشترین تاثیر در شار یون سرب عبوری از غشا داشته، مربوط به غلظت یون سرب در خوراک بوده است. تاثیر افزودن نانو ذره رس به بهترین غشا از نظر میزان شار یون سرب و همچنین، تاثیر وجود یون سدیم در محلول خوراک در میزان عبوردهی یون سرب مورد بررسی قرار گرفت. در بهترین شرایط، خوراک با غلظت ۱۰۰ ppm و خوراک با غلظت ۵۰۰۰ ppm به ترتیب دارای شار  $1.0 \times 10^{-4}$  و  $6.56 \times 10^{-2} \text{ mmol/s.m}^2$  بوده‌اند.

کلمات کلیدی: سولفوناسیون؛ غشا تعویض کاتیونی؛ روش تغییر فاز؛ دیالیز نفوذی؛ یون سرب.

## ۱- مقدمه

فرآیندهای الکتروغشایی مانند الکترودیالیز، الکتروخنثایی پیوسته و دیالیز نفوذی به طور فزاینده‌ای در نمک‌زدایی آب و تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱]. اساس همه این فرآیندها، انتقال جرم ذرات یون از میان غشا تعویض یون گزینش‌گر است. دیالیز نفوذی امروزه در بازیابی اسیدها یا بازها در مخلوط با یون نمک متناظر با آن استفاده می‌شود [۲]. یکی از فرآیندهای غشایی برای جداسازی حل شونده از حلال دیالیز است که یک فرآیند نفوذی با نیروی محرکه اختلاف پتانسیل شیمیایی ناشی از اختلاف غلظت بین محلول خوراک و حلال است. این فرآیند از سه بخش خوراک، حلال و غشا جداکننده تشکیل شده است [۳]. در روش الکترودیالیز، در مقایسه با دیالیز از گرادیان الکتریکی در دو طرف غشا استفاده شده که به موجب آن شار بیشتر، اما پارامتر گزینش‌گری کاهش می‌یابد. در روش جدید الکترودیالیز با استفاده از پتانسیل اکسایش که به طور مستقیم در غشا پلیمری ایجاد می‌شود، پارامتر گزینش‌گری به طور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. میرمحسنی و سعیدی [۴] با روش دیالیز، اسیدهای سولفوریک از فسفریک را با استفاده از غشای پلی‌آنیلین که به روش ریخته‌گری ساخته بودند، جداسازی کردند.

آلتینتاسا و همکاران [۵] انتقال یون‌های نیترات از میان غشاهای تعویض آنیونی تجاری تحت شرایط دیالیز دونان را با وابستگی غلظت فاز دریافت کننده و وجود آنیون‌های دیگر در فاز خوراک مورد بررسی قرار دادند.

کومار و همکاران [۶] غشای تعویض کاتیون آلی-معدنی با پلیمریزاسیون آنیلین در اسید با استفاده از عامل اکساینده  $FeCl_3$  برای تصفیه محلول‌های حاوی یون‌های تک و چندظرفیتی ساختند. کلایسون و همکاران [۷] غشاهای تعویض کاتیون پلی اترسولفون سولفون ساخته و دریافتند که غشا با درجه سولفوناسیون ۴۰٪ دارای ویژگی‌های بهینه جذب آب مناسب، ظرفیت تبادل یون و پایداری حرارتی و شیمیایی عالی است. لین و همکاران [۸] غشاهای ترافیلتراسیون متخلخل را با استفاده از پلی فنیلن اکسید برومین شده به روش تغییر فاز ساخته و برای بازیافت HCl از محلول HCl/FeCl<sub>2</sub> در فرآیند دیالیز نفوذی مورد بررسی قرار دادند. ونگ و همکاران [۹] غشاهای کامپوزیتی از کمپلکس‌های پلی الکترولیت و پلی وینیل الکل (PVA) ساخته و مورد بررسی قرار داده و در روش دیالیز نفوذی برای بازیافت اسید یا بازها به کار گرفتند.

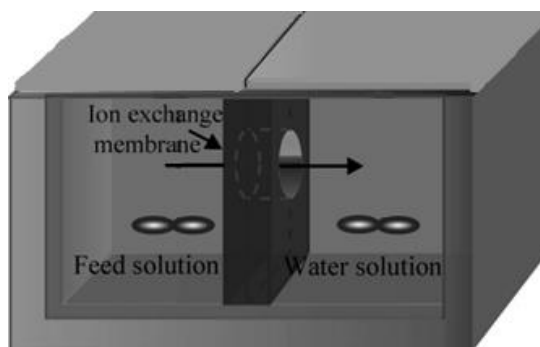
افسار و همکاران [۱۰] غشاهای تبادل آنیونی دارای مسیرهایی برای انتقال پروتون از پلی فنیلن اکسید بروم-متیل ساخته و خصوصیات فیزیکی آن را به منظور استفاده در دیالیز نفوذی مورد بررسی قرار دادند. لین و همکاران [۱۱] غشاهای تبادل آنیون متخلخل نامتقارن به منظور بازیابی اسید در دیالیز نفوذی به وسیله عامل‌دار کردن یک مرحله‌ای غشای ترافیلتراسیون پلی سولفون کلرومتیل با واکنش تترامتیل پروپان دیامین ساختند. زو و همکاران [۱۲] دیالیز نفوذی و الکترودیالیز (با فواید مصرف انرژی پایین و ظرفیت بالا) برای خالص‌سازی باقیمانده‌های دورریز سدیم استات به کار بردند. ابتدا دیالیز نفوذی و سپس، محلول خالص شده به الکترودیالیزهای با غشاهای دوقطبی منتقل شدند تا اتانول و سود تولید شوند. چونگ و همکاران [۱۳] غشاهای تعویض کاتیون به وسیله واکنش پلی اتیلن کلروسولفون و متاکرلیک اسید به عنوان مونومر عامل دار ساختند. یک ساختار شبکه‌ای نفوذی به وسیله پلیمریزه کردن رادیکال آزاد و واکنش عرضی به وجود آمد. غشای ساخته شده برای فرآیند دیالیز نفوذی به کار برده شد تا سود را از سیستم NaOH/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> بازیابی کند. زو و همکاران [۱۴] دیالیز نفوذی برای بازیابی نمک‌هایی مانند سدیم کلرید و سدیم استات (با وجود آنکه این نمک‌ها نفوذپذیری پایینی نسبت به محلول اسید یا باز دارند) با استفاده از غشاهایی برپایه کمپلکس‌های پلی الکترولیت و پلی وینیل الکل دارای گروه‌های عاملی  $-COH$ ،  $-SiOH$ ،  $-N^+(CH_3)_3$  و  $-SO_3Na$  به کار بردند.

