

Reducing the Wettability of Porous Polymeric Membranes in Membrane Contactors: An Overview on the Methods and Their Effective Parameters

Parya Amirabedi^{1*}, Saba Raveshiyan², Reza Yegani²

1. Department of Chemical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code 63616-63973, Behbahan, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 30 May 2022, accepted: 11 September 2022

ABSTRACT

Gas-liquid membrane contactors are promising alternatives to conventional absorption technologies. However, despite their significant advantages, such systems face the major problem of gradual wetting of the porous polymeric membranes with liquid absorbents. In fact, wetting of porous polymeric membranes by liquid absorbents increases the mass transfer resistance of the membrane phase, which in turn, reduces the gas absorption efficiency. Accordingly, in this paper, the effect of membrane wetting on mass transfer resistance and absorption efficiency has been studied. The influence of effective parameters on membrane wetting phenomenon, such as absorbent and membrane properties, is investigated. In addition, different prevention methods of membrane wetting is discussed in detail. The results show the increase in the rate of wetting at high velocity and pressure of the absorbent. In the case of absorbents-containing organic compounds, their surface tension is decreased rapidly with the increasing concentration of organic compounds, which increased the wetting rate of the membrane. In addition, studies on various polymeric membranes have shown that the structural and chemical changes of the membrane surface, which occur due to long-term contact of the membranes with amine absorbents, strongly increase the wetting of the membranes, and thus, its functionality. Moreover, studies have shown that modifying the surface of membranes is one of the most effective methods to prevent the problem of wetting. By modifying the surface, the free energy of the membrane surface can be reduced and its roughness can be increased, thus increasing the hydrophobicity of the membrane surface. Among these, nanotechnology has been introduced as one of the most important technologies in the production of superhydrophobic membranes to prevent the problem of wetting the porous polymeric membranes.

Keywords:

membrane contactors,
wetting,
superhydrophobic,
nanotechnology,
membrane surface
modification

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: paryaamirabedy@yahoo.com

Please cite this article using:

Amirabedi P., Raveshiyan S., Yegani R., Reducing the Wettability of Porous Polymeric Membranes in Membrane Contactors: An Overview on the Methods and Their Effective Parameters, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 181-200, 2022.

کاهش ترشوندگی غشاهای متخلخل پلیمری در تماس‌دهنده‌های غشایی: مروری بر روش‌ها و عوامل مؤثر بر آن

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۳،

صفحه ۲۰۰-۱۸۱، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.3169.2156

پریا امیرعابدی^{۱*}، صبا روشیان^۲، رضا یگانی^۲

۱- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، دانشکده مهندسی شیمی، کد پستی ۶۳۹۷۳-۶۳۶۱۶

۲- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

دریافت: ۱۴۰۱/۳/۹، پذیرش: ۱۴۰۱/۶/۲۰

چکیده

تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای برای فناوری‌های جذب متداول هستند. چنین سامانه‌هایی با وجود داشتن برتری‌های مهم، با مشکل عمده ترشوندگی تدریجی غشاهای متخلخل پلیمری با جاذب مایع مواجه هستند. در حقیقت، ترشوندگی غشاهای متخلخل پلیمری با جاذب‌های مایع، موجب افزایش مقاومت انتقال جرم فاز غشا می‌شود که در نتیجه آن بازده جذب گاز کاهش می‌یابد. بر این اساس، در مقاله حاضر اثر ترشوندگی غشا بر مقاومت انتقال جرم و بازده جذب و نیز اثر عوامل مؤثر بر پدیده ترشوندگی غشا مانند خواص جاذب و خواص غشا بررسی و نیز روش‌های مختلف جلوگیری از ترشوندگی غشا به تفصیل بحث شده است. نتایج مطالعات حاکی از افزایش مقدار ترشوندگی در سرعت و فشار زیاد مایع جاذب است. همچنین، کشش سطحی در جاذب‌های دارای ترکیبات آلی با افزایش غلظت ترکیبات آلی به سرعت کاهش می‌یابد که افزایش مقدار ترشوندگی غشا را در پی دارد. بررسی‌های انجام‌شده درباره غشاهای مختلف پلیمری نشان داد، تغییرات ساختاری و شیمیایی سطح غشا که در اثر تماس بلندمدت غشا با جاذب‌های آمینی روی می‌دهد، به شدت مقدار ترشوندگی غشا و در نتیجه قابلیت عملکرد آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین، مطالعات انجام‌شده نشان داد، اصلاح سطح غشاها یکی از کارآمدترین روش‌ها برای جلوگیری از مشکل ترشوندگی آن‌هاست. با انجام اصلاح سطح می‌توان انرژی آزاد سطح غشا را کاهش و زبری آن را افزایش داد و بدین ترتیب موجب افزایش قدرت آب‌گریزی سطح غشا شد. در این میان، نانوفناوری یکی از مهم‌ترین فناوری‌ها در تولید غشاهای ابرآب‌گریز در جلوگیری از مشکل ترشوندگی غشاهای متخلخل پلیمری معرفی شده است.

واژه‌های کلیدی

تماس‌دهنده‌های غشایی،

ترشوندگی،

ابرآب‌گریز،

نانوفناوری،

اصلاح سطح غشا

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
paryaamirabady@yahoo.com

فهرست مطالب

| | |
|---|-----|
| ۱- مقدمه..... | ۱۸۳ |
| ۲- مدل انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی و ترشوندگی غشا..... | ۱۸۴ |
| ۳- اثر ویژگی‌های جاذب بر ترشوندگی..... | ۱۸۶ |
| ۳-۱ شرایط عملیاتی جاذب..... | ۱۸۶ |
| ۳-۲ نوع جاذب..... | ۱۸۷ |
| ۳-۳ غلظت جاذب..... | ۱۸۷ |
| ۴- اثر ویژگی‌های غشا بر ترشوندگی..... | ۱۸۷ |
| ۵- پایداری غشا و اثر آن بر ترشوندگی..... | ۱۸۸ |
| ۵-۱ تغییرات ساختاری..... | ۱۸۸ |
| ۵-۲ تغییرات شیمیایی..... | ۱۸۸ |
| ۶- مشخصه‌های مؤثر در جلوگیری از وقوع پدیده ترشوندگی..... | ۱۸۹ |
| ۶-۱ بهینه‌کردن شرایط عملیاتی..... | ۱۸۹ |
| ۶-۲ انتخاب مایع جاذب با کشش سطحی مناسب..... | ۱۸۹ |
| ۶-۳ استفاده از غشاهای نامتقارن با لایه رویی متراکم..... | ۱۸۹ |
| ۶-۴ استفاده از غشاهای آب‌گریز..... | ۱۸۹ |
| ۶-۴-۱ فلونوروپلیمرها..... | ۱۹۰ |
| ۶-۴-۲ غشاهای پلی‌تترافلورواتیلن..... | ۱۹۱ |
| ۶-۴-۳ غشاهای پلی‌(وینیلیدن فلوراید)..... | ۱۹۱ |
| ۶-۵ اصلاح سطح غشاهای..... | ۱۹۱ |
| ۶-۵-۱ اضافه‌کردن افزودنی‌ها و نانوذرات معدنی..... | ۱۹۲ |
| ۶-۵-۲ افزودنی‌ها..... | ۱۹۲ |
| ۶-۵-۳ نانوذرات معدنی..... | ۱۹۲ |
| ۶-۵-۴ پوشش‌دهی سطح و پیوندزنی..... | ۱۹۳ |
| ۷- نتیجه‌گیری..... | ۱۹۴ |
| ۸- مراجع..... | ۱۹۵ |

۱- مقدمه

تصفیه گاز طبیعی به‌منظور کاهش خطرهای ناشی از گازهای اسیدی (مانند کربن دی‌اکسید) و افزایش ارزش گرمایی و صادراتی گاز انجام شده که در اصطلاح شیرین‌سازی گاز طبیعی نامیده می‌شود. کربن دی‌اکسید یکی از رایج‌ترین آلودگی‌های موجود در گاز طبیعی است. جداسازی این گاز باعث کاهش حجم گاز انتقال‌یافته و در نتیجه کاهش قطر لوله‌های انتقال و نیز کاهش هزینه‌های تقویت فشار در مسیرهای طولانی می‌شود. افزون بر این، حدود ۸۰٪ از گازهای گلخانه‌ای دارای کربن دی‌اکسید بوده که با توجه به داشتن سهم زیاد در گرمایش جهانی حذف این گاز بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر، این گاز می‌تواند با آب ترکیب شود و کربنیک اسید

خورنده را تشکیل دهد. بر این اساس به لوله‌های خاصی نیاز است که موجب افزایش هزینه‌های انتقال می‌شود. بنابراین نیاز است، مقدار کربن دی‌اکسید در خطوط انتقال به کمتر از ۲٪ برسد [۱،۲].

گاز طبیعی منبع انرژی کم‌کربن و پاک است که به‌طور فزاینده‌ای جایگزین منابع انرژی با آلودگی زیاد مانند زغال‌سنگ و بنزین می‌شود [۳]. همچنین این منبع در بسیاری از موارد صرفه اقتصادی بیشتری نسبت به سایر منابع تأمین انرژی دارد، به‌طوری‌که نتایج مطالعات گوناگون حاکی از افزایش تقاضای جهانی گاز طبیعی برای مصارف گوناگون است [۴]. از این‌رو، رشد طرح‌های تعریف‌شده در حوزه گاز طبیعی و به‌ویژه در زمینه تصفیه این گاز بسیار زیاد است [۵]. بر این اساس به فناوری‌های انعطاف‌پذیر و مؤثری نیاز است که قابلیت زدایش گازهای اسیدی در محدوده زیاد سرعت جریان را داشته باشند [۶].

مطالعات نشان می‌دهد، فرایند تصفیه گاز به روش‌های معمولی با مشکلات زیادی همراه بوده و نیز نیازمند سرمایه زیاد برای انجام عملیات است. بنابراین بسیاری از پژوهشگران در تلاش هستند، تا با افزایش کارایی این فرایندها از مشکلات آن‌ها بکاهند. متداول‌ترین فرایند تصفیه گاز، با استفاده از برج‌های جذب آمین است. اما، امروزه به‌دلیل اقتصادی‌نبودن این فرایند و مشکلاتی از قبیل ماندگی، طغیان، کف‌زایی و کانالی‌شدن جریان‌ها، استفاده از فرایندهای جایگزینی مانند فرایندهای غشایی به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است. فرایندهای غشایی به‌دلیل برتری‌های فراوانی که نسبت به روش‌های سنتی جذب با حلال دارند، به‌عنوان یکی از جدیدترین و نیز پربازده‌ترین روش‌های جداسازی و خالص‌سازی گازها به‌شمار می‌آیند. فناوری‌های غشایی مختلفی در زمینه جداسازی گازها وجود دارد که در این میان تماس دهنده‌های غشایی اهمیت ویژه‌ای دارند.

