

معرفی انواع غشاهای بسپاری تبادل یونی قابل استفاده در صنعت کلر - آلکالی

سامال بابانزاده^{۱*}، شهرام مهدی پور عطایی^۲

۱- استادیار شیمی معدنی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲- استاد شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۳۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۱

پیام‌نگار: S.babanzadeh@ippi.ac.ir

چکیده

صنعت کلر-آلکالی یکی از بزرگترین فناوری‌های الکتروشیمیایی در جهان به‌شمار می‌آید که تولیدات عمده آن عبارتند از کلر، سود، سدیم کربنات، پتاس و کلریدریک اسید. کلر و سود دو محصول مهم این گروه هستند و در شمار ده محصول شیمیایی جهان قرار دارند که در تولید انواعی از حدواسط‌ها به کار می‌روند. فرایند جیوه‌ای، دیافراگمی و غشایی فرایندهای رایج تولید کلر-آلکالی محسوب می‌شوند. از میان فرایندهای یاد شده فرایند کلر-آلکالی به روش غشایی، صرفه‌جویانه‌ترین و سازگارترین فرایند با محیط زیست برای تولید گاز کلر و سود سوزآور است. توسعه صنعت کلر-آلکالی بر پایه غشاهای تبادل یونی در سلول‌های الکترولیتی از اوایل دهه ۱۹۷۰، به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از جیوه و آزبست آغاز شد و از معضلات و دغدغه‌های مهم پیش روی صنایع، بخصوص صنعت پتروشیمی، حذف فرایند جیوه‌ای و دیافراگمی و بهره‌گیری از فناوری غشایی است. در فرایند غشایی، الکترولیت‌های بسپاری پرفلوئوردار عموماً به عنوان غشا به کار می‌روند. این غشاها به علت ساختار زنجیره پلی تترا فلورواتیلنی، مقاومت شیمیایی مطلوب، خواص مکانیکی خوب و هدایت یونی بالایی دارند. از سوی دیگر، استفاده تجاری از بسپارهای پرفلوئوردار به علت بهای گزاف و افت کارایی بسپار در دمای بالا و رطوبت پایین محدود می‌شود. از این رو، تلاش‌های گسترده‌ای برای جایگزین کردن ساختارهای بسپاری هیدروکربنی در حال انجام است. این بسپارها از ویژگی‌هایی چون قیمت پایین، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، رسانایی یونی بالا، امتزاج پذیری با بسپارهای دیگر و استحکام مکانیکی مناسب برخوردارند. بنابراین، با توجه به اهمیت صنعت کلر-آلکالی در جهان، در این مقاله فرایندهای متداول صنعت کلر-آلکالی به ویژه فرایند غشایی و انواع غشاهای هیدروکربنی بسپاری که می‌توانند جایگزین مناسبی برای غشاهای پرفلوئوردار گران قیمت باشند، بررسی و مرور خواهد شد.

کلیدواژه‌ها: کلر - آلکالی، فرایند غشایی، فرایند جیوه‌ای، فرایند دیافراگمی، غشای بسپاری.

۱. مقدمه

آب نمک الکترولیز می‌شود. مواد حاصل از الکترولیز محلول آب نمک عبارتند از: گاز کلر، محلول سود سوزآور گاز هیدروژن، و در صورتی که pH محلول بین ۶/۵ تا ۱۰ باشد کلرات و هیپوکلریت نیز

صنعت کلر - آلکالی بخش مهمی از صنعت شیمیایی است که در آن

* تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه علوم

را به وجود می‌آورد که به داخل سلولی ریخته و به سدیم و جیوه تجزیه می‌شود. سدیم با آب واکنش می‌دهد و در نهایت سود و گاز هیدروژن تولید می‌کند. در پایان، جیوه به داخل سلول الکترولیتی تلمبه می‌شود. فرایند جیوه‌ای معایبی چون سمیت و بالا بودن قیمت جیوه را دارد. در این روش، هر چند جیوه به داخل سلول الکترولیتی برگشت داده می‌شود، ولی با آب نمک واکنش و کلراید جیوه (II) تشکیل می‌دهد که دریاچه‌ها و رودخانه‌ها را آلوده می‌کند.

۲-۲ فرایند دیافراگمی

در سلول دیافراگمی، یک دیافراگم متخلخل آزبستی سلول الکترولیتی را که حاوی آب نمک است به دو قسمت تقسیم می‌کند. آب نمک اشباع به قسمت آنودی وارد و از طریق دیافراگم به بخش کاتودی جاری می‌شود. با برقراری جریان الکتریکی، گاز کلر در آنود حاصل می‌شود. یون‌های سدیم را جریان محلول از آنود به کاتود انتقال می‌دهد و با آب واکنش می‌دهد و گاز هیدروژن و سود تولید می‌شوند. در بخش کاتودی غلظت سود حدود ۱۲٪ و غلظت نمک ۱۴٪ است. در این روش در مقایسه با روش جیوه‌ای انرژی کمتری مصرف می‌شود. دیافراگم آزبستی، یک ماده سمی است و هر دو ماه بایستی تعویض شود، از این رو مشکلات زیست محیطی دارد. امروزه تلاش می‌شود آزبست را با بسپارهای دیگری جایگزین کنند که نیاز به تعویض نداشته باشد.