جداسازی فلزات سنگین به روش‌های گوناگون یکی از موضوعات مورد توجه محققان بوده است [۱۵-۱۹]. این مقاله به بررسی حذف یون سرب از محلول حاوی سرب با غشا تعویض کاتیون ساخته شده از پلی اترسولفون سولفون در فرآیند غشایی دیالیز نفوذی پرداخته است. تاثیر پارامترهای مختلف از جمله میزان پلیمر در محلول ساخت غشا، غلظت یون سرب در محلول خوراک، زمان عبور یون سرب و اثر وجود یک یون دیگر در جداسازی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- بخش تجربی و طراحی آزمایش

## ۲-۱- مجموعه آزمایشگاهی

یک مجموعه آزمایشگاهی از جنس پلکسی گلس ساخته شده و شامل دو بخش است. در یک بخش خوراک و در بخش دیگر دریافت کننده قرار می‌گیرد که توسط غشا از یکدیگر جدا می‌شوند. حجم هر بخش به طور مساوی ۱۲۰ mL بوده که بخش مربوط به غشا، دایره‌ای با قطر ۲/۵ cm می‌باشد. برای جلوگیری از نشتی احتمالی مایع از بخش‌های اتصالی از واشر استفاده شده است. دو بخش مکعبی شکل با استفاده از چهار عدد پیچ و مهره به یکدیگر متصل شده و برای جلوگیری از پلاریزاسیون غلظتی، از دو عدد مگنت در هر بخش، محلول‌ها با استفاده از استیرر همزده می‌شوند. شکل ۱ شمایی از مجموعه آزمایشگاهی مورد استفاده را نشان می‌دهد



شکل ۱- طرح‌واره مجموعه آزمایشگاهی ساخته شده

## ۲-۲- مواد و تجهیزات

پلی اتر سولفون (PES) از نوع Ultrason E6020 با جرم مولکولی  $580000 \text{ g/mol}$  با دانسیته  $1.1-1.4 \text{ g/cm}^3$  و دمای تجزیه بیشتر از  $400^\circ \text{C}$  از شرکت BASF آلمان، اسید سولفوریک ۹۵-۹۸ درصد وزنی و دی متیل استامید با جرم مولکولی  $1160 \text{ g/mol}$  و دانسیته  $1.12/1.17 \text{ kg/m}^3$  از شرکت Merck آلمان، هیدروکلریک اسید با جرم مولکولی  $36/46 \text{ mol/g}$  و با دانسیته  $1.160 \text{ kg/m}^3$ ، نیترات سرب (II) با جرم مولکولی  $331/21 \text{ g/mol}$  و با خلوص ۹۹٪، نیترات سدیم با جرم مولکولی  $84/99 \text{ g/mol}$  و با خلوص ۹۹٪، سدیم کلرید با جرم مولکولی  $58/44 \text{ g/mol}$  و خلوص ۹۷٪ از شرکت قطران شیمی ایران، نانو ذره خاک رس Cloisite 15A با غلظت اصلاح شده  $125 \text{ meq/100 g}$  و رطوبت کمتر از ۲٪ و آب بدون یون با رسانایی الکتریکی اولیه  $0.2 \mu\text{S/cm}$  بعد از خرید در این پژوهش استفاده شده‌اند.

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش عبارت از pH متر مدل Metrohm 827 pH Lab (ساخت سوییس)، هدایت سنج JENWAY 4510 (ساخت انگلیس)، فیلم‌کش فلزی با محدوده ضخامت صفر تا ۳۵۰ میکرون، ضخامت سنج دیجیتالی

میتوتویو ۱ مدل MDC-25SB با دقت  $\mu 1 \pm m$  (ساخت ژاپن)، جذب اتمی مدل SHIMADZU AA-680 (ساخت ژاپن) و دستگاه FTIR مدل Bruker-ALPHA (ساخت آلمان) با تغییر طول موج در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  بودند.

### ۲-۳- طراحی آزمایش‌ها

در این تحقیق پارامترهای غلظت پلیمر (درصد) در محلول ساخت غشا، غلظت محلول خوراک حاوی یون سرب و زمان تعویض یون (عبور یون سرب از غشا) در بررسی فرآیند در نظر گرفته شدند. طراحی آزمایش در این کار با استفاده از برنامه Minitab 17 و روش تاگوچی صورت گرفته است. سطوح در نظر گرفته شده برای پارامترها در ادامه بیان می‌گردد. غلظت پلیمر در محلول ساخت غشا با سه سطح ۱۲، ۱۴ و ۱۸٪ وزنی، غلظت محلول خوراک حاوی یون سرب با سه سطح ۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ ppm، زمان با سه سطح ۲ و ۴ و ۸ ساعت انجام شده است. جدول ۱ طراحی آزمایش به روش تاگوچی را برای پارامترها و سطوح گفته شده نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود، لازم است ۹ آزمایش متوالی انجام شود.

جدول ۱. طراحی انجام شده برای انجام آزمایش‌ها

شماره آزمایش	درصد پلیمر در غشا (وزنی)	غلظت سرب در خوراک (ppm)	زمان (h)
۱	۱۲٪	۱۰۰	۲
۲	٪۱۲	۱۰۰۰	۴
۳	٪۱۲	۵۰۰۰	۸
۴	٪۱۴	۱۰۰	۴
۵	٪۱۴	۱۰۰۰	۸
۶	٪۱۴	۵۰۰۰	۲
۷	٪۱۸	۱۰۰	۸
۸	٪۱۸	۱۰۰۰	۲
۹	٪۱۸	۵۰۰۰	۴

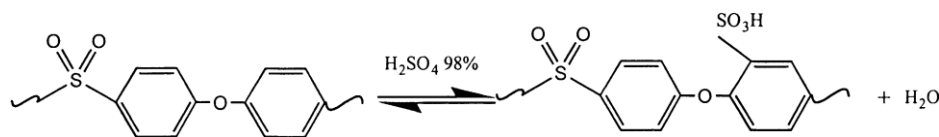
### ۲-۴- ساخت غشا تعویض کاتیونی

#### ۲-۴-۱- سولفوناسیون پلیمر

در این تحقیق، غشا تعویض کاتیون با روش تغییر فاز ساخته می‌شود. با توجه به اینکه پلی اترسولفون یک پلیمر آبگریز و فاقد کارکرد به عنوان غشا تعویض کاتیون است، لذا بایستی آن را اصلاح نمود. به همین منظور پلیمر را با استفاده از سولفوریک اسید، سولفونه می‌گردد. در طی سولفوناسیون، گروه سولفونه با بار الکتریکی منفی به پلیمر افزوده می‌شود. برای این کار، ابتدا پلی اترسولفون در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه در آن قرار داده تا کاملاً خشک گردد. سپس، وزن معینی از آن (۲ g) در یک ظرف شیشه‌ای ریخته و ۴۰ mL اسید سولفوریک به آن اضافه می‌شود. این نسبت طبق مراجع منجر به سولفونه کردن