تماس دهنده‌های غشایی دسته‌ای از تجهیزات غشایی هستند که فاز گاز و مایع را بدون اینکه در یکدیگر پراکنده شوند، در تماس با هم قرار می‌دهند. فاز گاز در یک سمت غشا و فاز مایع به‌عنوان جاذب در سمت دیگر آن جریان دارد و سطح تماس گاز و مایع در دهانه منفذهای غشا تشکیل می‌شود. در این سامانه‌ها برخلاف دستگاه‌های جذب متداول صنعتی، جریان‌های گاز و مایع مستقل از یکدیگر هستند و به‌راحتی می‌توان به عملیات انعطاف‌پذیر، بدون مشکلات نشست‌کردن، ماندگی، طغیان و کف‌زایی دست یافت. این سامانه‌ها سطح ویژه بسیار زیاد، مشخص و ثابتی دارند و جایگزین نویدبخشی برای دستگاه‌های سنتی جذب گاز و راه‌حلی برای غلبه بر معایب آن‌ها هستند [۷،۸]. در شکل ۱ تصویری از تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع در فرایند جذب و دفع گاز آورده شده است.

جدول ۱- سطح تماس ویژه برخی از انواع تماس دهنده‌ها.

Table 1. Specific surface area of some contactor equipment.

| Contactor | Specific surface area (m ² /m ³) | Reference |
|------------------------------|---|-----------|
| Mechanically agitated column | 50-150 | 12 |
| Packed column | 100-800 | 13 |
| Free dispersion column | 1-10 | 12 |
| Membrane contactor | 1500-3000 | 14 |

- غشاهای پلیمری به دلیل عمر کوتاه باید به‌طور مداوم تعویض شوند که این مسئله ممکن است، موجب افزایش هزینه‌ها شود.
 - ترشوندگی غشا به‌کمک مایع جاذب باعث افزایش مقاومت انتقال جرم غشا می‌شود که این مسئله مهم‌ترین مشکل موجود در تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع است.
 از این‌رو، در مقاله مروری حاضر سعی شده است تا ابتدا مدل انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی بیان شده و سپس مهم‌ترین روش‌های جلوگیری از ترشوندگی غشاها در این تجهیزات به‌طور تفصیلی بیان شود.

۲- مدل انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی و ترشوندگی غشا

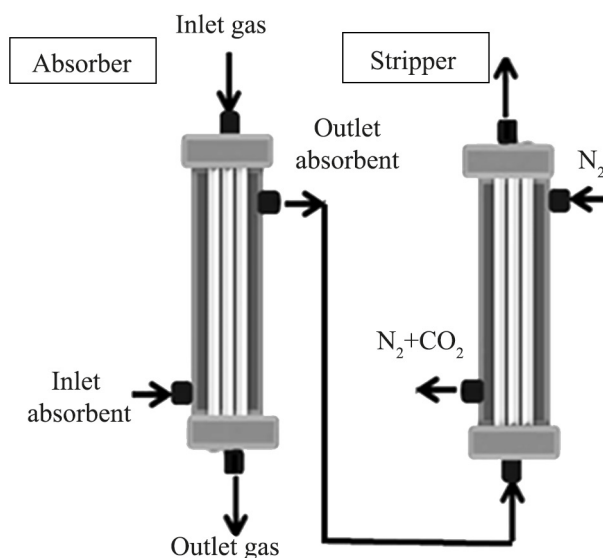
فرایند انتقال جرم در تماس دهنده غشایی در شکل ۲ نشان داده شده است. این فرایند شامل سه مرحله اصلی است که عبارت از [۱۷]:
 - انتقال گاز حل شده از میان توده فاز گاز تا سطح غشا؛
 - انتقال گاز از میان منفذهای غشا و
 - انتقال از سطح مشترک مایع-غشا به داخل توده مایع.
 ضریب کلی انتقال جرم در فاز مایع (K_{o1}) به‌وسیله مدل مقاومت‌های متوالی بیان می‌شود که در معادله (۱) آمده است:

$$\frac{1}{K_{o1}} = \frac{1}{k_1} + \frac{Hd_o}{k_m d_{in}} + \frac{Hd_o}{k_g d_i} \quad (1)$$

در این معادله k_g ، k_m و k_1 به ترتیب ضرایب انتقال جرم موضعی فاز گاز، غشا و مایع است. با توجه به این معادله، مقاومت کل برابر مجموع مقاومت‌های فاز گاز، غشا و مایع است. نکته شایان توجه این است که مقاومت غشا وقتی خیلی زیاد می‌شود که منفذهای آن با مایع جاذب تر شده باشند. بدین ترتیب همان‌طوری که قبلاً نیز اشاره

مهم‌ترین برتری تماس دهنده‌های غشایی نسبت به سایر دستگاه‌های تماس دهنده متداول شامل موارد زیر است [۹-۱۱]:

- جریان‌های گاز و مایع مستقل از یکدیگر هستند، به‌طوری که سرعت جریان هر دو سیال را به راحتی می‌توان تغییر داد.
 - افزایش مقیاس یا کاهش آن در این سامانه‌ها آسان و به‌طور خطی است.
 - سطح مشترک بین دو فاز گاز و مایع مشخص است و به شرایط عملیاتی بستگی ندارد.
 - مشکلاتی از قبیل طغیان، ماندگی و کف‌زایی وجود ندارد.
 - سطح به‌ازای واحد حجم زیادی دارد.
 - شامل هیچ بخش متحرکی نیست و کنترل و نگهداری آن‌ها آسان‌تر است.
 - مقدار مصرف انرژی در آن کم است.
- در جدول ۱ سطح تماس ویژه برخی از تماس دهنده‌ها مقایسه شده است. از سوی دیگر باید توجه داشت، اگرچه تماس دهنده‌های غشایی برتری‌های زیادی نسبت به سامانه‌های رایج جذب گاز دارند، اما معایب و مشکلاتی نیز درباره این تجهیزات مطرح است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۵، ۱۶]:
- وجود غشا مقاومت اضافی را برای انتقال جرم به‌وجود می‌آورد که در ستون‌های جذب چنین موردی وجود ندارد. این مقاومت اضافی می‌تواند بر انتقال جرم کلی غشا اثر منفی بگذارد.

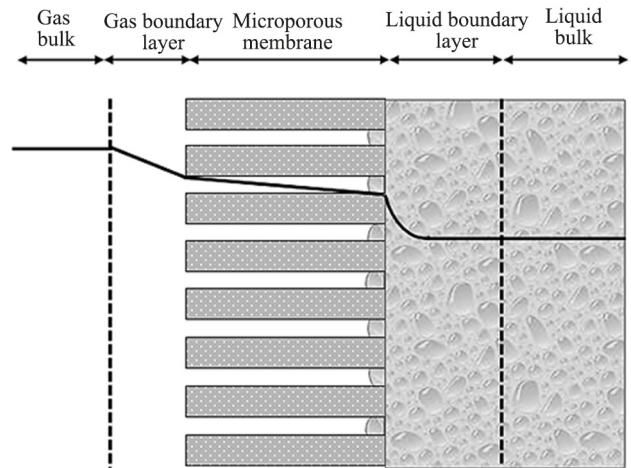


شکل ۱- طرح کلی تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع در فرایند جذب و دفع گاز.

Fig. 1. A scheme of gas-liquid membrane contactors in the process of gas absorption and stripping.

این حالت مقاومت نفوذ در منافذ غشا حداقل می‌شود.

غشاهایی نظیر غشاهای پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) و پلی‌وینیلیدن فلئوراید (PVDF) که برای جداسازی گاز در تماس دهنده‌های غشایی استفاده می‌شوند، به‌طور معمول آب‌گریز هستند. با وجود این، جاذب‌ها به‌ویژه محلول‌های آبی ترکیبات آلی مانند آلکانول آمین‌ها می‌توانند درون بخشی از منافذهای غشاهای آب‌گریز نفوذ کنند. دلیل این موضوع را می‌توان به کشش سطحی کم جاذب‌های آمینی نسبت داد که باعث نفوذ آسان‌تر این جاذب‌ها به درون منافذهای غشا می‌شود. مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد، خواص سطحی پلیمر تحت تأثیر واکنش شیمیایی یا برهم‌کنش فیزیکی با محلول‌های آمین قرار می‌گیرد [۱۸،۱۹]. افزون بر این، تبخیر جاذب و در ادامه میعان بخارات در داخل منافذهای غشاهای پلیمری اتفاق می‌افتد و قابل پیشگیری نیز نیست که این موضوع باعث تغییرات ساختاری غشاها می‌شود و در نتیجه ترشوندگی غشا را در پی خواهد داشت [۲۰-۲۲]. در این صورت، سومین حالت یعنی حالت ترشوندگی جزئی اتفاق خواهد افتاد که در اثر آن، منافذهای غشا به مرور زمان طی عملیات بلندمدت دچار پدیده ترشوندگی خواهند شد (شکل ۳ (c)). ترشوندگی جزئی مقاومت انتقال جرم کلی را افزایش می‌دهد و اثر منفی بر پایداری غشا طی عملیات بلندمدت خواهد داشت [۲۳،۲۴]. Rangwala و همکاران [۲۰] گزارش کردند، زمانی که ترشوندگی جزئی (< ۲٪) در غشا اتفاق بیفتد، مقاومت فاز غشا می‌تواند تا بیش از ۶۰٪ مقاومت انتقال جرم کلی افزایش یابد. همچنین Wang و همکاران [۲۵] مشاهده کردند، جذب CO_2 در حالت بدون ترشوندگی ۶ برابر بیشتر از حالتی است که غشا دچار حالت ترشوندگی می‌شود. آن‌ها دریافتند، وقتی غشا تا ۵٪ دچار

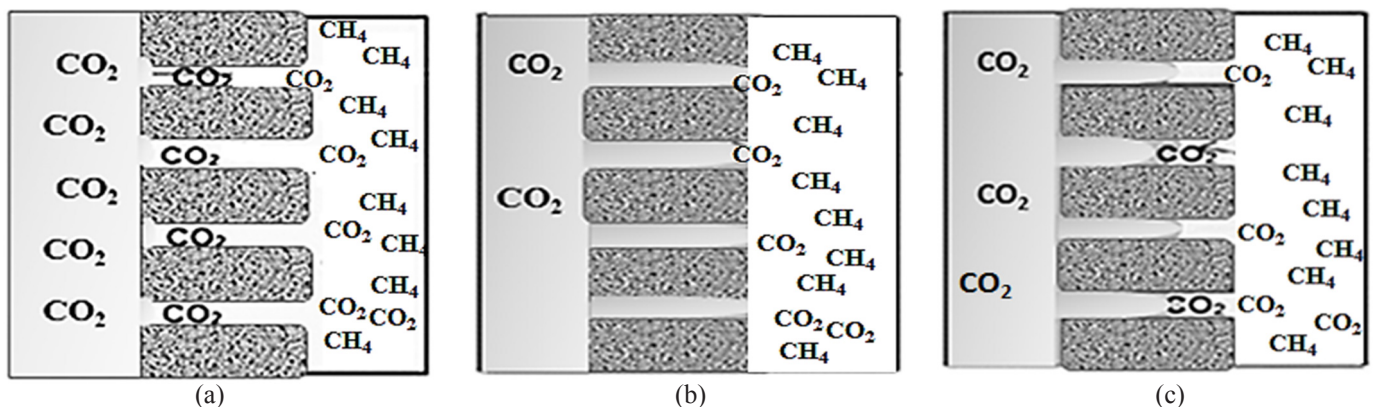


شکل ۲- طرحی از نحوه انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع لیاف توخالی.