۲-۳ فرایند غشایی

فرایند غشایی پیشرفته‌ترین فرایند کلر-آلکالی محسوب می‌شود. سلول غشایی بسیار شبیه سلول دیافراگمی است و واکنشهای مشابهی در آن روی می‌دهد. تفاوت عمده سلول غشایی و سلول دیافراگمی از این قرار است که در سلول غشایی الکترودها از طریق غشایی یون‌گزين از هم جدا می‌شوند. ساختار غشا به گونه‌ای است که اجازه عبور یون‌های سدیم و مولکول‌های آب را می‌دهد. سود تولیدی به این روش، در مقایسه با دو روش قبلی دارای خلوص بیشتری است [۲ و ۳]. نمایی شماتیک از یک تک سلول غشایی را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

حاصل می‌شود که اساس تشکیل سدیم کلرات و سدیم هیپوکلریت است. گاز کلر و سود جزء ده محصول اولی است که در تولید مواد مختلف و متنوع روزمره مورد نیاز زندگی آدمی مصرف می‌شود. مثلاً، در تولید علف‌کش‌ها، پلاستیک‌ها، شوینده‌ها، دئودورانت‌ها، صنایع دارویی و تولیدات دیگر کاربرد دارند.

فرایندهای رایج در این صنعت عبارت‌اند از فرایند جیوه‌ای، دیافراگمی و غشایی، که مهمترین اختلاف این فناوری‌ها بر پایه جداسازی گاز کلر و سود استوار است. به گونه‌ای که از مخلوط شدن آنها با یکدیگر جلوگیری شود تا در نهایت محصولات خالص‌تری تولید شود. از میان فرایندهای یادشده، فرایند غشایی پیشرفته‌ترین فرایند کلر-آلکالی به‌شمار می‌آید. روش یادشده با توسعه روز افزون فناوری و ساخت غشاهای تبادل یون پرفلوئورینه، بیشترین توجه را در مقایسه با روشهای دیگر تولید به خود اختصاص داده است. فرایند کلر-آلکالی غشایی به عنوان زیست سازگارترین و پاک‌ترین فرایند تولید سود و کلر نیز به‌شمار می‌آید [۱]. مهمترین بخش در سیستم کلر-آلکالی، غشای به‌کار گرفته‌شده در آن است. غشاهای الکترولیتی در سلول کلر-آلکالی عموماً الکترولیت‌های بسیاری پرفلوئوردار هستند که در شرایط فیزیکی و اکسایشی سخت سلول از پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسبی برخوردارند و رسانش یونی بالایی دارند. اما مصرف تجاری بسپارهای پرفلوئوردار به علت قیمت بالا و نیز افت کارایی بسپار دردمای بالا و رطوبت پایین، محدود است. بنابراین در این مقاله ابتدا فرایندهای رایج تولید کلر-آلکالی و سپس غشاهای الکترولیتی بسیاری جدیدی که از امکانات بالقوه لازم برای جایگزینی غشاهای تبادل یونی گران قیمت نظیر نفیون، فلمیون و آسیپلکس برخوردارند، بررسی خواهد شد.

۲. فرایندهای رایج تولید کلر آلکالی

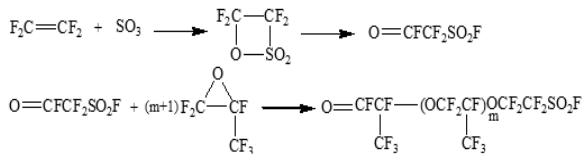
۱-۲ فرایند جیوه‌ای

در سلول جیوه‌ای آب نمک در محفظه‌ای از جنس استیل جریان دارد. آنود (الکتروود کربن) از بالای سلول آویخته است و جیوه به عنوان کاتود در سطح محفظه جریان دارد. با برقراری جریان الکتریکی، یون‌های کلراید محلول آب نمک اشباع شده در آنود به گاز کلر اکسید می‌شود. یون‌های سدیم در کاتود به سدیم احیا می‌شود. سدیم در جیوه حل می‌شود و آمالگام سدیم (سدیم-جیوه)

۳. غشای آسیلیکس (غشای پرفلوروسولفونات و کربوکسیلات دو

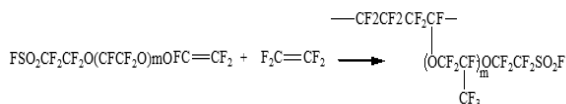
لایه تهیه شده توسط شرکت آساهی گلس)

غشای نفیونی از واکنش تترافلوئورواتیلن و SO_3 سنتز می‌شود. از واکنش تترافلوئورواتیلن SO_3 ، سولفون حلقه‌ای تشکیل می‌شود سپس سولفون حلقه‌ای نوآرایی و با هگزافلوروپروپیلن اکساید واکنش داده و محصول سولفونیل فلوراید تولید می‌شود (شکل (۲)).



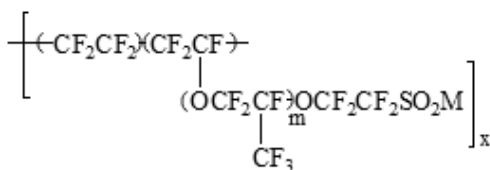
شکل ۲. واکنش تترافلوئورواتیلن و SO_3 برای تهیه غشا نفیونی.

محصول واکنش بالا را در حضور سدیم کربنات حرارت می‌دهند و وینیل فلوراید سولفونیل اتر حاصل با تترا فلوئورواتیلن همبستار می‌شود (شکل (۳)).

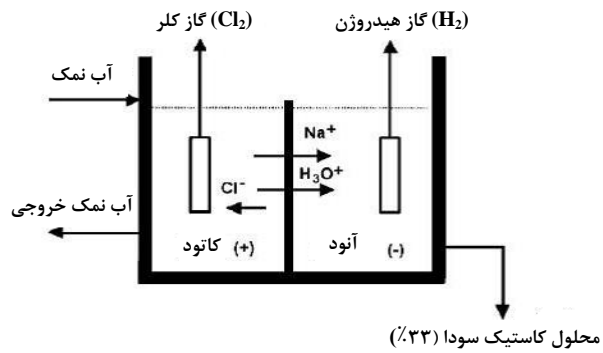


شکل ۳. همبستاری شدن وینیل فلوراید سولفونیل اتر با تترا فلوئورواتیلن.