<sup>1</sup>- Mitutoyo

پلی اترسولفون با درجه سولفوناسیون ۷۰٪ می‌گردد [۲۰]. مخلوط با سرعت ۴۰۰ rpm به مدت ۴ ساعت همزده تا واکنش سولفوناسیون انجام گیرد. پس از اتمام واکنش، محلول حاصل از فرآیند سولفوناسیون به آرامی به ظرف حاوی آب سرد بدون یون اضافه می‌شود. با این کار پلی اترسولفون سولفونه به شکل گرانول و یا رشته‌هایی ظاهر می‌شود. برای جداسازی این گرانول‌ها و حذف آب، از یک صافی با مش مناسب عبور داده می‌شود. پلیمر سولفونه را چند بار با آب بدون یون شستشو داده تا زمانی که pH آب حاصل از شستشو در حدود ۴ تا ۵ برسد. بعد از شستشو، پلیمر را روی کاغذ صافی ریخته و اجازه داده می‌شود تا در آن در دمای ۶۰°C خشک شود. این خشک شدن تا زمانی که وزن پلیمر ثابت شده ادامه می‌یابد. پس از خشک شدن تا زمان استفاده، پلیمر در ظرف مناسب به دور از رطوبت نگهداری می‌شود. شکل ۲ واکنش پلی اترسولفون با سولفوریک اسید و تشکیل پلی اترسولفون سولفونه را نشان می‌دهد. فرآیند سولفوناسیون پلی اتر سولفون سه مرتبه انجام گرفت که میانگین بازیابی پلیمر اصلاح شده حدود ۹۷/۶٪ درصد پلیمر اولیه بوده است و علت آن حل شدن مقداری از پلیمر در آب سرد است. دلیل این انحلال بالا بودن شدت سولفوناسیون و همچنین هیدرولیز شدن زنجیره‌های پلیمر می‌باشد [۲۱].



شکل ۲- واکنش پلی اترسولفون با سولفوریک اسید و تشکیل پلی اترسولفون سولفونه

#### ۲-۴-۲- ساخت غشا ساده و کامپوزیت

در این تحقیق، غشا به روش تغییر فاز ساخته می‌شود. در این روش، ابتدا مطابق جدول ۱ و درصدهای ۱۲، ۱۴ و ۱۸ درصد از پلیمر و بقیه حلال دی‌متیل استامید، محلول پلیمری ساخته می‌شود. این محلول با سرعت ۴۰۰ rpm به مدت ۲۴ h در دمای محیط همزده می‌شود. پس از آن، این محلول توسط فیلم کش با ضخامت ۱۵۰ میکرومتر روی شیشه، ریخته‌گری<sup>۲</sup> شده و سپس، در حمام آب سرد بدون یون غوطه ور می‌شود. بایستی توجه داشت که کل سطح شیشه به‌طور همزمان وارد آب شود تا از غشا از نظر چروک یا جمع شدن معیوب نگردد. غشا حاصل از سطح شیشه جدا شده و روی سطح آب شناور می‌گردد. پس از آن، غشا در ظرف دیگری که حاوی آب بدون یون است، برای جابجایی کامل حلال و غیرحلال (آب) و تغییر فاز به مدت ۲۴h نگهداری می‌شود. پس از آن، غشا را از آب خارج کرده و به منظور خشک شدن، به مدت ۲۴h در کاغذ صافی در دمای اتاق، نگهداری می‌گردد. بعد از این مرحله، ساخت غشا کامل می‌گردد. غشای کامپوزیتی نیز مانند روش گفته شده ساخته می‌شود با این تفاوت که نانوذرات خاک رس (کلوسیت) به میزان ۱ و ۲٪ وزنی در هنگام ساخت محلول پلیمری به آن اضافه شده، پس از

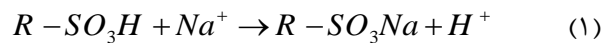
<sup>2</sup> casting

آن، محلول به مدت ۲۴ h در دمای اتاق همزده می شود. نشان داده شده [۲۲] که نانوذره کلوسیت موجب افزایش خصوصیات مکانیکی و حرارتی به پلیمرها می گردد.

### ۲-۵- آنالیزهای فیزیکی

#### ۲-۵-۱- ظرفیت تبادل یون (IEC<sup>۳</sup>)

در این تحقیق، ظرفیت تبادل یون غشا به روش تیتراسیون اندازه گیری می شود؛ به این ترتیب که در ابتدا قطعاتی از غشا به مدت ۱۲ ساعت در آن دمای ۶۰ °C خشک کرده و سپس، وزن شده (W<sub>dry</sub>)، در ادامه به مدت ۲۴ h در محلول ۱ مولار HCl غوطه ور می گردد. بعد از آن، غشا را از محلول خارج کرده و با آب بدون یون چندبار شستشو داده می شود. سپس، قطعات غشا در ۵۰ mL محلول ۰/۵ مولار NaCl به مدت ۲۴ h ساعت غوطه ور می گردد. در این حالت واکنش (۱) روی می دهد:



محلول حاصل که شامل یون های آزاد شده H<sup>+</sup> است با محلول ۰/۰۱ مولار NaOH در حضور معرف فتالین تیترا می گردد [۲۳]. مطابق رابطه (۲) می توان IEC را بدست آورد:

$$IEC = \frac{a \times b}{W_{dry}} \quad (2)$$

که در آن،  $a$  غلظت محلول NaOH (mmol dm<sup>-3</sup>) و  $b$  حجم محلول NaOH مصرفی (بر حسب dm<sup>-3</sup>) است.

#### ۲-۵-۲- محتوای آب؛

محتوای آب نشان دهنده توانایی غشا در جذب آب در درون خود است. برای بررسی محتوای آب غشاهای ساخته شده، ابتدا، قطعاتی از غشای مورد نظر را به مدت ۲۴ h در آب بدون یون غوطه ور کرده، سپس آب های سطحی آن ها توسط کاغذ صافی حذف شده، توزین شده و به عنوان وزن مرطوب در نظر گرفته می شود. در ادامه، غشا در آن دمای ۶۰ °C تا زمانی که وزن آن به یک مقدار ثابتی برسد، خشک و توزین شده و به عنوان وزن خشک در نظر گرفته می شود. مطابق رابطه (۳) می توان محتوای آب مربوط به غشا را محاسبه کرد [۲۱]:

$$\varphi = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

که در آن  $W_{dry}$  و  $W_{wet}$  به ترتیب وزن مرطوب و خشک غشا (kg) می باشند.