Fig. 2. The schematic of the mass transfer in a hollow fiber gas-liquid membrane contactor.

شد، مهم‌ترین مشکلی که درباره تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع مطرح بوده، مشکل ترشوندگی غشاست [۱۵،۱۶].

با توجه به خواص غشا، منافذ غشا می‌تواند برای غشاهای آب‌گریز با گاز و برای غشاهای آب‌دوست با مایع پُر شود که بر این اساس دو حالت اتفاق خواهد افتاد: حالت ترناشدگی و حالت ترشوندگی کامل. در حالت کلی انتظار می‌رود، غشاهای آب‌گریز طی عملیات تر نشوند که در این صورت منافذهای آن‌ها از گاز پُر می‌شود (شکل ۳ (a)). در غشاهای آب‌دوست نیز منافذهای غشا طی عملیات با مایع پُر می‌شود و حالت ترشوندگی کامل روی می‌دهد (شکل ۳ (b)). در حالت ترناشدگی بیشترین ضریب انتقال جرم وجود خواهد داشت که در



شکل ۳- نمایی از حالت‌های مختلف در مدول تماس دهنده‌های غشایی: (a) حالت ترناشدگی، (b) حالت ترشوندگی کامل و (c) حالت ترشوندگی جزئی.

Fig. 3. A view of different modes in a membrane contactor module: (a) non-wetting mode, (b) complete wetting mode, and (c) partial wetting mode.

ترشوندگی غشاهای آب‌گریز مختلف که در تماس با انواع جاذب‌ها قرار می‌گیرند، سازوکار پیچیده‌ای دارد، زیرا که ماهیت غشاها و روش‌های تهیه آن‌ها یکسان نیست [۳۳].

شایان ذکر است، به‌منظور جلوگیری از پدیده ترشوندگی در تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع، باید عملیات در فشاری کمتر از فشار نفوذ بحرانی انجام شود. با توجه به اینکه مشخصه‌های زیادی وجود دارند که فشار نفوذ بحرانی و در نتیجه پدیده ترشوندگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند، بنابراین در ادامه این مشخصه‌ها بررسی می‌شوند.

۳- اثر ویژگی‌های جاذب بر ترشوندگی

مایع جاذب نقش مهمی در مقدار ترشوندگی غشا در عملیات بلندمدت دارد. اثرهای فاز مایع شامل شرایط عملیاتی فاز مایع، نوع جاذب و غلظت آن است [۳۶-۳۴]، که در ادامه شرح مختصری از هر یک از این عوامل آمده است.

۳-۱ شرایط عملیاتی جاذب

فشار و سرعت مایع جاذب از جمله شرایط عملیاتی جاذب هستند که پدیده ترشوندگی را تحت تأثیر قرار می‌دهند. پژوهشگران زیادی اثر سرعت مایع جاذب بر ترشوندگی غشا را طی عملیات جذب CO_2 بررسی کرده‌اند. نتایج حاکی از افزایش مقدار ترشوندگی در سرعت‌های زیاد جاذب است. Boributh و همکاران [۳۷] نشان دادند، با افزایش سرعت مایع از 0.1 m/s تا 0.4 m/s ، نسبت ترشوندگی غشا با ضریب تقریبی ۸ افزایش یافت. دلیل این مقدار افزایش در نسبت ترشوندگی ناشی از کاهش مقاومت لایه مرزی فاز مایع (k/l) با افزایش سرعت مایع است که موجب افزایش سهم مقاومت مایع موجود در منفذهای غشا می‌شود [۳۵].

افزون بر سرعت مایع جاذب، فشار عملیاتی سمت مایع نیز می‌تواند ترشوندگی منفذهای غشا و در نتیجه مقاومت انتقال جرم فاز غشا را تحت تأثیر قرار دهد [۳۴، ۳۸]. در واقع می‌توان گفت، با کاهش فشار فاز مایع به زیر فشار نفوذ بحرانی، شرایط ترشوندگی کامل می‌تواند به ترشوندگی جزئی (یا حتی خیس‌نشدن، در مورد غشاهای خیلی آب‌گریز) تغییر یابد [۳۹]. نکته حائز اهمیت این است که نسبت ترشوندگی با افزایش فشار جاذب افزایش می‌یابد. مطالعات Lu و همکاران [۳۴] نشان داد، با افزایش فشار عملیاتی سمت مایع، ضرایب انتقال جرم کلی به سرعت کاهش می‌یابد.

ترشوندگی شود، کاهش در ضریب انتقال جرم کلی می‌تواند به ۲۰٪ برسد. سازوکار ترشوندگی غشا همچنان توسط پژوهشگران مورد بحث است، زیرا برهم‌کنش میان حلال و غشا هنوز به‌طور کامل شناخته نشده است [۲۶].

درجه ترشوندگی منفذهای غشا در غشای دارای ساختار مشخص با فشار نفوذ بحرانی سنجیده می‌شود. فشار نفوذ بحرانی کمترین فشار لازم برای ترشوندگی منفذهای غشا به وسیله مایع جاذب است [۲۷، ۲۸]. مقدار فشار نفوذ بحرانی (ΔP_c) در منفذهای کوچک متقارن که ساختاری استوانه‌ای دارند، می‌تواند با معادله Young-Laplace نشان داده شود [۲۹]:

$$\Delta P = -\frac{4\sigma_1 \cos\theta}{r_p} \quad (2)$$

در این معادله، σ_1 ، θ و r_p به ترتیب نشان‌دهنده تنش سطحی مایع، زاویه تماس بین فاز مایع و غشا و اندازه شعاع بزرگ‌ترین منفذ است. نکته شایان توجه این است که بیشتر غشاها منفذ استوانه‌ای ندارند. بنابراین، Franken و همکاران [۳۰] ضریب عددی β را برای منفذهایی که ساختار نامنظم دارند، در معادله Young اضافه کردند:

$$\Delta P = -\frac{4\beta\sigma_1 \cos\theta}{r_p} \quad (3)$$

که برای حفره‌های استوانه‌ای $\beta = 1$ و برای منفذهای غیراستوانه‌ای $0 < \beta < 1$ در نظر گرفته شده است.

در مدول غشای الیاف توخالی با جریان‌های گاز و مایع مخالف، افت فشار در امتداد الیاف به دلیل فشار عبوری بیشتر می‌تواند به ترشوندگی منفذهای غشایی در ورودی مایع منجر شود [۳۱]. با توجه به معادله (۲)، فشار نفوذ را می‌توان با کاهش اندازه منفذهای غشا و افزایش کسینوس زاویه تماس بین مایع جاذب و سطح غشا افزایش داد که با افزایش اختلاف قطبیت میان سطح غشا و فاز مایع در تماس امکان‌پذیر است.

Zhang و همکاران [۳۲] ترشوندگی غشای PVDF به دلیل نفوذ مولکول‌های محلول جاذب مونواتانول‌آمین (MEA) را به درون شبکه پیوند عرضی غشا گزارش کردند. آن‌ها دریافته‌اند، نفوذ مولکول‌های جاذب باعث تورم غشا پس از عملیات بلندمدت شد که در پی آن انرژی سطحی غشا به وسیله مولکول‌های MEA قطبی افزایش یافت و این موضوع به کاهش آب‌گریزی سطح غشا منجر شد. در این باره، هیچ مدرکی مبنی بر اینکه واکنش شیمیایی در ترشوندگی غشا نقش داشته، ارائه نشده است. این موضوع به این واقعیت منجر می‌شود که

۲-۳ نوع جاذب

عملیات جذب در تماس دهنده غشایی ممکن است، به صورت فیزیکی یا شیمیایی انجام شود. در جذب فیزیکی، جزء مدنظر در فاز گازی به طور فیزیکی جذب جاذب می‌شود، در حالی که در جذب شیمیایی، واکنش شیمیایی بین جزء گازی و فاز جاذب صورت می‌گیرد. جاذب‌های واکنش دهنده به دلیل سرعت و قابلیت جذب بیشتر به جاذب‌های فیزیکی ترجیح داده می‌شوند که این ویژگی کاهش در مقدار مصرف حلال را نیز در پی دارد.

یکی از عوامل مهمی که در جاذب‌ها مطرح است، مقدار کشش سطحی آن‌هاست. انتخاب جاذب با کشش سطحی مناسب می‌تواند احتمال ترشوندگی غشا را کاهش دهد. جاذب تجاری قابل قبول برای جذب CO_2 باید از شار جذب و پایداری شیمیایی زیادی برخوردار باشد و در برابر فشار بخار، خوردگی کمی نشان دهد [۴۰]. از آنجا که غشاهای استفاده شده در تماس دهنده‌های غشایی آب‌گریز هستند، مایع با کشش سطحی کم تمایل بیشتری را برای وارد شدن به داخل منافذها و ترکردن غشا دارد، در حالی که جاذب با کشش سطحی بیشتر سخت‌تر وارد منافذهای غشا می‌شود. مواد آلی کشش سطحی مواد جاذب را کاهش می‌دهند و متأسفانه اکثر جاذب‌های مرسوم که مواد آمینی هستند، پایه آلی دارند. همین موضوع باعث شده است، پژوهش‌های متعددی در زمینه استفاده از جاذب‌های خاص یا اصلاح خواص سطحی غشاها آغاز شود [۴۱، ۴۲]. از سوی دیگر، سازگاری شیمیایی جاذب با مواد به کاررفته در ساختار غشا نیز عامل مهم دیگری بوده که در پایداری شیمیایی تماس دهنده‌های غشایی مؤثر است. ناسازگاری مایع جاذب با مواد به کاررفته در ساختار غشا موجب تغییر ساختار منافذهای غشا می‌شود و فشار نفوذ بحرانی غشا را کاهش می‌دهد [۱۸].

در فرایند حذف CO_2 به کمک تماس دهنده‌های غشایی، جاذب‌های مختلفی چون آب خالص، محلول‌های آبی سود، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم کربنات، آمین‌ها و نمک‌های آمینواسیدی بررسی شده‌اند که در این میان آلکانول آمین‌ها به دلیل سرعت واکنش زیاد بیشتر مورد توجه پژوهشگران واقع شده‌اند. به طور کلی، واکنش‌پذیری آمین‌های نوع اول مانند مونواتانول آمین (MEA) بیشتر از آمین‌های نوع دوم مانند دی‌اتانول آمین (DEA) و آمین‌های نوع سوم مانند متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) است [۴۳]. در حال حاضر، تمرکز بر توسعه جاذب‌هایی قرار گرفته است که از نظر کارایی جذب و هزینه بازیابی بهتر از MEA عمل می‌کنند [۴۴]. کاظمی و همکاران [۴۵] نانوسیال دارای نانولوله کربن (CNT) و SiO_2 را برای افزایش مقدار جذب CO_2 در تماس دهنده غشایی گاز-مایع مطالعه کردند. در این

پژوهش نتایج تجربی و پیش‌بینی‌های مدل با یکدیگر مقایسه شدند که نتایج حاکی از تطابق خوب آن‌ها بود. نتایج شبیه‌سازی نشان داد، اضافه کردن ۰/۰۵٪ وزنی نانوذرات SiO_2 می‌تواند سرعت جذب را تا ۱۶٪ افزایش دهد. از سوی دیگر CNT به دلیل قدرت جذب سطحی و آب‌گریزی زیاد نتایج بهتری نسبت به نانوذرات SiO_2 نشان داد. به طوری که افزودن ۰/۰۵٪ وزنی CNT سرعت جذب را تا ۳۴٪ افزایش داد. در این میان به منظور عملکرد بهتر نانوذرات در داخل جاذب، مقدار نانوذرات به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۰۴ برای SiO_2 و CNT به دست آمدند.