بسیار حاصل به شکل سولفونیل فلوراید، بسیاری گرمانرم است که برای استفاده در الکترولایزرهای کلر-آلکالی به شکل فیلم اکستروژن (روزن ران) و در صورت نیاز با پارچه فلوئوروبستاری تقویت می‌شود. بسیار به شکل ساختار نشان داده شده در شکل (۴) هیدرولیز می‌شود که M سدیم یا پتاسیم است.



شکل ۴. شکل هیدرولیز شده بسیار گرمانرم.



شکل ۱. نمای از یک تک سل غشایی.

۳. غشاهای تبادل یونی

غشاهای تبادل یونی نخستین بار برای کاربردهای الکترودیالیز مانند نمک‌زدایی از آب دریا یا آب شور ابداع شدند که در آن یک جریان ناخالص در جداکننده‌ای شامل آنود، کاتود و غشای تبادل یونی الکترولیز می‌شود. توسعه صنعت کلر-آلکالی بر پایه غشاهای تبادل یونی سلول‌های الکترولیتی از اوایل دهه ۱۹۷۰ به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از کاربرد جیوه و آزبست و نیز کاهش هزینه انرژی آغاز شد. تکامل فناوری غشایی کلر-آلکالی با تولید فلون در سال ۱۹۳۸ آغاز شد. در حالی که نخستین سلول‌های غشایی تجاری در سال ۱۹۷۵ توسط شرکت شیمیایی آساهی ژاپن تولید شد [۴].

غشاهای تبادل یونی به صورت گزینشی برای عبور یا کاتیون یا آنیون طراحی می‌شوند و از این رو بر اساس عبور آنیون یا کاتیون، به ترتیب، غشاهای تبادل آنیونی یا غشاهای تبادل کاتیونی نامیده می‌شوند. این غشاها با ضخامت ۵۰ تا ۱۰۰ میکرومتر از بسپارهای آلی تهیه می‌شوند. ماتریس بسپاری شامل گروه‌های یونی ثابت یا گروه‌های عاملی است و بار یونها توسط یون‌های متحرک یا یون‌های مخالف جبران می‌شود. در غشاهای تبادل کاتیونی گروه‌های یونی ثابت، گروه‌های اسیدی سولفونات یا کربوکسیلات و در غشاهای تبادل آنیونی گروه‌های یونی ثابت، گروه‌های آمونیم چهار تایی یا آمین است. غشاهای پرفلوئورینه تجاری که بسیار مطالعه و استفاده شده اند عبارتند از:

۱. غشای نفیونی (غشای پرفلوروسولفونات تهیه شده توسط

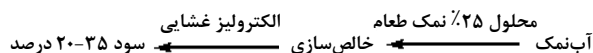
شرکت دوپونت)

۲. غشای فلمیونی (غشا پرفلوروکربوکسیلات تهیه شده توسط

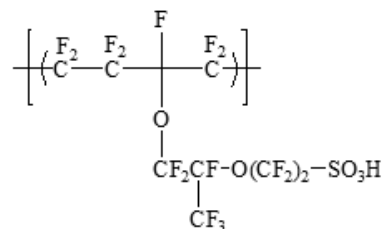
شرکت آساهی گلس)

۴. غشا در صنعت کلر-آلکالی

سنتز رزین‌های تبادل یونی پرفلوئوروسولفونیک و پرفلوئوروکربوکسیلیک در مقیاس آزمایشی از سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰ آغاز شد. کاربرد این غشاها در صنعت کلر-آلکالی و قرار گرفتن آنها به جای روش‌های کاتودی جیوه و دیافراگم آزبستی از سال ۱۹۹۷ به بعد توسعه یافت. اساس این فناوری از این قرار است:



معمولاً، تجارتی‌ترین غشاهای تبادل یون کاتیونی بر پایه مواد فلئوئوردار و پرفلوئوردار استوارند. از جمله غشای رایجی که در سلول کلر-آلکالی به کار می‌روند، بسپارهای مبتنی بر پایه پرفلوئوروسولفونیک مانند نفیون است. این غشاها به عنوان غشاهای یون‌پار پرفلوئوروسولفونات دسته‌بندی می‌شوند و گروه‌های سولفونیک اسید به زنجیره اصلی بسپارفلئوئوردار متصل شده‌اند. همانطور که در بالا گفتیم، غشای نفیون متداول‌ترین غشای موجود در بازار است که کاربرد صنعتی دارد. غشاهای پرفلوئوردار به علت ساختار زنجیره‌س تترافلورواتیلنی و رسانش یونی زیاد، مقاومت بالایی در شرایط اکسایش و کاهش دارند. کارایی این غشاها در دماهای بالای 80°C افت می‌کند. وقتی دما به محدوده 100°C برسد، خواص مکانیکی و تورمی غشاهای پرفلوئوردار کاهش می‌یابد. کاربرد این غشاها به علت گزینش‌پذیری پروتونی کم، استحکام مکانیکی نسبتاً پایین، عبور متانول بالا، رسانش ناچیز در رطوبت پایین یا دمای بالا، و از همه مهمتر هزینه زیاد، محدود می‌شود. غشاهای مجموعه نفیون به علت خواص شیمیایی فلئوئور درگیر در سنتز، گران‌قیمت هم هستند [۵]. ساختار اصلی غشاهای نفیونی را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید.