<sup>3</sup> Ion Exchange Capacity

<sup>4</sup> water content

۳-۵-۲- تخلخل<sup>۵</sup>

تخلخل غشا که نشان دهنده درصد حجم فضای خالی نسبت به حجم کل غشاست مطابق رابطه (۴) به دست می‌آید [۲۴]:

$$\varepsilon = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{\rho_w \times V_m} \times 100 \quad (4)$$

که در آن  $\rho_w$  دانسیته آب ( $\text{kg/m}^3$ ) و  $V_m$  حجم قطعه بریده شده از غشاست که با ضرب کردن ضخامت متوسط غشا در سطح غشای بریده شده به دست می‌آید. در این رابطه وزن خشک و مرطوب مطابق مطالب گفته شده درباره محتوای آب به دست می‌آید. شعاع متوسط حفرات غشا ( $r_m$ ) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta\delta Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (5)$$

که در این رابطه،  $\eta$ ،  $Q$ ،  $A$  و  $\Delta P$  به ترتیب، ویسکوزیته آب ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )، شار حجمی ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) آب عبوری از غشا، سطح ( $\text{m}^2$ ) غشای به کار برده و افت فشار ( $\text{Pa}$ ) عبوری از عرض غشا می‌باشد.

## ۴-۵-۲- شار عبوری یون

شار عبوری یک یون ( $J_i$ ) برحسب  $\text{mol} / \text{m}^2\text{s}$  با استفاده از رابطه (۵) به دست می‌آید:

$$J_i = \frac{(C_2 - C_1)V}{(t_2 - t_1)A} \quad (6)$$

که در آن  $C_1$  و  $C_2$  غلظت اولیه و نهایی یون است که از دستگاه جذب اتمی به دست آمده است.  $t_1$  و  $t_2$  زمان‌های اولیه و نهایی مربوط به اندازه‌گیری غلظت‌ها ( $\text{min}$ ) و  $A$  و  $V$  به ترتیب سطح فعال ( $\text{m}^2$ ) و حجم سل ( $\text{m}^3$ ) می‌باشد.

## ۵-۵-۲- عدد انتقال

عدد انتقال نشان دهنده میزان جابجایی یک یون در محلول الکترولیت بوده و با استفاده از رابطه (۶) به دست می‌آید که در آن  $t_i$ ، عدد انتقال یون،  $Z_i$  بار یون و  $J_i$  شار یون ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ) می‌باشد:

$$t_i = \frac{Z_i J_i}{\sum_i Z_i J_i} \quad (7)$$

<sup>5</sup> porosity

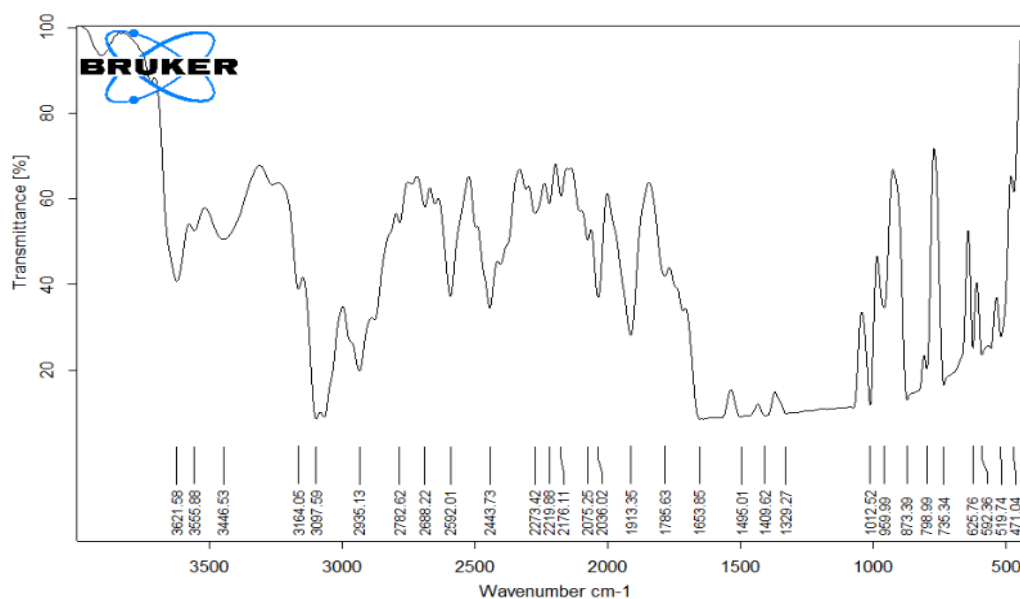
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سولفوناسیون پلیمر

شکل ۳ نتایج سولفوناسیون پلیمر پلی اترسولفون و مقایسه دو طیف FTIR پلیمر قبل (الف) و بعد از سولفوناسیون (ب) نشان می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد در جذب پلی اتر سولفون سولفونه شده (شکل ب)، پیک در باند  $1028 \text{ cm}^{-1}$  از ویژگی کشش و لرزش گروه  $\text{SO}_3\text{H}$  آروماتیک متقارن است و مشخص می‌گردد که گروه  $\text{SO}_3\text{H}$  به پلیمر پلی اترسولفون اضافه شده است.