۳-۳ غلظت جاذب

افزون بر نوع جاذب، غلظت جاذب نیز در مقدار ترشوندگی غشا مؤثر است [۳۰، ۳۷، ۴۶]. بر اساس نوع جاذب، افزایش در غلظت آن می‌تواند موجب افزایش یا کاهش در کشش سطحی محلول جاذب شود که این مسئله نیز به تغییر قابلیت ترکنندگی جاذب منجر می‌شود. اگر مایع جاذب دارای ترکیبات آلی باشد، کشش سطحی آن با افزایش غلظت ترکیبات آلی به سرعت کاهش می‌یابد. این موضوع، افزایش مقدار ترشوندگی غشا را در پی دارد. افزون بر این، اگر غلظت ترکیب آلی بیش از مقدار بحرانی شود (حداکثر غلظت مجاز)، زاویه تماس بین غشا و جاذب به کمتر از 90° کاهش می‌یابد که در این حالت مایع جاذب می‌تواند سطح غشا را خیس کرده و به داخل منافذهای آن نفوذ کند. حداکثر مقدار غلظت مجاز با استفاده از روش قطره نفوذ (penetration drop) قابل اندازه‌گیری بوده و در این غلظت است که کشش سطحی مایع جاذب با کشش سطحی بحرانی خودش برابر است [۳۰].

۴- اثر ویژگی‌های غشا بر ترشوندگی

افزون بر ماهیت جاذب و شرایط عملیاتی، ترشوندگی با هندسه منافذها و ترکیب شیمیایی غشا نیز کنترل‌پذیر است. در حالت کلی، غشاهای با انرژی سطحی کم تمایل کمتری برای ترشوندگی دارند. مقدار آب‌گریزی سطح می‌تواند با اندازه زاویه تماس قطره‌ای پیش‌بینی شود که روی سطح آن تشکیل می‌شود. به طور معمول، سطوحی با زاویه تماس بیش از 90° تمایل کمتری برای ترشدن نشان می‌دهند. از سوی دیگر، مقدار ترشوندگی غشا افزون بر انرژی آزاد سطح به خواص فیزیکی آن مانند مقدار ناهمواری، تخلخل و اندازه منافذهای سطح نیز وابسته است. به طور کلی، غشا با منافذهای بزرگ به راحتی

می‌یابد. نتایج مشابهی را Fang و همکاران [۵۲] درباره غشاهای الیاف توخالی PP برای دفع CO₂ با استفاده از جاذب MEA گزارش کرده‌اند. نتایج آن‌ها نشان داد، اندازه قطر منفذها از ۰/۰۸۲ μm در غشاهای اولیه به ۰/۱۰۵ μm در غشاهای به‌کار رفته برای دفع CO₂ در تماس دهنده غشایی افزایش یافت.

همان‌طور که پیش از این نیز بیان شد، اندازه منفذهای سطح یکی از عوامل مهم در تعیین مقدار ترشوندگی غشاست. بر اساس معادله‌های (۲) و (۳) افزایش اندازه منفذهای غشا موجب کاهش فشار نفوذ بحرانی غشا می‌شود که ترشدن بیشتر غشا را در پی دارد. Lv و همکاران [۵۳] اثر زمان غوطه‌وری غشاهای آب‌گریز PP در جاذب MEA را بر اندازه فشار نفوذ بحرانی غشا بررسی کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد، افزایش زمان غوطه‌وری از ۰ تا ۹۰ روز به افزایش اندازه منفذهای غشا منجر شده است که کاهش مقدار فشار نفوذ بحرانی را در پی داشت. به‌طوری که برای غشای با اندازه منفذ ۰/۱ μm اندازه فشار نفوذ بحرانی پس از غوطه‌وری در داخل جاذب MEA به مدت ۹۰ روز، از ۲۵۰۰ kPa تا ۱۲۵ kPa کاهش یافت.

۵-۲ تغییرات شیمیایی

افزون بر تغییرات ساختاری، تغییرات شیمیایی نیز ممکن است، بر سطح غشا ایجاد شود که به‌واسطه اکسایش تخریبی یا واکنش‌های شیمیایی مواد غشا با محلول‌های آمینی ایجاد می‌شوند. Franco و همکاران [۱۹] احتمال اکسایش غشاهای الیاف توخالی PP را در داخل جاذب ۲۰٪ وزنی از MEA پس از گذشت ۶۸ h بررسی کردند. نتایج آزمون XPS نشان داد، مقدار عنصر اکسیژن روی سطح غشا، از ۰/۷۸٪ به ۱/۴۹٪ افزایش یافت که این نتیجه دلیلی بر اکسایش سطح غشا در مجاورت جاذب آمینی بود. مطالعات نشان داده است، تغییرات شیمیایی غشا (تخریب شیمیایی و واکنش شیمیایی بین مواد غشا و آمین‌ها) به تشکیل گروه‌های آب‌دوستی همچون C=O و C-O یا محصولات دارای گروه C-N مانند الکل‌ها، آلدهیدها، کتون‌ها و آمیدها منجر خواهد شد که این گروه‌ها سطح غشا را پوشش می‌دهند و موجب افزایش مقدار ترشوندگی غشا خواهند شد. صدیقی و همکاران [۵۴] دریافته‌اند، اندازه زاویه تماس غشاهای پلی‌اتیلن به‌ازای ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳۰٪ وزنی MEA از ۱۲۸/۴° به ۱۱۲/۲° کاهش یافته است و به‌ازای همین زمان غوطه‌وری در داخل جاذب ۱۰/۱۱٪ وزنی از ۲-آمینو-۲-هیدروکسی‌متیل-۳-پروپان‌دی‌ال (AHPD) به ۱۱۸/۶° رسید. همچنین، اضافه‌کردن ۵٪ وزنی از پی‌پیرازین (PZ) به محلول‌های آمینی باعث کاهش سرعت افت زاویه تماس شد، به‌طوری که اندازه زاویه تماس پس از طی شدن مدت زمان غوطه‌وری در

در فشار عملیاتی معین تر می‌شود. درجه ترشوندگی جزئی منفذهای غشا به کشش سطحی جاذب، زاویه تماس بین جاذب و سطح غشا و سازگاری شیمیایی جاذب با مواد غشا بستگی دارد [۹]. جاذب سازگار می‌تواند یکپارچگی غشا را حفظ کرده و از ترشوندگی آن جلوگیری کند [۴۷]. مطالعات نشان می‌دهد، این ویژگی‌ها شامل خواص شیمیایی سطح غشا (انرژی آزاد سطح) و ساختار غشاست (مقدار ناهمواری سطح، تخلخل و اندازه منفذها). همان‌طور که از معادله‌های (۲) و (۳) مشخص است، اندازه فشار نفوذ بحرانی برای غشاهایی با اندازه منفذهای کوچک بیشتر است. براساس نتایج مطالعات پدیده ترشوندگی برای غشاهای با اندازه منفذهای بزرگ‌تر و مقدار تخلخل بیشتر به‌راحتی اتفاق می‌افتد [۳۵، ۴۸، ۴۹]. بدین ترتیب، باید برای تخمین مقدار ترشوندگی غشا تمام خواص آن شامل مقدار انرژی آزاد سطح، ناهمواری سطح، تخلخل و اندازه منفذهای سطحی در نظر گرفته شود.

۵- پایداری غشا و اثر آن بر ترشوندگی

مقدار ترشوندگی غشا و در نتیجه قابلیت عملکرد آن به‌واسطه تغییرات ساختاری و شیمیایی سطح غشا که در اثر تماس بلندمدت غشا با جاذب‌های آمینی روی می‌دهد، به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد. کاهش پایداری غشاها از جمله پایداری ساختاری یا شیمیایی در چند پژوهش مطالعه شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

۵-۱ تغییرات ساختاری

Kamo و همکاران [۵۰] تغییرات ساختاری غشا را برای نخستین بار گزارش دادند. آن‌ها غشاهای پلی‌پروپیلن (PP) را به مدت ۳۰ min در جاذب‌های مختلف غوطه‌ور کرده و سپس مقدار تخلخل و شکل منفذهای آن را بررسی کردند. تصاویر SEM پیش از غوطه‌ور شدن در جاذب و پس از آن نشان داد، شکل منفذها در اثر غوطه‌وری تغییر یافته و اندازه آن‌ها بزرگ‌تر شده است. در پژوهشی دیگر Barbe و همکاران [۵۱] تغییرات ساختاری غشای PP را پس از مدت ۷۲ h غوطه‌وری در آب بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، اندازه منفذهای بزرگ‌تر افزایش و اندازه منفذهای کوچک‌تر کاهش یافته است. همچنین، نتایج مطالعات حاکی از این بود که ساختار سطح رویی غشای PP وقتی در تماس با جاذب MEA قرار می‌گیرد، تغییرات زیادی می‌کند. با بررسی اندازه قطر منفذهای غشا می‌توان دریافت، با افزایش زمان غوطه‌وری در جاذب مایع، اندازه حفره‌ها افزایش

آزمایشگاهی، بازده جذب CO_2 به $97/4\%$ و سرعت انتقال جرم به $23/48 \text{ mol/m}^2\text{h}$ رسید که نشان‌دهنده چشم‌انداز موفقیت‌آمیز این کار پژوهشی بود. بر این اساس، می‌توان گفت، برای دستیابی به عملیات جذب با قابلیت زیاد، نیاز است تا عملیات در شرایط بهینه انجام شود.

۶-۲ انتخاب مایع جاذب با کشش سطحی مناسب

با توجه به اینکه مایعات با کشش سطحی کم تمایل بیشتری به تراوش در داخل منافذهای غشا دارند، بنابراین استفاده از مایعی با کشش سطحی مناسب در کاهش مقدار ترشوندگی غشا مؤثر است. از سوی دیگر باید توجه داشت، انتخاب مایع جاذب با کشش سطحی زیاد ممکن است، باعث کاهش بازده جذب گاز شود. بر این اساس، در انتخاب مایع جاذب باید کم‌بودن مشکل ترشوندگی و نیز دستیابی به بازده زیاد جذب را هم‌زمان مورد توجه قرار داد [۵۹].