شکل ۵. ساختار شیمیایی نفیون.

فلمیون و آسیپلکس هم از جمله غشاهای تجاری به شمار می‌آیند. این غشاها نیز رسانش یونی و مقاومت شیمیایی مورد نیاز برای یک غشای الکترولیتی را دارند. اما، مانند نفیون کاربردشان به علت قیمت بالا محدود می‌شود. این غشاها به علت برخورداری از فلئوئور و فرایند تولید و آماده‌سازی، پرهزینه و گران‌اند. در ادامه، غشاهای بسپاری هیدروکربنی توضیح داده می‌شود که می‌توانند جایگزین مطلوب غشاهای گران‌قیمت در صنعت کلر-آلکالی باشند.

کمپانی‌های آسوسیت^۱ و گور^۲ غشاهای یونپاری فلئوئوردار بر پایه تترافلوئوراتیلن ساخته‌اند که این غشاها پایداری ابعادی و مقاومت خوبی در برابر پارگی دارند. این غشاها کامپوزیت‌های استوار بر پایه ورق متخلخل پلی تترافلوئوراتیلنی هستند و با نام تجاری گور-سلکت^۳ شناخته می‌شوند. گور-سلکت به علت سرعت جمع‌شدگی پایین‌تر به محض آبدایی شدن و استحکام مکانیکی بالاتر می‌تواند جایگزین قابل قبول نفیون در سلول کلر-آلکالی باشد که هزینه آن نیز کمتر است [۶ و ۷].

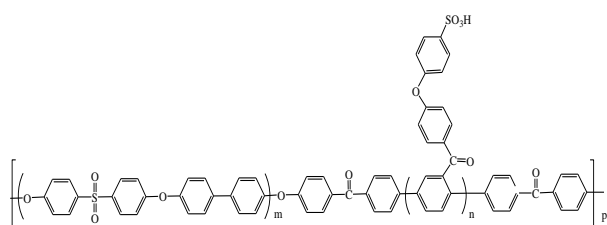
۵. کاربرد غشاهای بسپاری هیدروکربنی جایگزین

نفیون

تاکنون انواع مختلفی از بسپارهای حاوی گروه‌های یونی سولفونیک اسیدی برای کاربردهای مختلف سنتز شده‌اند. بسپارهایی که به این منظور به کار گرفته می‌شوند اغلب کاملاً آروماتیک‌اند. اگرچه گاهی در زنجیره اصلی این بسپارها پیوندهای آلیفاتیک از نوع پیوندهای کربن نوع چهارم نیز وجود دارد. برای این‌که بتوان از بسپارهای آروماتیک جایگزین سود جست، در ابتدا باید آنها را با بهره‌گیری از گروه‌های یونی اصلاح کرد. این بسپارها آمفیفیلیک هستند، یعنی از زیر واحدهای آب دوست و آب‌گریز تشکیل شده‌اند. بخش‌های آب‌گریز سبب استحکام مکانیکی غشا می‌شوند و از انحلال بسپار در آب جلوگیری می‌کنند؛ در حالیکه بخش‌های آب دوست مسیری برای انتقال یون فراهم می‌آورند. معمول‌ترین گروه به کار رفته برای اصلاح بسپار و ایجاد بخش‌های آب دوست، گروه‌های سولفونیک اسیدی‌اند. از این رو بخش عمده‌ای از غشاهای تهیه شده جایگزین نفیون، بر پایه بسپارهای سولفون استوارند.

1. Associates
2. Gore
3. Gore-Select

از غیر فعال کردن حلقه‌های فنیل زنجیر اصلی بسیار از طریق گروه‌های برمید یا سیانید و استفاده از شرایط سولفوناسیون شدیدتر می‌توان گروه سولفونیک اسید را بر روی استخلاف‌های فنیلنی متصل به زنجیر اصلی بسیار نشاناند [۱۱].



شکل ۶. ساختار همبسیار قطعه‌ای متشکل از قطعات سولفونه پارا فنیلنی.

۶-۴ پلی (فنیلن سولفید)ها

پلی فنیلن سولفیدها گروهی از مواد گرماترم مهندسی با کارایی بالا هستند. این بسپارها، دمای ذوب بالا و خواص مکانیکی و شیمیایی مناسبی دارند. این خواص اگرچه از یک سو سبب شده‌اند این بسپارها مورد توجه قرار گیرند، اما از سوی دیگر به علت حلالیت محدود آنها در حلال‌های آلی رایج به دشوار شدن فرایند تهیه غشا از این بسپارها می‌انجامد. برای بهبود فرایندپذیری این بسپارها پلی (فنیلن سولفید سولفون)ها سنتز شدند که به علت حضور گروه سولفون اعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به پلی (فنیلن سولفید)ها دارند. این بسپارهای آمورف با $T_g = 217^\circ\text{C}$ در حلال‌های آپروتیک قطبی نظیر NMP و DMAc انحلال‌پذیرند.

۶-۵ غشاهای پلی (وینیل کلراید)

غشاهای تبادل یون، مانند غشاهای تبادل آنیونی نئوسپتا ای ام ایکس^۱ و غشای تبادل کاتیونی نئوسپتا سی ام ایکس^۲ در دستگاه الکترودیالیز استفاده شده‌اند. این غشاهای همگن بر پایه پلی(وینیل کلراید) استوارند و در ژاپن تولید انبوه می‌شوند. نئوسپتا ای ام ایکس شامل گروه‌های آمونیومی چهارتایی‌اند، درحالی‌که نئوسپتا سی ام ایکس گروه‌های سولفونیک اسیدی دارد. غشاهای آنیونی و کاتیونی به صورت جدا شده توسط یک فاصله گذار در کنار هم قرار می‌گیرند.