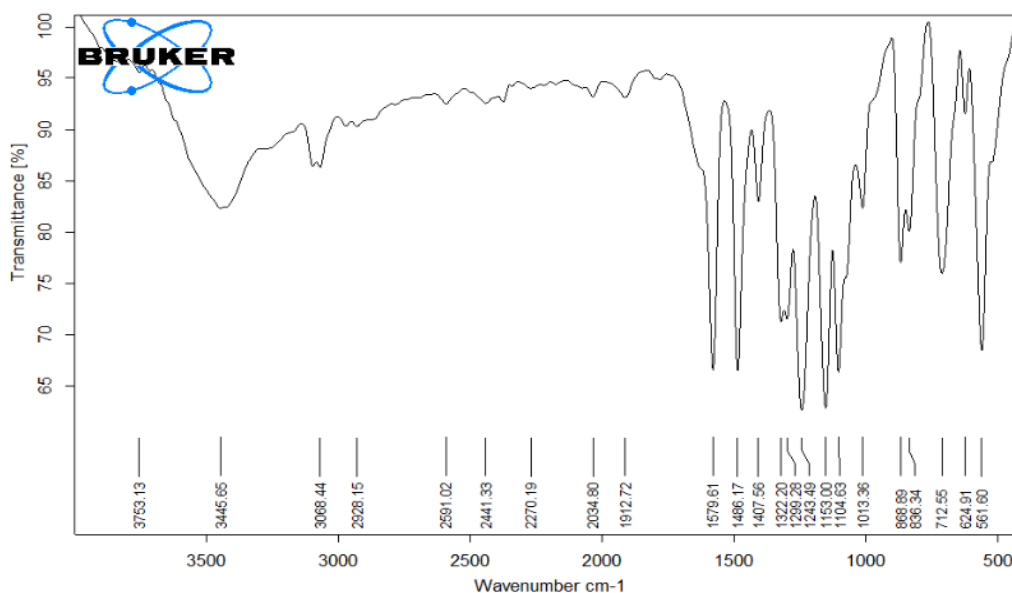
#### ۳-۲- خصوصیات فیزیکی غشاها

ویژگی‌های فیزیکی غشاهای ساخته شده در جدول ۲ آمده است. ضخامت غشا به این صورت اندازه‌گیری شده که بعد از خشک شدن غشا در آن، به وسیله ضخامت سنج دیجیتالی از چند ناحیه غشا، ضخامت اندازه‌گیری شده و متوسط آن‌ها گزارش شده‌اند. غشاها براساس غلظت پلیمر کدبندی شده‌اند به طوری که غشاهای P-۱۲، P-۱۴ و P-۱۸ غشاهایی با میزان ۱۲، ۱۴ و ۱۸٪ از پلی اترسولفون تشکیل شده‌اند. همان گونه که در این جدول مشاهده می‌شود، با افزایش درصد پلیمر در غشا، به دلیل افزایش تراکم در غشا، ضخامت غشا افزایش و تخلخل و ضخامت متوسط حفرات کاهش یافته است. محتوای آب در غشا با افزایش غلظت پلیمر کاهش می‌یابد. می‌توان گفت که با افزایش غلظت پلیمر در غشا، نقاط قابل هیدراته شدن موجود در غشا کاهش یافته و بنابراین، محتوای آب و آبدوستی کاهش می‌یابد. ظرفیت تبادل یون با افزایش درصد و غلظت پلیمر در غشا، به دلیل تراکم و کاهش دسترسی به گروه‌های  $\text{SO}_3\text{H}$ ، کاهش می‌یابد.



(الف)





(ب)

شکل ۳- آنالیز FTIR از پلیمر پلی اترسولفون الف- قبل از سولفونه شدن ب- بعد از سولفونه شدن

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی غشاهای ساده برحسب غلظت‌های متفاوت از پلیمر

IEC (meq/g)	$r_m$ (nm)	$\epsilon$ (%)	ضخامت ( $\mu\text{m}$ )	$\phi$ (%)	غشا
۲/۶۹	۶/۵	۴۳	۹۰	۳۰۴	P-۱۲
۱/۴۶	۵/۸	۳۶	۱۲۹	۲۵۴	P-۱۴
۱/۵۰	۴/۵	۳۵	۱۰۳	۱۵۵	P-۱۸

### ۳-۳- شار عبوری یون سرب

نتایج شار عبور یون سرب براساس رابطه ۶ و غلظت‌های بخش دریافت کننده (به دست آمده از دستگاه جذب اتمی)، در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. شماره و ترتیب آزمایش براساس جدول ۲ می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که غشای دارای ۱۲٪ وزنی از پلیمر دارای بیشترین شار عبوری کاتیون سرب است. دلایل این مسأله به مجموعه عوامل موجود در غشای P-۱۲ شامل ضخامت کمتر، آب دوستی بیشتر، ظرفیت تعویض یون بیشتر و همچنین، اندازه متوسط حفرات و تخلخل بالاتر برمی‌گردد. مجموعه این عوامل عبور کاتیون سرب را از میان این غشا برحسب غلظت یون سرب در خوراک و زمان عبوردهی نسبت به غشاهای دیگر بهبود داده است.

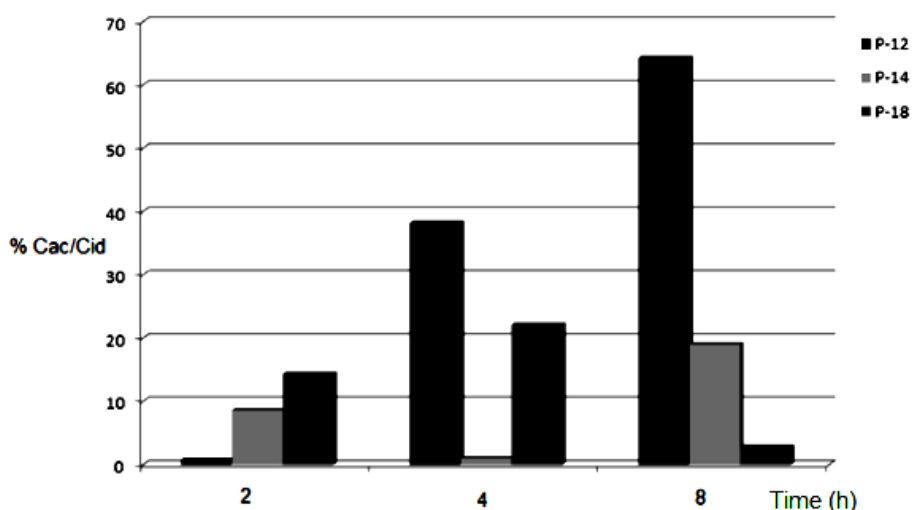
جدول ۳. میزان عبور یون سرب از غشا و محاسبه شار عبوری

آزمایش	غلظت سرب در دریافت کننده (ppm)	$10^8$ * شار یون سرب عبوری (mol/ m <sup>2</sup> .s)
۱	۰/۳۸	۶/۲۴
۲	۱۹۰/۸۸	۱۵۵۸/۵۰
۳	۱۶۰۵/۹۲	۶۵۵۶/۰۸
۴	۰/۵۰	۴/۰۸
۵	۹۵/۱۲	۳۸۸/۳۲
۶	۲۱۴/۹۲	۳۵۰۹/۶۴
۷	۱/۴۱	۵/۷۴
۸	۷۱/۵۲	۱۱۶۷/۹۲
۹	۵۵۲/۵۰	۴۵۱۱/۱۶

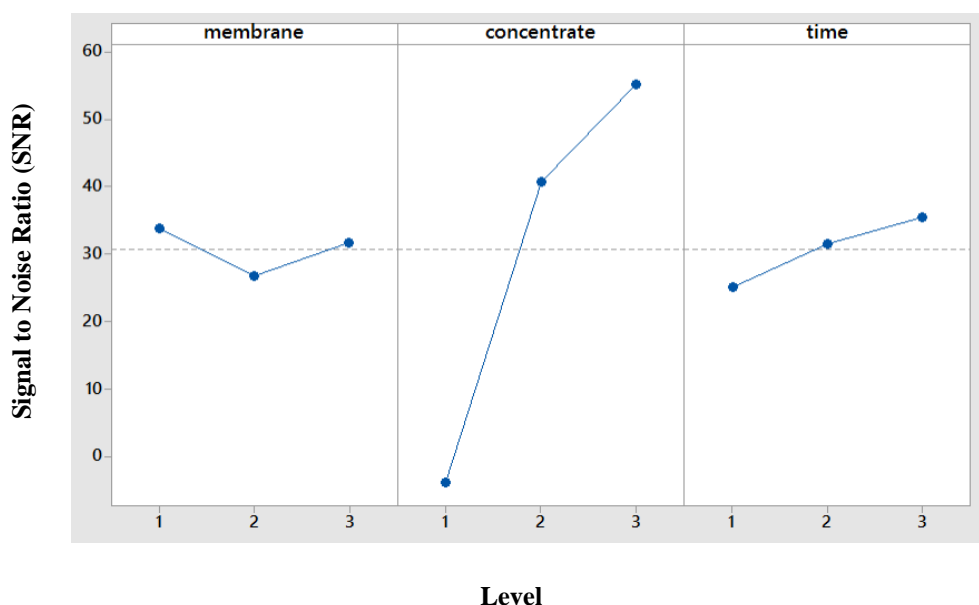
با توجه به اینکه در فرآیند دیالیز نفوذی نیرو محرکه انتقال، گرادیان یا اختلاف غلظت است، بنابراین، زمانی این گرادیان از بین می رود که غلظت در هر دو بخش غشا برابر شود. برابر شدن غلظت‌ها در دو سمت غشا در دیالیز نفوذی حالت ایده آل برای جداسازی محسوب می شود و معنای آن این است که فاکتور جداسازی در فرآیند دیالیز نفوذی به صورت صددرصدی است. شکل ۴ نسبت غلظت عبوری از غشا در حالت واقعی به غلظت عبوری ایده آل برحسب زمان‌های عبوردهی متفاوت برای غشاهای ساخته شده مقایسه کرده است. اگر متوسط هر سه زمان در نظر گرفته شود، فاکتور جداسازی در غشا P-۱۲ از دو غشای دیگر بیشتر است. به عبارت دیگر می توان گفت که غشا با میزان ۱۲٪ از پلیمر، به غشا ایده آل نزدیک تر است.