۶-۳ استفاده از غشاهای نامتقارن با لایه رویی متراکم

غشاهای نامتقارن با لایه رویی متراکم تمایل کمتری برای ترشدن نشان می‌دهند [۶۰-۶۲]. مطالعات نشان می‌دهد، با استفاده از روش وارونگی فاز القایی با ضدحلال می‌توان غشاهای متخلخل نامتقارن با لایه رویی متراکم از جنس پلیمرهایی مانند پلی(وینیلیدن فلئوراید) (PVDF) پلی‌ایمید (PI)، پلی‌سولفون (PSf) و پلی‌آمید (PA) تهیه کرد [۶۱]. Chen و همکاران [۶۰] مقاومت غشای متقارن و نامتقارن با لایه رویی متراکم PTFE را بررسی کردند که در تماس با جاذب‌های آمینی (AMP/MEA/PZ) بودند. آن‌ها مشاهده کردند، غشای نامتقارن PTFE مقدار ترشوندگی کمتری را در مقایسه با نوع متقارن نشان می‌دهد. دلیل این موضوع را می‌توان به وجود لایه متراکم با مقدار تخلخل کم و اندازه منافذهای کوچک نسبت داد که باعث می‌شود، جاذب به‌سختی بتواند از آن نفوذ کند. اما از سوی دیگر، غشاهای نامتقارن به‌دلیل داشتن لایه متراکم روی سطح غشا مقاومت انتقال جرم زیادی را ایجاد می‌کنند که این موضوع به کاهش مقدار جذب گاز منجر می‌شود.

۶-۴ استفاده از غشاهای آب‌گریز

یکی از ویژگی‌های اصلی هر ماده جامدی چگونگی رفتار مایعات روی سطح آن است که این ویژگی نقش مهمی در بسیاری از کاربردهای صنعتی دارد [۶۳]. هنگامی که قطره‌ای از مایع روی سطح جامدی قرار می‌گیرد، ممکن است در سراسر سطح برای تشکیل فیلم نازک و یکنواخت پخش شود یا اینکه به مقدار کمی پخش شده و به‌صورت قطره مجزا روی سطح باقی بماند. نحوه توزیع مایع روی

مجاورت PZ، برای جاذب MEA به $116/5^\circ$ و برای جاذب AHPD به $121/4^\circ$ رسید. در واقع PZ، به‌عنوان ماده‌ای برای غیرفعال کردن سطح عمل می‌کند و باعث افزایش کشش سطحی MEA و AHPD می‌شود. بدین ترتیب می‌توان ادعا کرد، محلول‌های آمینی دارای PZ به‌واسطه اثری که این ماده در کاهش مقدار ترشوندگی دارند، گزینه خوبی برای استفاده در تماس دهنده‌های غشایی هستند.

۶-۴-۱ مشخصه‌های مؤثر در جلوگیری از وقوع پدیده ترشوندگی

پس از بیان عوامل مؤثر بر پدیده ترشوندگی باید به دنبال راه حل‌های مناسب برای جلوگیری از به‌وجود آمدن این مشکل در تماس دهنده‌های غشایی بود. در همین راستا، روش‌های مختلفی برای جلوگیری از پدیده ترشوندگی غشاها پیشنهاد شده است که شامل موارد زیر است [۲۲]:

- بهینه‌کردن شرایط عملیاتی؛
- انتخاب مایع جاذب با کشش سطحی مناسب؛
- استفاده از غشاهای نامتقارن با یک لایه رویی متراکم؛
- استفاده از غشاهای آب‌گریز و
- اصلاح سطح غشاها.

۶-۴-۱-۱ بهینه‌کردن شرایط عملیاتی

مطالعات زیادی در زمینه مقایسه عملکرد تماس دهنده‌های مختلف در نظر گرفتن شرایط عملیاتی گوناگون انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد، در تماس دهنده‌های غشایی و نیز در ستون‌های جذب، تغییر سرعت جریان گاز، سرعت جریان مایع، غلظت محلول جاذب و فشار و دمای عملیاتی بر عملکرد جذب گاز مؤثر است [۳۴، ۴۸، ۵۵]. به‌عنوان مثال، حباب‌های گاز که در اثر فشار زیاد گاز به‌وجود می‌آیند، باعث کاهش بازدهی جداسازی در تماس دهنده غشایی می‌شوند. Kreulen و همکاران [۵۶] تشکیل حباب‌های گاز را در فشار زیاد گاز گزارش کرده‌اند. همچنین باید توجه داشت، عملکرد بلندمدت در فشار مایع زیاد، می‌تواند به ترشوندگی غشا منجر شود [۴۱، ۵۷]. Zhang و همکاران [۵۸] تماس دهنده غشایی دارای غشاهای سرامیکی تجاری را برای جذب CO_2 مطالعه کردند. در این پژوهش اثر جریان گاز، جریان مایع، غلظت و دمای جاذب بر بازده جذب CO_2 بررسی شد. آن‌ها دریافتند، با افزایش سرعت جریان گاز، سرعت جریان جاذب و غلظت آن، بازده جذب CO_2 افزایش یافته اما با افزایش دمای جاذب بازده جذب کاهش می‌یابد. در طول عملیات

است که نشان می‌دهد، غشاهای ساخته شده از PTFE بیشترین هزینه را در مقایسه با دو نوع دیگر دارند. گفتنی است، با توجه به اهمیت زیاد فلئوروپلیمرها در زمینه ساخت تماس دهنده‌های غشایی، این پلیمرها در ادامه بیشتر بررسی می‌شوند.

۶-۴-۱ فلئوروپلیمرها

فلئوروپلیمرها ترکیبات منحصر به فردی با خواص شایان توجه هستند که طی چند دهه گذشته توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده‌اند. به طور کلی، این نوع پلیمرها پایداری گرمایی، شیمیایی و مکانیکی زیادی دارند. پیوند شیمیایی قوی میان اتم کربن و فلئور در شکل‌گیری این خواص نقش مؤثری را ایفا می‌کند. همچنین، وجود اتم فلئور در فلئوروپلیمرها کاهش قطبیت، کاهش کشش سطحی و در برابر آن افزایش الکترون‌خواهی را به همراه دارد. این

جدول ۲- خواص عمومی برخی از غشاهای لیاف توخالی PTFE، PVDF و PP.

Table 2. General properties of some PTFE, PVDF and PP hollow fiber membranes.

| General properties | PTFE | PVDF | PP | Reference |
|------------------------|-------|-------|-------|-----------|
| Contact angle (degree) | 118.9 | - | - | 69 |
| | - | - | 122 | 70 |
| | - | 93.5 | 109.6 | 71 |
| | - | 84 | - | 72 |
| Porosity (%) | - | - | 40 | 25 |
| | 41 | - | - | 69 |
| | - | 85 | 60 | 71 |
| | 34 | - | - | 73 |
| | - | 80 | - | 72 |
| Average pore size (μm) | 1 | - | 0.25 | 47 |
| | 0.3 | - | - | 74 |
| | 0.29 | - | - | 69 |
| | - | - | 0.23 | 70 |
| | - | 0.16 | 0.15 | 71 |
| | - | 0.158 | - | 72 |
| Cost (US \$/m) | 23 | - | 0.01 | 47 |
| | 11.5 | 0.36 | 0.01 | 68 |

سطح، به نحوه رفتار جامد در برابر مایع بستگی دارد. رفتار ترشوندگی به طور کمی با اندازه‌گیری زاویه تماس مشخص می‌شود. زاویه تماس نیز زاویه‌ای است که مایع با سطح جامد می‌سازد. وقتی اندازه زاویه تماس آب با سطح کمتر از 90° باشد، سطح آب دوست است و سطح خاصیت ترشوندگی دارد. اما، زمانی که اندازه زاویه تماس بیش از 90° باشد، سطح آب‌گریز است. همچنین، سطوح با اندازه زاویه تماس بیش از 150° به عنوان سطوح ابرآب‌گریز شناخته می‌شوند. در عمل دو نوع زاویه تماس ایستا و پویا بررسی می‌شود. برای سطح کاملاً صاف، زاویه تماس ایستا به زاویه Yang نزدیک است که در ادامه توضیح داده می‌شود. زاویه تماس پویا زاویه تماس غیرتعادلی است. زاویه تماس ایستا با بررسی قطره ساکن روی سطح به دست می‌آید و مقدار آن با زاویه سنج نشان داده می‌شود. زاویه تماس پویا نیز حین رشد قطره (زاویه تماس پیش‌رو) و کاهش یا جمع‌شدگی (زاویه تماس پس‌رو) قطره آب اندازه‌گیری می‌شود. تفاوت زاویه تماس پیش‌رو و پس‌رو را پسماند زاویه تماس می‌نامند [۶۴]. دلایل متعددی از قبیل ناهمواری و ناهمگنی سطح موجب ایجاد پسماند زاویه تماس می‌شود. زمانی که پسماند زاویه تماس کوچک است، مایع به راحتی می‌تواند روی سطح جابه‌جا شود. پسماند زاویه تماس به طول مشترک مایع-جامد بستگی دارد. از این رو، افزایش زاویه تماس ایستا روی سطوح ابرآب‌گریز (نزیک شدن به 180°) باعث کاهش پسماند زاویه تماس می‌شود [۶۵].

با توجه به اینکه غشاهای میکرومتخلخل به عنوان عنصر کلیدی در تماس دهنده‌های غشایی عمل می‌کنند بنابراین انتخاب ماده پلیمری مناسب در ساخت غشا به عنوان اولین و اساسی‌ترین گام در بهبود عملکرد تماس دهنده‌های غشایی مطرح است [۶۶]. از آنجا که حلال‌های به کاررفته برای جذب CO_2 به طور معمول محلول‌های آبی ترکیبات آلی هستند، بنابراین استفاده از غشاهای آب‌گریز تا حد زیادی در کاهش مشکل ترشوندگی مؤثر است. طبق بررسی‌های انجام شده، اکثر غشاهای به کاررفته در این سامانه‌ها، از پلیمرهای آب‌گریزی مانند PTFE، PVDF و PP ساخته می‌شوند [۶۷]. بر اساس اندازه زاویه تماس، Khaisri و همکاران [۶۸] ترتیب مقاومت غشاها در برابر ترشوندگی را به صورت $PTFE > PP > PVDF$ بیان کردند. مطالعات انجام شده حاکی از این است که غشاهای ساخته شده از PTFE نسبت به سایر غشاها مقاومت زیادی را در برابر جاذب‌های مختلف طی زمان‌های طولانی نشان می‌دهند. اما، هزینه ساخت زیاد این غشاها و در دسترس نبودن آن‌ها از لحاظ تجاری استفاده از این نوع غشاها را در تماس دهنده‌های غشایی محدود کرده است. در جدول ۲ ویژگی‌های عمومی سه نوع غشای آب‌گریز مقایسه شده

سال و در فرایندهای مرتبط با تصفیه آب ۵ تا ۱۰ سال گزارش شده است. از سال ۱۹۸۰ تاکنون، مطالعات زیادی درباره غشاهای PVDF انجام شده است. با این وجود، ساخت غشای PVDF با عملکرد عالی هنوز هم به‌عنوان یکی از چالش‌های مهم مطرح است [۷۵].

نکته حائز اهمیت در این میان قیمت زیاد فلئوروپلیمرهایی همچون PTFE و PVDF در مقایسه با پلیمرهایی مانند PP و PE و نیز بحث وارداتی بودن این پلیمرهاست که استفاده از آن‌ها را در داخل کشور محدود کرده است. بدین ترتیب اگر در تماس دهنده‌های غشایی به‌جای استفاده از غشاهای گران‌قیمت مانند PTFE و PVDF بتوان با انجام عمل اصلاح سطح و افزایش قدرت آب‌گریزی غشاهای از غشاهای ارزان‌تر و با قابلیت دسترسی زیاد مانند PP و PE استفاده کرد، می‌توان تا حد زیادی صرفه اقتصادی فرایند را افزایش داد.