۶. برخی بسپارهای به کار رفته به عنوان جایگزین نفیون

۶-۱ بسپارهای استایرنی

بسپارهای استایرنی نیز مانند پرفلوئورو سولفونیک اسیدها از خانواده بسپارهای وینیلی‌اند. این بسپارها، بر خلاف بسپارهای آروماتیک که از طریق بسپارش مرحله‌ای سنتز می‌شوند، به روش بسپارش افزایشی تهیه می‌شوند. پلی‌استایرن، ماده گرماترم بسیار ارزانی است و برای مصارف وسیع در بازار به راحتی در دسترس است. در سال‌های ۱۹۹۵ و ۱۹۹۷ غشاهایی از پلی‌استایرن سولفونه ابداع و تولید شدند [۸ و ۹].

۶-۲ پلی (فنیلن)ها

این بسپارها از نظر شیمیایی فوق‌العاده پایدارند. برای تهیه این بسپارها می‌توان از تکپارهای پارا دی کلره یا متا دی کلره استفاده کرد. این تکپارها با استفاده از کاتالیزور نیکل، نیز پیوند می‌خورند و بسپارهای مربوطه را تولید می‌کنند. این بسپارها، به خصوص پلی (پارافنیلن)ها حلالیت کمی بروز می‌دهند. از این رو می‌توان انتظار داشت در درجه‌های سولفوناسیون بالاتری نسبت به سایر بسپارهای آروماتیک همچنان در آب نامحلول باقی بمانند. از این رو، از آنجایی که رسانش یونی وابسته به درجه سولفوناسیون، یا به بیانی دیگر، ظرفیت تبادل یونی بسیار است، چنین بسپارهایی پتانسیل تولید غشاهایی با رسانندگی یونی زیاد و جذب آب نسبتاً کم را دارند. یکی از معایب این بسپارها این است که غشای تهیه شده از آنها شکننده است؛ برای غلبه بر این مشکل از دو روش استفاده می‌شود. در روش اول به جای استفاده از تکپارهای پارادی کلره از تکپارهای متا دی کلره استفاده می‌شود که به این ترتیب اندکی از شکنندگی بسیار حاصل کاسته می‌شود. روش دوم که بیشتر مورد توجه است استفاده از این بسپارها در همبسیارهای قطعه‌ای است که در آنها بخش سولفونه پلی فنیلنی و بخش غیرسولفونه حاوی پیوندهای اتری یا سولفونی است (شکل (۶)) [۱۰].

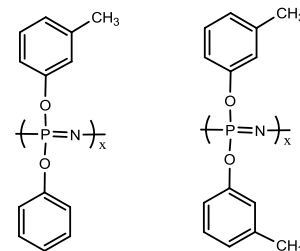
۶-۳ پلی (فنیلن اکسید)ها

پلی فنیلن اکسیدها گروهی دیگر از بسپارهایند که به منظور جایگزینی نفیون، بررسی شدند. غشاهای تهیه شده از این بسپارها جذب آب بالا و خواص مکانیکی ضعیفی بروز می‌دهند که با استفاده

1. Neosepta AMX
2. Neosepta CMX

۶-۶ پلی (فسفازن)ها

این بسپارها پایداری گرمایی و شیمیایی بالایی دارند و زنجیره اصلی $-P=N-$ در آنها امکان پیوند بخش‌های حاوی گروه‌های تعویض یونی و همینطور ایجاد پیوند عرضی را فراهم می‌آورد (شکل (۷)).



شکل ۷. پلی فسفازن‌ها.

پلی فسفازن‌ها در ابتدا به عنوان الاستومر و پس از آن به عنوان الکترولیت‌های بسیاری جامد فاقد حلال در باتری‌های لیتیومی به کار می‌رفتند، اما اخیراً به عنوان غشا نیز استفاده شده‌اند.

۶-۷ پلی (فنیل کینوکسالیین)ها

این بسپارها نیز به عنوان بسپارهای جانشین نفیون مطالعه شده‌اند. برای سولفوناسیون این بسپارها فیلم قالبگیری شده آن را در اسید سولفوریک تا دمای بالا حرارت می‌دهند. به این ترتیب که غشا را در H_2SO_4 با غلظت ۵۰٪ به مدت دو ساعت غوطه ور می‌کنند و سپس آنها را تا دمای $300^\circ C$ حرارت می‌دهند، به این ترتیب گروه‌های سولفونیک اسید به حلقه مجاور پیوند اتری متصل می‌شوند. بر خلاف پلی بنزایمیدازول‌ها که اصلاح آنها با اسید سولفوریک سبب افزایش هدایت یونی نمی‌شد. پلی (فنیل کینوکسالیین)های سولفونه، رسانندگی یونی خوبی در حدود $0.1 S/cm$ بروز می‌دهند [۱۲].

۶-۸ پلی آریلین اتراها

پلی آریلین اتراها گروهی از مواد گرماترم مهندسی با کارایی بالا هستند که دمای T_g بالا، مقاومت گرمایی مناسب و خواص مکانیکی خوبی دارند و در برابر هیدرولیز و اکسایش کاملاً پایدارند. پلی (اترسولفون)ها و پلی (اترکتون)ها دو دسته از بسپارهای تشکیل دهنده خانواده پلی (آریلین اترا)ها هستند.