#### ۴-۳- تاثیر پارامترهای مختلف بر شار عبوری یون سرب در غشای ساده

بررسی تاثیر پارامترهای مختلف شامل درصد پلیمر در غشا، غلظت محلول خوراک و زمان در سه سطح مختلف، برای عبور کاتیون‌ها به کمک نرم افزار Minitab 17 انجام شده است. آنالیز نسبت سیگنال به نویز (SNR) بر حسب سه سطح از درصد پلیمر در غشا، غلظت خوراک و زمان در شکل ۵ نشان داده شده است. سطوح غلظت پلیمر در غشا، ۱۲، ۱۴ و ۱۸٪، سطوح غلظت خوراک ۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ ppm و سطوح زمان ۲، ۴ و ۸ h به کار گرفته شده‌اند. هرچه SNR بزرگتر باشد، از نظر عملکردی بهتر است. نتایج نشان می دهند که غلظت خوراک بیشترین تاثیر را در این آزمایش دارد؛ به طوری که در غلظت خوراک در سطح ۱، مقدار SNR برابر ۳/۸- و در سطح ۳، برابر ۵۵/۲+ بوده است. با توجه به SNR برای زمان، تاثیر این متغیر در این آزمایش ناچیز بوده است. میزان درصد پلیمر استفاده شده در ساخت غشا بعد از غلظت خوراک، اهمیت بیشتری در عبوردهی کاتیون سرب دارد.



شکل ۴- درصد ایده آلی غلظت یون سرب نسبت به زمان در غشاهای مختلف



شکل ۵- آنالیز نسبت سیگنال به نویز (SNR) برای سطوح مختلف در طراحی آزمایش انجام شده با روش تاگوچی برای غشاهای ساده

### ۵-۳- نتایج مربوط به غشا کامپوزیت

نتایج مرحله قبل نشان داد که غشای ساخته شده با میزان ۱۲٪ وزنی از پلی اترسولفون سولفون شده، بهترین نوع غشا برای عبور کاتیون سرب در دلایل نفوذی است. به همین دلیل، این غلظت از پلیمر برای ساخت غشای کامپوزیت با به کارگیری نانوذرات خاک رس با دو درصد وزنی ۱ و ۲٪ به محلول ریخته گری در نظر گرفته شد. ویژگی‌های فیزیکی و شار عبوری یون سرب برای این غشاهای کامپوزیتی مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی در جدول ۴ و شار یون سرب عبوری در جدول ۵ آورده شده‌اند.

جدول ۴. ویژگی های فیزیکی غشاهای کامپوزیتی ساخته شده از نانوذرات خاک رس و پلی اترسولفون سولفون ۱۲٪

غشا	$\varepsilon$ (%)	$r_m$ (nm)	IEC (meq/g)	$\phi$ (%)	ضخامت ( $\mu\text{m}$ )
P-۱۲	۴۳	۶/۵	۲/۶۹	۳۰۴	۹۰
P- ۱۲(۱٪ clay )	۲۸	۳/۸	۱/۴۹	۱۹۵	۱۰۸
P- ۱۲(۲٪ clay )	۲۵	۳/۲	۰/۵۰	۱۵۶	۱۲۶

جدول ۵. محاسبه شار یون سرب عبور کرده از غشاهای حاوی نانوذرات خاک رس

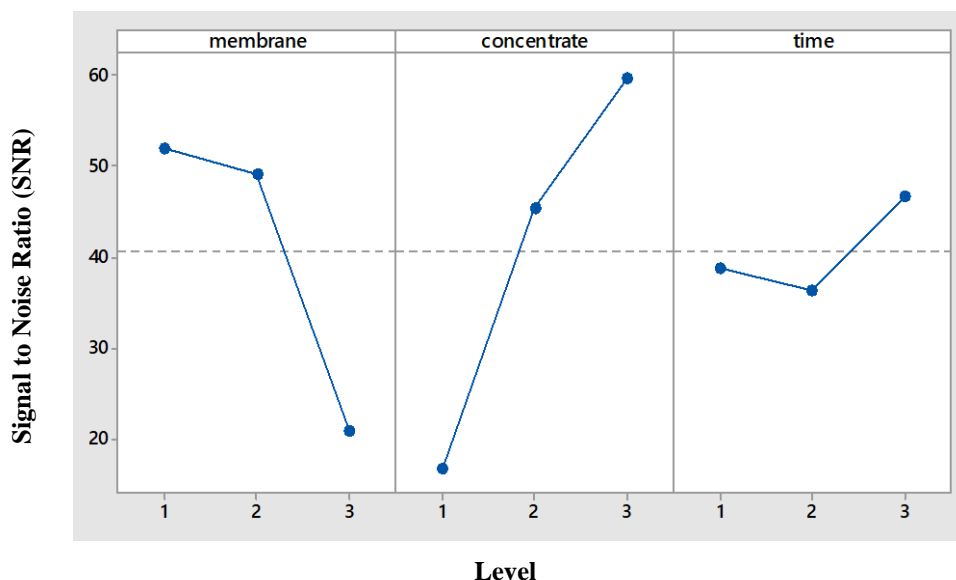
غشا	غلظت سرب در خوراک (ppm)	زمان (h)	غلظت سرب در دریافت کننده (ppm)	$10^8$ * شار یون سرب عبوری ( $\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$ )
P-۱۲	۱۰۰	۲	۰/۳۸	۶/۲۴
P-۱۲	۱۰۰۰	۴	۱۹۰/۸۸	۱۵۵۸/۵۰
P-۱۲	۵۰۰۰	۸	۱۶۰۵/۹۲	۶۵۵۶/۰۸
P- ۱۲(۱٪ clay )	۱۰۰	۴	۱/۲۱	۹/۸۵
P- ۱۲(۱٪ clay )	۱۰۰۰	۸	۷۶/۳۹	۳۱۱/۸۶
P- ۱۲(۱٪ clay )	۵۰۰۰	۲	۴۶۵/۰۰	۷۵۹۳/۴۵
P- ۱۲(۲٪ clay )	۱۰۰	۸	۱/۲۶	۵/۱۴
P- ۱۲(۲٪ clay )	۱۰۰۰	۲	۰/۸۴	۱۳/۷۱
P- ۱۲(۲٪ clay )	۵۰۰۰	۴	۲/۳۲	۱۸/۹۸