۶-۵ اصلاح سطح غشاهای

طبق مطالب پیش‌گفته، با افزایش ناهمواری روی سطح و ایجاد ساختارهای میکرو و نانو، می‌توان به زاویه تماس بزرگ و پسماند زاویه تماس کم و در نتیجه به آب‌گریزی زیاد دست یافت. از سوی دیگر، برای افزایش خاصیت آب‌گریزی می‌توان از موادی با انرژی سطحی کم برای اصلاح ساختارهای ناهموار بیان‌شده استفاده کرد. به‌عبارت دیگر، فرایند اصلاح سطح برای افزایش خاصیت آب‌گریزی سطوح، بر مبنای دو اصل اساسی یعنی افزایش ناهمواری سطح و کاهش انرژی آزاد آن انجام می‌شود [۷۶، ۷۷].

فرایند آب‌گریز کردن سطح به‌وسیله مواد با انرژی کم بدین شکل است که وقتی انرژی سطح جامد به‌حدی کاهش می‌یابد که از انرژی سطحی بحرانی آب کمتر می‌شود، در این حالت آب تمایل به جذب سطحی را از دست داده و بیشتر به‌شکل قطره روی سطح جمع می‌شود. به‌بیان دیگر می‌توان گفت، زمانی که قطره‌ای روی سطح قرار دارد، حالت تعادل بین نیروهای جاذب بین قطره و سطح، قطره و هوا و سطح و هوا به‌وجود می‌آید. حال اگر انرژی سطحی تا حد زیادی کاهش یابد، کشش میان قطره و هوا بیشتر می‌شود و تمایل قطره برای ماندن روی سطح کاهش می‌یابد، در حالی که وقتی انرژی سطحی سطح بیشتر از کشش بحرانی مایع است، قطره روی سطح پخش شده و سپس جذب می‌شود [۷۵]. از مواد با انرژی سطحی کم می‌توان به پلیمرهای فلئوروکربنی، مواد آلی از جمله هیدروکربن‌های پارافینی، ترکیبات سیلیکونی و ترکیبات فلئوردار اشاره کرد که با استفاده از این مواد می‌توان انرژی سطحی مدنظر را تا حد زیادی کاهش داد.

مطالعات نشان می‌دهد، از روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی مانند پوشش‌دهی سطح، گنجاندن نانوذرات معدنی در شبکه غشا،

ویژگی‌ها باعث شده است تا فلئوروپلیمرها و کوپلیمرهای آن‌ها در گستره‌ای از طراحی و آماده‌سازی غشاهای استفاده شوند. در این میان می‌توان از فلئوروپلیمرهای پلی‌تترافلئورواتیلن و پلی‌وینیلیدن فلئورید) به‌عنوان مهم‌ترین فلئوروپلیمرهای به‌کار رفته در صنعت تماس دهنده‌های غشایی اشاره کرد.

۶-۴-۱-۱ غشاهای پلی‌تترافلئورواتیلن

رشد صنعت فلئوروپلیمرها با کشف پلی‌تترافلئورواتیلن (PTFE) در سال ۱۹۳۸ شروع شد. پودر سفیدی که به‌طور تصادفی کشف شد و پنجره جادویی را به یکی از عرصه‌های شیمی کاربردی (صنعت فلئوروپلیمر) گشود. این صنعت اثر زیادی بر کل جهان در سال‌های اخیر داشته است. در حال حاضر، این پلیمر مصرف ۶۰٪ از فلئوروپلیمرهای جهان را به خود اختصاص داده است. تفلون خواص مناسبی مانند عایق الکتریکی خوب، پایداری گرمایی زیاد، مقاومت شیمیایی عالی، سایش کم و خاصیت آب‌گریزی زیاد دارد. خواص مهم PTFE از دو پیوند قوی شیمیایی کربن-کربن و فلئور-فلئور نشئت می‌گیرد. اندازه ذرات اتم فلئور پوششی دائمی را اطراف پیوندهای C-C به‌وجود می‌آورد و از آن‌ها محافظت می‌کند که باعث افزایش مقاومت شیمیایی و پایداری مولکول می‌شود. PTFE دارای شاخه‌های بلند و غیرمنشعب با درصد بلورینگی زیاد (حدود ۹۲٪ تا ۹۸٪) است. دمای ذوب این پلیمر تقریباً ۳۲۷°C است. همچنین، ممانعت ناشی از اتم فلئور در زنجیر کربنی، پیکربندی زیگزاگ را به این پلیمر القا می‌کند. از آنجا که PTFE دارای آب‌گریزی خوب و پایداری گرمایی و شیمیایی زیادی است، در فرایند تصفیه گاز با استفاده از تماس دهنده‌های غشایی گزینه مناسبی به‌شمار می‌آید. در این میان، از مهم‌ترین معایب PTFE، می‌توان به قیمت زیاد آن، حل‌ناپذیری این پلیمر با حلال‌های رایج در دمای معمولی و جریان‌پذیری ضعیف آن حتی در بیش از دمای ذوب آن اشاره کرد که کاربرد این پلیمر را در این صنعت محدود کرده است [۶۹].

۶-۴-۲-۱ غشاهای پلی‌وینیلیدن فلئورید

خواص برجسته‌ای همچون استحکام مکانیکی زیاد، پایداری گرمایی، مقاومت شیمیایی، آب‌گریزی زیاد و فرایندپذیری خوب، از خواص اصلی است که زمینه رشد کاربرد پلی‌وینیلیدن فلئورید (PVDF) را در صنعت تماس دهنده‌هایی غشایی فراهم کرده است. در این پلیمر نیمه‌بلوری، فاز بلوری موجب پایداری گرمایی غشا می‌شود و فاز بی‌شکل آن، انعطاف‌پذیری مطلوب غشا را فراهم می‌کند. طول عمر غشاهای ساخته‌شده از PVDF در فرایندهای معمولی حدود ۳ تا ۵

می‌شوند. طی فرایند جدایی فاز، انرژی آزاد گیبس کم SMM به مهاجرت آن‌ها به سطح مشترک هوا-غشا منجر می‌شود [۸۷]. در این میان، قرار گرفتن دو گروه انتهایی فلئوئوردار در لایه رویی غشا موجب افزایش خاصیت آب‌گریزی غشا می‌شود. افزودن ۲٪ وزنی SMM در محلول پلیمری PEI می‌تواند زاویه تماس آب را در غشاهای به‌دست‌آمده تا حدود ۱۰° بهبود بخشد [۸۸]. امتزاج‌پذیری SMM در محلول پلیمری به عوامل مختلفی از جمله وزن مولکولی متوسط و قطبیت آن بستگی دارد. [۸۹]. مهاجرت کامل SMM از محلول پلیمری به سطح مشترک هوا-غشا برای حداکثر کردن اثر اصلاح ضروری است. از این رو، طی فرایند ساخت غشای تخت با روش جدایی فاز، تأخیر زمانی قرار گرفتن پلیمر ریخته‌گری شده در حمام انعقاد باید بیشتر شود. در ریسندگی غشای الیاف توخالی، افزایش طول فاصله هوایی از ۱۰ cm به ۳۰ cm طی رسیدن غشای پلی‌سولفون به‌همراه افزودن SMM به مقدار ۱/۵٪ وزنی به بهبود زاویه تماس آب تا حدود ۲۰° منجر شده است [۹۰]. افزون بر این، دمای محلول پلیمری، غلظت SMM و ترکیب محلول پلیمری نیز عوامل کلیدی در تعیین مقدار مهاجرت SMM طی فرایند تولید غشا به‌شمار می‌آیند. باکری و همکاران [۹۱] غشاهای الیاف توخالی PEI دارای SMM را با روش جدایی فاز تهیه کردند نتایج آن‌ها حاکی از عملکرد جذب CO₂ بیشتر برای غشاهای اصلاح‌شده نسبت به غشاهای آب‌گریز تجاری مانند PP و PTFE بود. همچنین باکری و همکاران [۹۲] اثر SMM را بر خواص ساختاری و عملکردی غشاهای الیاف توخالی پلی‌اترایمید (PEI) بررسی کردند. نتایج نشان داد، غشاهای دارای SMM با اندازه منفذ متوسط بزرگ‌تر و تخلخل سطح مؤثر بیشتری نسبت به غشاهای خالص PEI بودند. این غشاها از فشار نفوذ بحرانی بیشتر و شار جذب CO₂ بیشتری نسبت به غشاهای خالص PEI نیز برخوردار بودند.

۶-۵-۱-۲ نانوذرات معدنی

توسعه غشاهای ماتریس ترکیبی (mixed matrix membranes, MMMs) مهم‌ترین پیشرفت در فناوری غشایی طی دو دهه گذشته است [۹۳]. غشاهای ماتریس ترکیبی برتری‌های غشاهای پلیمری و معدنی را برای نشان‌دادن عملکرد جداسازی مناسب و استحکام مکانیکی خوب ترکیب می‌کنند [۹۴]. برای کاربردهای تماس‌دهنده‌های غشایی، چندین نانومواد آب‌گریز مانند نانورس آلی، نانولوله‌های کربن (CNTs)، گرافن و نانوسیلیس برای افزایش آب‌گریزی غشا به‌عنوان فاز پراکنده در MMM پیشنهاد شده است. نانورس به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری لایه‌ای که می‌تواند استحکام و نسبت ابعاد زیادی را ارائه دهد، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران بوده است.

اصلاح با پلاسما، اختلاط با پلیمرهای آب‌گریز و پیوندزنی پلیمرهای آب‌گریز روی سطح غشا، برای اصلاح سطح و افزایش قدرت آب‌گریزی غشاها استفاده شده است [۷۸-۸۰]. در این میان، روش گنجانیدن نانوذرات معدنی در شبکه غشا که به ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی منجر می‌شود و نیز روش پوشش‌دهی غشا با نانوذرات معدنی که به ساخت غشاهای پوشش‌دهی شده منجر می‌شود، از روش‌های مؤثر در افزایش قدرت آب‌گریزی غشاها هستند که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است و در ادامه بررسی می‌شود [۸۱، ۸۲].