پلی اترسولفون‌ها از سال ۱۹۷۰ وارد بازار شده‌اند. این بسپارها ترکیباتی سخت، چقرمه و شفاف با دمای انتقال شیشه‌ای 180 تا 250 درجه سلسیوس هستند. حلقه‌های فنیل و گروه‌های SO_2 حاضر در ساختار این بسپارها سبب سختی زنجیره و گروه‌های اتری موجود در زنجیره، سبب چقرمگی و انعطاف‌ناپذیری آن می‌شود. به طور کلی حضور این گروه‌ها در زنجیره بسیار سبب پایداری حرارتی و شیمیایی بالای این بسپارها می‌شود. این بسپارها در برابر هیدرولیز نیز بسیار پایدارند که این موضوع علاوه بر حفظ خواص مکانیکی آنها در محیط‌های مرطوب و داغ سبب می‌شود که این بسپارها برای مصرف در محیط‌هایی که نیازمند قرارگیری مداوم در برابر بخار آب است، به انتخابی آرمانی تبدیل شوند. افزون بر این، این بسپارها به علت پایداری اکسایشی و شیمیایی بالا برای استفاده در محیط‌های شیمیایی خورنده نیز بسیار مناسب‌اند [۱۳ و ۱۴]. این غشاها برای سلول‌های الکتروشیمیایی در دماهای بالای $100^\circ C$ مناسب شناخته شده‌اند. این غشاهای بسیاری سولفونه دارای ویژگی‌هایی چون نفوذپذیری کم‌تر در مقابل آب، متانول، O_2 ، H_2 در مقایسه با نفیون هستند و مقاومت شیمیایی مطلوب، مقاومت حرارتی بالا و استحکام مکانیکی چشمگیری دارند. این مواد حلالیت خوبی هم در حلال‌های آلی و خاصیت آبدوستی بسیار مطلوب دارند و در نتیجه قالب‌گیری آنها به صورت غشاهای فیلمی نازک امکانپذیر است. این بسپارها به عنوان غشاهای تبادل یون در تولید تجارتي با استحکام بالا در بسیاری از فرایندها شناخته شده‌اند و مصرف می‌شوند. پلی (اتر سولفون)ها و پلی (اتر کتون)ها به علت برخورداری از پایداری شیمیایی می‌توانند با نفیون قابل قیاس باشند و در قیاس با نفیون ارزان‌تر نیز هستند [۱۵ و ۱۶]. پلی آریل اتر سولفون سولفونه به عنوان غشای تبدیلی سدیمی می‌توانند در سلول کلر-آلکالی به کار گرفته شوند.

۶-۹ غشاهای پلی اتر سولفونی

پلی اتر سولفون (PES) یکی از مواد غشایی مهم است که در فرایندهای جداسازی کاربرد گسترده‌ای دارند. غشاهای پلی اتر سولفونی پایداری حرارتی، اکسایشی و هیدرولیتیکی فوق‌العاده‌ای را بروز می‌دهند و خواص مکانیکی خوبی نیز دارند. غشاها همواره ساختار نامتقارن بروز می‌دهند با روش فاز معکوس تهیه می‌شوند. مجموعه‌ای از عوامل چون ترکیب (غلظت، حلال، افزودنی) و دمای

محلول پلی اتر سولفون، غیرحلال یا مخلوطی از غیرحلال‌ها و حمام انعقاد، محیط و غیره روی ساختار نهایی غشا تأثیر دارد.

هرچند پلی اتر سولفون و غشاهای بر پایه آن کاربرد گسترده‌ای دارند، لذا دارای معایبی هستند. مشکل اصلی غشاهای پلی اتر سولفون به ویژگی آب‌گریزی نسبی آن مربوط می‌شود. از بسیاری مطالعات نتیجه گرفته اند که گرفتگی غشا به طور مستقیم به آب‌گریزی آن مربوط است. گرفتگی غشا عمدتاً به واسطه وجود باکتری‌ها یا ذرات آب‌گریز است و جذب سطحی مواد حل شده غیرقطبی رخ می‌دهد. گرفتگی غشا مشکل مهمی در صافش غشایی است، که منجر به مصرف بیشتر انرژی، طول عمر کوتاه‌تر غشا و عملکرد جداسازی نامطلوب می‌شود [۱۷-۱۹].

۷. آخرین پیشرفت‌های فرایند غشایی کلر-آلکالی

در طی ۳۰ سال اخیر، صنعت کلر-آلکالی پیشرفت‌های زیادی کرده است. ابداع آنودهای فلزی و جایگزینی فناوری‌های قدیمی جیوه‌ای و دیافراگمی با سلول‌های غشایی تحول عظیمی در صنعت کلر-آلکالی پدید آورده است. امروزه، فرایند سلول غشایی در جهان کاربرد فراوانی دارد. CUF-QI سلول‌های جیوه‌ای قدیم را به آخرین فناوری جدید غشایی تا قبل از سال ۲۰۰۲ تبدیل کرد. در آن زمان الکترولیزرهاى Azec-B1 توسط آساهی گلس نصب شدند و کل ظرفیت تولید کلرین کمپانی ۷۵٪ بود. در این الکترولیزرها بین غشاء و الکترودها فاصله برقرار است و آنودهای^۱ DSA® و کاتودهای نیکل رانی^۲ به کار گرفته شدند. آنودهای به کار رفته در صنعت کلر-آلکالی عبارتند از پلاتین، منیزیم و کربن. پلاتین گران است و منیزیم رسانندگی ضعیفی دارد که منجر به چگالی کم جریان می‌شود (0.4 Kam^2). گرافیت به عنوان آنود از سال‌های ۱۹۰۰ تا اواخر ۱۹۶۰ کاربرد گسترده‌ای یافت. آنودهای گرافیتی به علت طول عمر کوتاه‌شان (۶ تا ۲۴ ماه)، آلودگی محصولات با هیدروکربن‌های کلردار و اثر منفی‌شان روی کارایی سلول با آنودهای فلزی پوشش‌دار جایگزین شدند. مخلوطی از پوشش‌های اکسیدی آزمایش شدند و نتیجه مطلوبی به دست نیامد، تا اینکه آنودهای تیتانیومی با پوششی از مخلوط تیتانیوم و روتنیم اکسید در سال ۱۹۶۵ توسط هنری بیبر کشف شدند. چند سال بعد، این آنودها