با توجه به جدول ۴ مشاهده می شود افزودن نانوذرات خاک رس به محلول ریخته گری پلیمر، موجب متراکم تر شدن غشا شده و باعث افزایش ضخامت و کاهش تخلخل و کاهش متوسط اندازه حفرات غشای کامپوزیتی نسبت به غشای ساده شده است. همچنین، غشاهای کامپوزیت حاوی خاک رس دارای محتوای آب کمتری نسبت به غشا ساده هستند. مطابق این جدول، می توان دریافت که با افزایش میزان نانوذرات خاک رس در غشای کامپوزیتی، توانایی غشا برای تعویض یون کاهش می یابد. دلیل افزودن نانوذرات خاک رس همانطور که در بخش ۲-۴-۴ گفته شد مطابق مقالات چاپ شده، افزایش مقاومت مکانیکی و گرمایی پلیمر و غشای حاصله است (که موضوع این مقاله نبوده و اندازه گیری نشده اند).

در جدول ۵، غلظت سرب در دریافت کننده و محاسبه شار یون سرب عبوری از غشای کامپوزیت حاوی نانو ذرات خاک رس (۱ و ۲٪) آورده شده است. برای غشای (P-۱۲(۱٪ clay تغییرات شار یون سرب عبوری نسبت به غشای P-۱۲ منظم نیست و در بعضی موارد، افزایش ۱٪ نانوذره، باعث افزایش شار و در مواردی باعث کاهش شار شده است. در غشای (P- ۱۲(۲٪ clay تغییرات شار یون سرب عبوری منظم بوده و همانطور که مشاهده می شود شار به میزان زیادی کاهش یافته است. دلیل این امر به تغییر خواص فیزیکی غشا شامل کاهش تخلخل و متوسط اندازه حفرات، کاهش ظرفیت تبادل یون و افزایش ضخامت با افزایش بیشتر نانوذره به غشا دانست.

شکل ۶ آنالیز نسبت سیگنال به نویز را برای عبور یون سرب از غشای کامپوزیتی (با غلظت های ۰، ۱ و ۲٪ نانوذره) برحسب سه پارامتر نوع غشا، غلظت خوراک و زمان عبوردهی در سه سطح نشان می دهد. بیشترین SNR با میزان ۵۹/۸ مربوط به پارامتر

غلظت خوراک با اندازه ۵۰۰ ppm است. بیشترین مقدار SNR با میزان ۵۲/۰۳ برای نوع غشا، مربوط به غشا ساده (بدون نانو ذره) است. برای پارامتر زمان، بیشترین SNR با میزان ۴۶/۸۱ مربوط به زمان ۸ ساعت عبوردهی بوده است. بنابراین، با در نظر گرفتن سه نوع پارامتر با یکدیگر، بیشترین تاثیر مربوط به غلظت خوراک بوده است.



شکل ۶- آنالیز نسبت سیگنال به نویز (SNR) برای سطوح مختلف در طراحی آزمایش انجام شده با روش تاگوچی در غشاهای کامپوزیتی

### ۳-۶- بررسی حضور کاتیون مزاحم (سدیم) در محلول خوراک

در این تحقیق، حضور یک کاتیون مزاحم (سدیم) در خوراک عبوری از غشا P-۱۲ در یک زمان ثابت عبوردهی (۴ h)، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با اضافه کردن کاتیون سدیم به محلول خوراک مقدار شار عبوری کاتیون سرب کاهش پیدا کرد. با افزایش غلظت یون سدیم میزان کاهش شار یون سرب عبوری نیز بیشتر شده است. دلیل آن می‌تواند کوچکتر بودن اندازه کاتیون سدیم نسبت به کاتیون سرب باشد. بر اساس این تفسیر، یون سدیم به دلیل کوچکتر بودن، از ظرفیت تبادل یون غشا P-۱۲ برای گذر از غشا بیشتر استفاده کرده و به کاتیون سرب برای تماس به سطح غشا اجازه نزدیک شدن کمتری را می‌دهد. همچنین، وجود کاتیون مزاحم در محلول خوراک باعث ایجاد یک نوع دافعه الکترواستاتیکی شده و باعث رانده شدن آن‌ها از سطح غشا می‌شود. این نتایج در جدول ۶ نشان داده شده است.

جدول ۶ تاثیر حضور کاتیون سدیم در محلول خوراک (محاسبه غلظت بعد از ۴ ساعت)

غلظت محلول خوراک (ppm)	غلظت کاتیون سرب (ppm)	غلظت کاتیون سدیم (ppm)	شار کاتیون سرب (mmol/m <sup>2</sup> .s)	شار کاتیون سدیم (mmol/m <sup>2</sup> .s)	نسبت شار سدیم به سرب
۱۰۰۰ Pb <sup>۲+</sup>	۱۹۰/۰	-	۱۵۵۸/۵*۱۰ <sup>-۵</sup>	-	-
۱۰۰۰ Pb <sup>۲+</sup> + ۵۰۰ Na <sup>+</sup>	۳۶/۶	۴/۹	۲۹۸/۸*۱۰ <sup>-۵</sup>	۳۶۴/۹*۱۰ <sup>-۵</sup>	۱/۲۲
۱۰۰۰ Pb <sup>۲+</sup> + ۱۰۰۰ Na <sup>+</sup>	۳۲/۴	۱۳/۵	۲۶۴/۳*۱۰ <sup>-۵</sup>	۹۹۴/۰*۱۰ <sup>-۵</sup>	۳/۷۶

راه دیگر برای بررسی رفتار یون‌ها محاسبه عدد انتقال آن‌ها با استفاده از رابطه (۶) است. این نتایج در جدول ۷ آمده است. براساس نتایج این جدول می‌توان گفت با افزایش غلظت یک یون مزاحم (یون سدیم)، عدد انتقال یون سرب کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند ثابت بودن IEC غشا نسبت به اضافه کردن یک یون دیگر در سمت خوراک و کوچک تر بودن شعاع یونی سدیم نسبت به سرب بوده است. هنگامی که غلظت یون سدیم بیشتر بیشتر در نظر گرفته شود، این امر بیشتر مشهود است.