۶-۵-۱-۵ اضافه کردن افزودنی‌ها و نانوذرات معدنی

۶-۵-۱-۱ افزودنی‌ها

اضافه کردن افزودنی آب‌گریز طی آماده‌سازی محلول پلیمری پیش از فرایند جدایی فاز، روشی ساده و مستقیم برای ایجاد خاصیت آب‌گریزی در غشاهای به‌دست‌آمده است. افزون بر بهبود آب‌گریزی، افزودنی‌ها اثر شایان توجهی بر گرانروی محلول پلیمری دارند. تغییر در گرانروی می‌تواند رفتار ترمودینامیکی و جنبشی مخلوط سه‌جزئی پلیمر-حلال-ضدحلال به‌اضافه افزودنی را تحت تأثیر قرار دهد که این موضوع به‌نوبه‌خود می‌تواند خواص ساختاری غشاها را اصلاح کند. بسیاری از انواع افزودنی‌های ضدحلال مانند لیتیم کلرید (LiCl)، پلی‌(اتیلن‌گلیکول) (PEG)، فسفریک اسید (H₃PO₄) و ترکیبی از آن‌ها با هم‌زدن مکانیکی به محلول پلیمری اضافه می‌شوند تا خواص ساختاری غشا (بهبود قابلیت اتصال، تخلخل و اندازه منفذهای غشا برای آسانی انتقال جرم و افزایش آن) را تغییر دهند [۸۳، ۸۴]. با وجود ماهیت آب‌دوستی این افزودنی‌ها، می‌توان با افزودن دو یا چند افزودنی به‌منظور هم‌افزایی برتری آن‌ها، آب‌گریزی کلی غشا را بهبود بخشید. Zheng و همکاران [۸۵] نسبت جرمی LiCl و PEG را در غشای پلی‌(وینیلیدن فلئوراید-کلروتری‌فلئورواتیلن) (PVDF-CTFE) بهینه کردند و دریافتند، افزودن LiCl در محلول قالب‌ریزی شده دارای PEG، آب‌گریزی، تخلخل و اتصال منفذهای غشا را بهبود بخشیده است. افزودن حدود ۸٪ وزنی از LiCl و PEG با نسبت ۱:۱ به افزایش ناهم‌واری غشا منجر شد که در نهایت آب‌گریزی غشا را افزایش داد.

یکی دیگر از افزودنی‌های مهم، درشت‌مولکول‌های اصلاح‌کننده سطح (surface modifying macromolecules, SMMs) هستند که برای ساخت غشاهای آب‌گریز استفاده می‌شوند [۸۶]. SMM فلئوروپلیمر اولیگومری است که در آن دو انتهای زنجیر پلیمری فلئوئوردار با قطبیت کم به زنجیر اصلی پلی‌اوره یا پلی‌یورتان متصل

(template synthesis) برای تولید نانومواد کربنی با خاصیت ابرآب‌گریز استفاده شده است [۹۸-۱۰۱]. Aljumaily و همکاران [۱۰۲] ساخت نانومواد کربنی ابرآب‌گریز با زاویه تماس بیش از 150° را با روش CVD گرمایی بهینه گزارش کردند. CNT و گرافن هر دو به‌عنوان نانوپرکننده آب‌گریز برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی استفاده می‌شوند تا آب‌گریزی پلیمرها را افزایش دهند [۷۴، ۱۰۳]. Uzoma و همکاران [۱۰۴] اثر نانورقه‌های گرافنی ارزان‌قیمت را در پوشش‌دهی مواد آلی بررسی کردند. در این کار، نانورقه‌های گرافن اصلاح‌شده با فلئوئوروسیلان ابرآب‌گریز در رزین سیلوکسان-آکرلیک قرار داده شده و سپس روی زیرلایه آلومینیم Ly 12 افشاندند تا به‌عنوان ماده پوششی برای جداسازی امولسیون روغن-آب عمل کنند. با افزودن ۲۵٪ وزنی گرافن، لایه پوششی خواص ابرآب‌گریزی بهبود یافته‌ای را با زاویه تماس آب $154/9^\circ$ نشان داد و توانست یکپارچگی ساختاری را به‌صورت بلندمدت حفظ کند. همچنین، این نانوکامپوزیت ابرآب‌گریز پایداری شیمیایی زیادی در حفاظت از خوردگی نشان داد. Rosli و همکاران [۱۰۵] نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با هگزامتیل‌دی‌سیلان (HMDS)، دی‌متیل‌دی‌کلروسیلان (DMDCS) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) را برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی PVDF به‌کار گرفتند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد، عملکرد جداسازی غشا با استفاده از نانوذرات آب‌گریز اصلاح‌شده زیاد بود و مقاومت در برابر ترشوندگی غشاها نیز افزایش یافت. امیرعابدی و همکاران [۱۰۶] غشای ماتریس ترکیبی پلی‌پروپیلنی دارای نانوذرات سیلیکای پیوندزنی‌شده با عامل متیل را برای فرایند احیای CO_2 در تماس دهنده‌های غشایی تهیه کردند. نتایج حاکی از بهبود فرایند احیا و افزایش پایداری شیمیایی غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص بود. طلاوری و همکاران [۱۰۷] غشای ماتریس ترکیبی PVDF/MWCNT را برای جذب CO_2 در تماس دهنده‌ها تهیه کردند. نتایج حاکی از افزایش زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص بود. در این باره ماهیت آب‌گریز نانوذرات باعث افزایش قدرت آب‌گریزی غشاها شد.

۶-۵-۲ پوشش‌دهی سطح و پیوندزنی

پوشش‌دهی سطح روش مناسبی برای افزودن لایه‌نازک آب‌گریز روی سطح غشاست. پوشش‌دهی غرقه‌ای را می‌توان با روش خودگردایش (self-assembly) یا سل-ژل انجام داد. ساده‌ترین شکل پوشش‌دهی سطح را می‌توان با قراردادن لایه‌ای ناهموار از ماده مشابه روی سطح غشا انجام داد. Lv و همکاران [۷۰] برای اولین بار اصلاح آب‌گریز غشای PP را برای تماس دهنده‌های غشایی به‌منظور جذب CO_2 با

نانورس‌هایی مانند مونت‌موریلونیت (MMT) سیلیکات‌های لایه‌ای یون‌های آب‌پوشیده Na^+ ، K^+ و Ca^{2+} هستند که آن‌ها را آب‌دوست می‌کند. لایه‌های سیلیکات آب‌دوست در فرایند تبادل کاتیون‌های آلی با استفاده از سطح‌فعال‌هایی با ساختارها، اندازه‌ها و ظرفیت بارگذاری مختلف قرار می‌گیرند تا سطح سیلیکات آب‌دوست را به آب‌گریز تغییر دهند [۹۵].

سطح‌فعال‌های آمونیوم چهارتایی به‌دلیل عملکرد آسان و مقرون به‌صرفه بودن آن‌ها در مقایسه با سطح‌فعال‌های دارای سیلوکسان یا یون فسفونیوم، اغلب برای تهیه نانورس‌های آلی استفاده می‌شود [۹۶]. رضایی و همکاران [۶۷] برای اولین بار تلاش کردند تا از غشاهای ماتریس ترکیبی در تماس دهنده‌های غشایی برای جذب CO_2 استفاده کنند. افزودن نانورس MMT تجاری اصلاح‌سطحی شده پایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری را کاهش می‌دهد و مقدار تبادل میان حلال و ضدحلال را طی فرایند جدایی فاز سرعت می‌بخشد. این موضوع به تشکیل لایه پوسته‌ای بسیار متخلخل منجر شد که در کاهش مقاومت انتقال جرم فرایند جذب گاز در تماس دهنده‌های غشایی سودمند بود. رضایی و همکاران [۹۷] غشاهای الیاف توخالی ماتریس ترکیبی PVDF و PEI را برای جذب CO_2 با استفاده از سامانه تماس دهنده غشایی تهیه کردند. آن‌ها اثر ترکیب درصد وزنی MMT را بر جنبه‌های ترمودینامیکی و سینتیکی فرایند جدایی فاز و نیز ویژگی‌های غشا مطالعه کردند. نتایج برای غشاهای ماتریس ترکیبی PVDF حاکی از کاهش پایداری ترمودینامیکی و افزایش سرعت تبادل حلال-ضدحلال طی فرایند جدایی فاز بود که به تشکیل لایه پوسته‌ای نازک‌تر، لایه انگشت‌مانند ضخیم‌تر و لایه اسفنج‌گونه نازک‌تر منجر شد. از سوی دیگر برای غشاهای ماتریس ترکیبی PEI، آب‌گریزی ذرات رس سرعت جدایی فاز را کاهش داده و در پی آن لایه پوسته‌ای ضخیم‌تر و نیز ساختار زیرلایه فشرده‌تر با منفذهای انگشت‌مانند باریک‌تر تشکیل شد. همچنین، هر دو نوع غشای ماتریس ترکیبی PVDF و PEI افزایش شایان توجهی را در اندازه زاویه تماس و فشار نفوذ بحرانی به‌دلیل وجود MMT آب‌گریز نشان دادند. از نانومواد پایه کربنی نیز به‌دلیل خواص ذاتی استثنایی آن‌ها به‌طور گسترده برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی استفاده می‌شود. نانولوله کربن (CNT) به‌صورت تجربی و نظری به‌عنوان گزینه بالقوه برای ارائه فرایندهای جداسازی غشایی با انرژی کم بررسی شده است. از خاصیت آب‌گریزی صفحه‌های گرافن نیز همانند CNT می‌توان برای ایجاد سطح آب‌گریز استفاده کرد. چندین روش متداول مانند نشانیدن شیمیایی بخار (chemical vapor deposition, CVD)، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی (electrochemical deposition) و سنتز الگو

آب‌گریزی و فشار نفوذ بحرانی را در برابر جاذب‌های شیمیایی مانند MEA دارند. نتایج آزمون بلندمدت جذب کربن دی‌اکسید در سامانه تماس‌دهنده غشایی، حاکی از بهبود شایان توجه در عملکرد غشای پلی‌پروپیلنی پس از اصلاح بود. روشیان و همکاران [۱۱۱] سطح غشای پلی‌پروپیلنی را با نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی فلئور اصلاح کردند. نتایج حاکی از تولید غشاهای ابرآب‌گریز و افزایش مقاومت شیمیایی غشاها در برابر جاذب‌های آمینی بود. در نهایت با توجه به مطالعات انجام‌شده در استفاده از نانوذرات عامل‌دار شده برای بهبود عملکرد غشاها می‌توان گفت، امکان توسعه کاربرد پلیمرهای ارزان‌قیمت تولیدی در داخل کشور مانند PP و PE در فرایند تصفیه گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی دور از دسترس نیست.