توسط دینورا^۳ تحت نام DSA® به بازار عرضه شدند. آنودهای DSA فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار بالا و گزینش‌پذیری نسبت به تولید کلرین آنودی و اضافه ولتاژ پایین دارند. این الکترودها در مدت زمان‌های طولانی بسیار پایدارند. طول عمر این الکترودها ۸ سال است. از سال ۱۹۱۰، کربن سخت (فولاد کربن) به عنوان کاتود در سلول دیافراگمی به کار گرفته شده است. بعد از تولید انبوه غشاهای تبادل یونی، نیکل و فولاد ضدزنگ جایگزین کربن سخت در سلول‌های غشایی شدند. در اوایل دهه ۹۰ کاربرد کاتودهای نیکلی به علت مقاومت خوردگی بسیار عالی‌شان در سلول‌های کلر-آلکالی و نیز پایداری بالا در محلول‌های سدیم هیدروکسید غلیظ متداول شد. مقاومت بالای کاتودهای نیکلی در برابر اکسایش (خوردگی) از طریق گونه‌های شیمیایی کلردار دلیل دیگری برای انتخاب نیکل به عنوان کاتود به‌شمار می‌آید. نیکل از لحاظ فعالیت الکتروکاتالیستی برای واکنش با هیدروژن مناسب‌ترین ماده نیست، کاتودهای استوار بر پایه نیکل با سطح زیاد مورد بررسی قرار گرفتند، مثلاً فلزات با فعالیت الکتروکاتالیستی بالاتر برای واکنش هیدروژن (HER) در بستری از نیکل وارد شدند. در مورد غشاهای به کار رفته در این صنعت نیز تحقیقات همچنان ادامه دارد و چالش عمده در این زمینه یافتن غشاهای کم هزینه با خاصیت تبادل یونی مطلوب است.

۸. تولیدکنندگان غشاهای بسیاری تجاری که در صنعت

کلر-آلکالی به کار می‌روند

ساختار نوعی غشای تبادل یونی تجاری را در شکل (۸) مشاهده می‌کنید.

تولیدکنندگان عمده غشاهای تبادل یونی برای استفاده در صنعت کلر-آلکالی عبارتند از: ۱. دوپونت (آمریکا) ۲. آساهی گلس (ژاپن) و ۳. آساهی کاسی (ژاپن). اختلاف بین تولیدکنندگان به اصلاحات انجام شده روی بسیار و گروه‌های عاملی، نوع تقویت‌کننده به کار رفته و جزئیات مکانیکی و شیمیایی دیگر مربوط می‌شود. غشاهای تجاری موجود برای صنعت کلر-آلکالی براساس خصوصیاتشان به دو گروه تقسیم می‌شوند: ۱. غشاهای با استحکام مکانیکی زیاد، و ۲. غشاهای با کارایی بالا. غشاهایی که مقاومت پایینی دارند در الکترولیزگرهای با فاصله کم به علت ولتاژ پایین‌شان

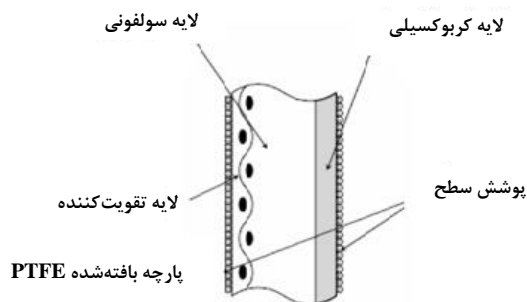
1. Dimensionally Stable Anodes
2. Raney

3. DeNora

سود سوزاور است. بنابراین، تلاش‌های گسترده‌ای برای جایگزین کردن فرایند جیوه‌ای و دیافراگمی با فرایند غشایی در حال انجام است و دلایلی چون هزینه‌های عملیاتی، مصرف انرژی و مشکلات زیست‌محیطی و ایمنی، صنعت را به سوی پی‌گیری از فناوری غشایی سوق داده است. پلی سولفون‌ها به علت پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، دمای تبدیل شیشه‌ای بالا و نیز انحلال پذیری خوب در حلال‌های غیرپروتونی برای تهیه و تشکیل فیلم، و نیز چون از پایداری اکسایشی و هیدرولیتیکی فوق‌العاده‌ای برخوردارند و خواص مکانیکی مناسبی دارند، از گزینه‌های بسیار مناسب برای کاربرد در فناوری جداسازی غشایی محسوب می‌شوند. از سوی دیگر، غشاهای به کار رفته در فرایند غشایی، الکترولیت‌های بسیاری پرفلوئوردارند که مقاومت شیمیایی بالا، خواص مکانیکی مناسب و رسانندگی یونی پرمانه‌ای دارند. استفاده تجاری از بسپارهای پرفلوئوردار به علت قیمت بالا و نیز افت کارایی بسپار در دمای بالا و رطوبت پایین محدود است. از این رو کاهش هزینه مواد غشایی برای توسعه فناوری رقابتی از لحاظ اقتصادی ضروری است و یافتن غشاهای هیدروکربنی کم هزینه با ویژگی تبادل یونی مطلوب همچنان موضوع پژوهش‌های پژوهشگران است که در این مقاله تلاش شد بسپارهای هیدروکربنی جایگزین نفیون به اجمال معرفی شوند.