جدول ۷. عدد انتقال یون سرب و سدیم

غلظت خوراک (ppm)	عدد انتقال یون سرب	عدد انتقال یون سدیم
$1000 \text{ Pb}^{2+} + 500 \text{ Na}^+$	۰/۶۲	۰/۳۸
$1000 \text{ Pb}^{2+} + 1000 \text{ Na}^+$	۰/۳۵	۰/۶۵

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی حذف یون سرب با استفاده از فرآیند جداسازی غشایی به روش دیالیز نفوذی (با استفاده از غشاهای تعویض یون) پرداخته شد. یون سرب می‌تواند در پساب‌های صنایع فلزی و آبکاری تولید شود. از غشا تعویض کاتیون ساخته شده به روش تغییر فاز در دیالیز نفوذی استفاده شد. از پلی اترسولفون به عنوان پلیمر استفاده گردید و برای ایجاد عامل منفی به آن، گروه سولفون طی واکنش سولفوناسیون با سولفوریک اسید به آن اضافه شد. یک مجموعه آزمایشگاهی شامل دو بخش خوراک و دریافت کننده و غشا بین آن‌ها آماده شد. سه پارامتر غلظت محلول خوراک، زمان عبوردهی و درصد پلیمر به کاررفته در ساخت غشا در عملکرد غشا برای جداسازی یون سرب مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب پارامترها و انجام آزمایش توسط نرم‌افزار Minitab و با روش تاگوچی طراحی شد. سطوح پارامترهای در نظر گرفته شده شامل محلول خوراک محتوی نیترات سرب در سه غلظت ۱۰۰، ۱۰۰۰ و ۵۰۰۰ ppm و غلظت پلیمر در محلول به کار رفته در ساخت غشا با ۱۲، ۱۴ و ۱۸٪ وزنی و زمان عبوردهی ۲، ۴ و ۸ h در نظر گرفته شدند. نتایج نشان دادند بهترین غشا از نظر میزان شار یون سرب عبوری، غشا تعویض کاتیونی پلی اتر سولفون سولفونه به غلظت ۱۲٪ بوده است. در مرحله بعد، همین شرایط برای غشای کامپوزیتی با استفاده از نانوذره خاک رس (با درصدهای ۱ و ۲٪) و پلی اترسولفون سولفونه ۱۲٪ مورد آزمایش قرار گرفت. غشای کامپوزیتی حاوی ۱٪ نانوذره میزان شار بیشتری نسبت به ۲٪ داشت. در پایان، به منظور بررسی اثر یک یون خارجی در محلول خوراک روی شار انتقال یون سرب، غلظت‌های مختلفی از محلول نیترات سدیم به آن اضافه شد. نتیجه به دست آمده نشان داد که با افزودن کاتیون تک ظرفیتی سدیم به محلول خوراک، میزان شار عبوری یون سرب کاهش یافته و این کاهش با افزایش غلظت کاتیون سدیم در محلول خوراک بیشتر می‌گردد.

## ۵- مراجع

- [1] H. Strathmann, Ion-exchange *Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam (2004).
- [2] Y. Kobuchi, H. Motomura, Y. Noma, F. Hanada, *Journal of Membrane Science*, **27** (1986) 173.
- [3] H. Strathmann "Ion-exchange membrane processes in water treatment" in: I.C.Escobar, A.I. Schafer (Eds.), *Sustainable Water for the Future: Water Recycling Versus Desalination*, Elsevier, Amsterdam (2010).
- [4] A. Mirmohseni, A. Saeedi, *Iranian Polymer Journal*, **7**(1998) 1.
- [5] O. Altintasa, A.Torb, Y. Cengelolua, M. Ersoza, *Desalination*, **239** (2009) 276.
- [6] M. Kumar, M. A. Khan, Z. A . Alothman, M. R. Siddiqui, *Desalination*, **325** (2013) 95.
- [7] C. Klaysom, B. P. Ladewig, G.Q. Max Lu, L. Wang, *Journal of Membrane Science*, **368** (2011) 48.
- [8] X. Lin, E. Shamsaei, B. Kong, J.Z. Liu, Y. Hu, T. Xu, H. Wang, *Journal of Membrane Science*, **502** (2016) 76.
- [9] C. Wang, C. Wu, Y. Wu, J. Gu, T. Xu, *Journal of Hazardous Materials*, **261** (2013) 114.
- [10] N.U. Afsar, B. Erigene, M. Irfan, B. Wu, T. Xu, W. Ji, K. Emmanuel, L. Ge, T. Xu, *Separation and Purification Technology*, **193** (2018) 11.
- [11] X. Lin, S. Kim, D.M. Zhu, E. Shamsaei. T. Xu, X. Fang, H.Wang, *Journal of Membrane Science* **524** (2017) 557.
- [12] S. Xue, C. Wu, Y. Wu, C. Zhang, *Chemical Engineering Research and Design* **129** (2018) 237.
- [13] F.Chong, C. Wang, J. Miao, R. Xia, M. Cao, P. Chen, B. Yang, W. Zhou, J. Qian, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **78** (2017) 561.
- [14] C. Xu, S. Xue, P. Wang, C. Wu, Y. Wu, *Separation and Purification Technology* **172** (2017) 140.
- [15] B. Farshad, B. Mahdi, *J. of Applied Chemistry*, **37** (1394) 101, in Persian.
- [16] A. Najmoldin, D. Sanaz, *J. of Applied Chemistry*, **22** (1391) 21, in Persian.
- [17] A. Alireza, A. B. Somayeh, R. Maryam, *J. of Applied Chemistry*, **37** (1394) 111, in Persian.
- [18] Z. M. Hassan, L. Zahra, *J. of Applied Chemistry*, **23** (1391) 49, in Persian.
- [19] Kh. Aisan, Z. M. Hassan, R. Alimorad, *J. of Applied Chemistry*, **41** (1395) 49, in Persian.
- [20] J.F. Blanco, Q.T. Nguyen , P. Schaetzel, *Journal of Membrane Science*, **186** (2001) 267.
- [21] C. Klaysom, B. P. Ladewig, G.Q.M. Lu, L. Wang, *Journal of Membrane Science*, **368** (2011) 48.
- [22] H.Assaeidi, F.U.A. Shaikh, I.M.Low, *Journal of Asian Ceramic Societies* **4** (2016) 19.
- [23] M. Kumar, M. A. Khan, Z. A . Alothman, M. R. Siddiqui, *Desalination*, **325** (2013) 95.
- [24] C. Agarwal, A.K. Pandey, S. Chaudhury, V.T. Aher, A.K. Patra, P.U. Sastry, A. Goswami, *Journal of Membrane Science*, **446** (2013) 125.
- [25] V. Vatanpour V, S.S. Madaeni, L. Rajabi L, S. Zinadini, A.A. Derakhshan, *Journal of Membrane Science* **401– 402** (2012) 132.