مراجع

- [1] O'Brien, T. F., Bommaraju, T. V., Hine, F., Handbook of Chlor-Alkali Technology, Kluwer Academic/Plenum, 17-442, (2005).
- [2] Bockris, J. O., Conway, B. E., White, R. E., Modern aspects of electrochemistry (membrane chlor-alkali process), Springer, 393-438, (1993).
- [3] Mabrouk, W., Ogier, L., "Ion exchange membranes based upon crosslinked sulfonated polyethersulfone for electrochemical applications", Journal of membrane science, 452, 263-270, (2013).
- [4] Hwang, G. J., Ohya, H., "Ion exchange membrane based on block copolymers, Part III: preparation of cation exchange membrane", Journal of membrane science, 156, 61-65, (1999).
- [5] Baglio, V., Stassi, A., "Performance comparison of portable direct methanol fuel cell mini-stacks based on a low-cost fluorine-free polymer electrolyte and Nafion membrane", Electrochimica Acta, 55, 6022-6027, (2010).
- [6] Khulbe, K., Feng, C., "The art of surface modification of synthetic polymeric membranes", Journal of Applied Polymer Science, 115, 855-895, (2010).



شکل ۸. طرحی شماتیک از غشا تبادل یونی تجاری.

مناسب‌ترند. به بیان دیگر، غشاهای با استحکام بالا در الکترولیزگرهای دارای شرایط سخت‌تر، یعنی الکترولیزگرهایی که در آنها شرط اصلی برخورداری از استحکام فیزیکی بالاست، به کار گرفته می‌شوند. امروزه، غشاها در چگالی‌های جریان بالاتر با بازده جریان حدود ۹۷٪ و تولید ۳۲ درصد وزنی سودسوزآور کار می‌کنند. مقادیر مصرف انرژی DC، ۲۱۰۰ کیلووات به ازای یک تن سود سوزآور است.

۹. نتیجه‌گیری کلی

فرایند جیوه‌ای، دیافراگمی و غشایی فرایندهای متداول تولید کلر-آلکالی هستند. در سلول جیوه‌ای، جیوه به عنوان جداکننده عمل می‌کند. از معایب این روش آلوده شدن محصولات حاصل به جیوه، گران بودن جیوه، و از همه مهم‌تر سمیت بالای آن است. در سلول‌های دیافراگمی، از غشاهای آزبستی یا کامپوزیت‌های آزبستی بهره می‌گیرند. آزبست ماده‌ای سمی است و باید هر دو ماه یکبار تعویض شود، از این رو مشکلات زیست محیطی دارد. فناوری غشایی از روش‌های پیشرفته و جدیدی است که از جایگاه و کاربرد وسیعی در صنایع مختلف برخوردار شده است. فناوری غشایی یکی از روش‌های جداسازی است که به دلیل سازگاری با محیط زیست، مصرف انرژی کم و خواص مناسب امروزه بسیار مورد توجه است. فرایند غشایی پیشرفته‌ترین فرایند کلر-آلکالی محسوب می‌شود. در این فرایند آنولیت و کاتولیت توسط غشای تبادل یون به طور کامل از یکدیگر جدا می‌شوند. محصولات تولیدی به این روش در مقایسه با دو روش دیگر خلوص بیشتری دارند، ضمن این که صرفه‌جویانه‌ترین و سازگارترین فرایند با محیط زیست برای تولید گاز کلر و

- [7] Yee, R., "Cost effective cation exchange membranes": A review, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 950-959, (2012).
- [8] Savari, S., Sachdeva, S., "Electrolysis of sodium chloride using composite poly (styrene-co-divinylbenzene) cation exchange membranes", *Journal of Membrane Science*, 310, 246-261, (2008).
- [9] Roziere, J., Jones, D. J., "Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells", *Annual Review Materials Research*, 33, 503-555, (2003).
- [10] Maier, G., Meier, H. J., "Sulfonated aromatic polymers for fuel cell membranes", *Advances in Polymer Science*, 216, 1-62, (2008).
- [11] Chakrabarty, T., Kumar, M., "Nano-fibrous sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for selective electro-transport of ions", *Separation and Purification Technology*, 75, 174-182, (2010).
- [12] Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T., "Ion exchange membranes: New developments and applications", *Journal of Membrane Science*, 522, 267-291, 2017.
- [13] Klaysom, C., Marschall, R., "Synthesis of composite ion-exchange membranes and their electrochemical properties for desalination applications", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4669-4674, (2010).
- [14] Zou, M., Fang, J., "Synthesis and preparation of sulfonated hyperbranched poly (arylene ether sulfone)/poly (ether sulfone) blend membranes for proton exchange membranes", *Solid State Ionics*, 220, 23-31, (2012).
- [15] Klaysom, C., Moon S. H., "Preparation of porous ion-exchange membranes (IEMs) and their characterizations", *Journal of Membrane Science*, 371, 37-44, (2011).
- [16] Lim, Y., Seo, D., "Synthesis and Properties of Sulfonated Poly (Ether Sulfone) Membranes Containing Metallophthalocyanine", *Electrochimica Acta*, 112, 791-798, (2013).
- [17] Oroujzadeh, M., Mehdipour-ataei, S., " New Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Copolymers: Effect of Chain Structure on Methanol Crossover", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64, 279-286, (2015).
- [18] Zhao, C., Xue, J., "Modification of polyethersulfone membranes—a review of methods", *Progress in Materials Science*, 58, 76-150, (2013).
- [19] Cui, Z., Drioli, E., " Recent progress in fluoropolymers for membranes", *Progress in Polymer Science*, 39, 164-198, (2014).