۷- نتیجه‌گیری

ترشوندگی غشاهای متخلخل با جاذب‌های مایع که به افزایش مقاومت انتقال جرم کل و در نتیجه کاهش بازده جذب منجر می‌شود به‌عنوان مشکل عمده در تماس‌دهنده‌های غشایی در نظر گرفته می‌شود. در این مقاله اثر عوامل مختلف بر ترشوندگی غشاها بحث و رویکردهای اصلی برای جلوگیری از چنین پدیده‌ای مشخص شد. مایع جاذب نقش مهمی در مقدار ترشوندگی غشا در عملیات بلندمدت دارد که اثرهای فاز مایع شامل شرایط عملیاتی فاز مایع، نوع جاذب و غلظت آن است. افزون بر ماهیت جاذب و شرایط عملیاتی آن، ترشوندگی غشا به هندسه منفذها و ترکیب شیمیایی غشا نیز بستگی دارد. بر این اساس، برای جلوگیری از ترشوندگی غشا راه‌حل‌های مناسبی پیشنهاد شده که شامل بهینه‌کردن شرایط عملیاتی، انتخاب مایع جاذب با کشش سطحی مناسب، استفاده از غشاهای نامتقارن با لایه رویی متراکم، استفاده از غشاهای آب‌گریز و اصلاح سطح غشاهاست. از این میان، روش اصلاح سطح غشاها به‌عنوان یکی از روش‌های مؤثر در کاهش ترشوندگی غشاها به‌شمار می‌آید. با اصلاح سطح غشاها می‌توان به غشاهایی با انرژی سطحی کم و زبری زیاد دست یافت که به موجب آن می‌توان مشکل ترشوندگی غشاها را در سامانه تماس‌دهنده غشایی رفع کرد. اضافه‌کردن افزودنی‌های آب‌گریز طی آماده‌سازی محلول پلیمری، روش ساده و مستقیم برای اصلاح سطح غشا و ایجاد خاصیت آب‌گریزی در آن است. همچنین روش گنجاندن نانوذرات معدنی در شبکه غشا و نیز روش پوشش‌دهی غشا با استفاده از نانوذرات معدنی از سایر

استفاده از روش ریخته‌گری محلول انجام دادند. گرانول PP ابتدا حل شد و سپس به متیل اتیل کتون و ضدحلال سیکلوهگزانون اضافه شد تا سرعت هسته‌زایی تسریع شود و توده‌های کوچکی ایجاد شود. رسوب محلول PP روی الیاف توخالی PP فیلم همگنی از ساختار ژل‌مانند متخلخل را تشکیل داد که به افزایش زاویه تماس آب از 122° به 158° منجر شد. سالیان متمادی از عمل پیوندزنی برای اصلاح ساختار پایه پلیمری استفاده شده و علاقه زیادی به استفاده از این روش برای اصلاح غشاهای پلیمری وجود داشته است [۱۰۸، ۱۰۹]. برای شروع فرایند پیوندزنی می‌توان از روش‌های مختلف شیمیایی، تابش، پلاسما و نورشیمیایی استفاده کرد. پیوندزنی اصلاح شیمیایی است که امکان افزودن گروه‌های شیمیایی مدنظر را روی سطح غشا با شکل‌گیری برهم‌کنش‌های شیمیایی و پیوندهایی مانند کووالانسی، یونی، واندروالسی و هیدروژنی فراهم می‌کند. مولکول‌های دارای گروه‌های انتهایی آب‌گریز مانند $-CH_3$ ، $-CH_2$ ، و $-CF_3$ مورد توجه ویژه‌ای برای بهبود آب‌گریزی سطح قرار دارند. در این میان، ارگانوسیلانی مانند فلئورواکلیل سیلان (FAS) به‌طور گسترده برای اصلاح سطح غشاها با پیوندزنی استفاده شده است [۱۱۰]. پیوندزنی FAS روی غشا را می‌توان از واکنش بین گروه‌های اتوکسی FAS (O-Et) با گروه‌های OH موجود در سطح غشا انجام داد. از نظر ساختاری، ارگانوسیلان حداقل از یک پیوند آکلیل-سیلیکونی تشکیل شده است که غیرقطبی و پایدار است تا به اثر آب‌گریزی کمک کند. درجه آب‌گریزی ایجادشده با ترکیب ارگانوسیلانی به تعداد گونه‌های سیلانول Si-OH موجود در مولکول‌ها تعیین می‌شود. ارگانوسیلان دارای فقط یک گروه سیلانول می‌تواند با گونه OH- روی غشا واکنش دهد و یک لایه آب‌گریز با تراکم مولکولی کم تشکیل دهد. در این حالت، گروه‌های متیل ($-CH_3$) مولکول‌های مجاور، مانع فضایی ایجاد می‌کنند و پایداری لایه آب‌گریز را کاهش می‌دهند. از سوی دیگر، ارگانوسیلان دارای دو یا سه گروه سیلانول می‌تواند لایه آب‌گریز با پایداری شیمیایی و مکانیکی زیاد تشکیل دهد.

امیرعابدی و همکاران [۱۰] نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل را به‌منظور بهبود عملکرد غشای پلی‌پروپیلنی در سامانه‌های تماس‌دهنده غشایی تهیه کردند. برای تولید نانوذرات پیوندخورده با گروه عاملی متیل، از تترائیل ارتوسیلیکات (TEOS) و متیل تری‌اتوکسی سیلان (MTES) استفاده شد. نتایج آزمون‌های ساختاری غشاهای تولیدشده حاکی از برقراری برهم‌کنش مطلوب بین غشای پلیمری و نانوذرات بودند. همچنین داده‌های مربوط به اندازه زاویه تماس و فشار نفوذ بحرانی نشان دادند، غشاهای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی TEOS/MTES برابر ۴ بیشترین قدرت

نامیده می‌شود. کربن دی‌اکسید یکی از رایج‌ترین آلودگی‌های موجود در گاز طبیعی است. جداسازی این گاز باعث کاهش حجم گاز انتقال‌یافته و در نتیجه کاهش قطر لوله‌های انتقال و نیز کاهش هزینه‌های تقویت فشار در مسیرهای طولانی می‌شود. افزون بر این، حدود ۸۰٪ از گازهای گلخانه‌ای دارای کربن دی‌اکسید بوده که با توجه به داشتن سهم زیاد در گرمایش جهانی حذف این گاز بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر، این گاز می‌تواند با آب ترکیب شود و کربنیک اسید خورنده را تشکیل دهد. بر این اساس به لوله‌های خاصی نیاز است

روش‌های مؤثر در افزایش قدرت آب‌گریزی غشاها به‌شمار می‌آید. از مهم‌ترین نانومواد به‌کار گرفته‌شده برای اصلاح قدرت آب‌گریزی غشاها می‌توان به نانورس اصلاح‌شده، نانومواد کربنی آب‌گریز و ترکیبات سیلانی عامل‌دار شده اشاره کرد. در حقیقت با روش اصلاح سطح غشاها به‌ویژه با به‌کارگرفتن نانوفناوری می‌توان دامنه کاربرد پلیمرهای ارزان‌قیمت داخلی مانند PP و PE را در بسیاری از صنایع به‌ویژه در صنعت تصفیه گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی گسترش داد. تصفیه گاز طبیعی به‌منظور کاهش خطرهای ناشی از گازهای اسیدی (مانند کربن دی‌اکسید) و افزایش ارزش گرمایی و صادراتی گاز انجام شده که در اصطلاح شیرین‌سازی گاز طبیعی

۸- مراجع

1. Kumar S., Cho J.H., and Moon I., Ionic Liquid-Amine Blends and CO₂BOLs: Prospective Solvents for Natural Gas Sweetening and CO₂ Capture Technology-A Review, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **20**, 87-116, 2014.
2. George G., Bhorina N., AlHallaq S., Abdala A., and Mittal V., Polymer Membranes for Acid Gas Removal from Natural Gas, *Sep. Purif. Technol.*, **158**, 333-356, 2016.
3. Liu C., Wu W.-Z., Xie W., Zhang T., and Zhang J., Forecasting Natural Gas Consumption of China by Using a Novel Fractional Grey Model with Time Power Term, *Energy Rep.*, **7**, 788-797, 2021.
4. Hafezi R., Akhavan A., Pakseresht S., and Wood D.A., Global Natural Gas Demand to 2025: A Learning Scenario Development Model, *Energy*, **224**, 120167, 2021.
5. Amirabedi P., Akbari A., Yegani R., and Raveshiyan S., Effect of Methyl and Fluorine Grafted Silica Nanoparticles on the Performance of Polypropylene Membrane Contactors, *Iran. J. Chem. Eng.*, **19**, 89-100, 2020.
6. Li L., Ma G., Pan Z., Zhang N., and Zhang Z., Research Progress in Gas Separation Using Hollow Fiber Membrane Contactors, *Membranes*, **10**, 380, 2020.
7. Hafeez S., Safdar T., Pallari E., Manos G., Aristodemou E., Zhang Z., Al-Salem S., and Constantinou A., CO₂ Capture Using Membrane Contactors: A Systematic Literature Review, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **15**, 720-754, 2021.
8. Vadillo J.M., Gomez-Coma L., Garea A., and Irabien A., Hollow Fiber Membrane Contactors in CO₂ Desorption: A Review, *Energy Fuels*, **35**, 111-136, 2020.
9. Gabelman A. and Hwang S-T., Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, **159**, 61-106, 1999.
10. Amirabedi P., Yegani R., and Hesaraki A.H., Hydrophobicity Optimization of Polypropylene Hollow Fiber Membrane by Sol-Gel Process for CO₂ Absorption in Gas-Liquid Membrane Contactor Using Response Surface Methodology, *Iran. Polym. J.*, **26**, 431-443, 2017.
11. Amirabedi P., Akbari A., and Yegani R., Fabrication of Hydrophobic PP/CH₃SiO₂ Composite Hollow Fiber Membrane for Membrane Contactor Application, *Sep. Purif. Technol.*, **228**, 115689, 2019.
12. Reed B.W., Semmens M.J., and Cussler E.L., Membrane Contactors, *Membr. Sci. Technol.*, **2**, 467-498, 1995.
13. Yan S-P., Fang M-X., Zhang W-F., Wang S-Y., Xu Z-K., Luo Z-Y., Cen K-F., Experimental Study on the Separation of CO₂ from Flue Gas Using Hollow Fiber Membrane Contactors without Wetting, *Fuel Process. Technol.*, **88** 501511-, 2007.
14. Kumar P., Hogendoorn J., Feron P., and Versteeg G., New Absorption Liquids for the Removal of CO₂ from Dilute Gas Streams Using Membrane Contactors, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1639-1651, 2002.
15. Bougie F., *Sterically Hindered Amine Based Absorbents and Application for CO₂ Capture in Membrane Contactors*, PhD Thesis, Université Laval, 2014.
16. Constantinou A., *CO₂ Absorption in Microstructured Membrane Reactors*, PhD Thesis, UCL (University College London), 2012.
17. Dalane K., Dai Z., Mogseth G., Hillestad M., and Deng L.,

- Potential Applications of Membrane Separation for Subsea Natural Gas Processing: A Review, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **39**, 101-117, 2017.
18. Wang R., Li D.F., Zhou C., Liu M., and Liang D.T., Impact of DEA Solutions with and without CO₂ Loading on Porous Polypropylene Membranes Intended for Use as Contactors, *J. Membr. Sci.*, **229**, 147-157, 2004.
 19. Franco J., Demontigny D., Kentish S., Perera J., and Stevens G., A Study of the Mass Transfer of CO₂ Through Different Membrane Materials in the Membrane Gas Absorption Process, *Sep. Sci. Technol.*, **43**, 225-244, 2008.
 20. Rangwala H.A., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, **112**, 229-240, 1996.
 21. Mansourizadeh A., Ismail A., and Matsuura T., Effect of Operating Conditions on the Physical and Chemical CO₂ Absorption Through the PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **353**, 192-200, 2010.
 22. Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J., and Iliuta M.C., Wetting Phenomenon in Membrane Contactors—Causes and Prevention, *J. Membr. Sci.*, **452**, 332-353, 2014.
 23. Hashemifard S.A., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei Dasht Arzhandi M., Rana D., and Bakeri G., Characterization of Partial Pore Wetting in Hollow Fiber Gas Absorption Membrane Contactors: An EDX Analysis Approach, *Chem. Eng. J.*, **281**, 970-980, 2015.
 24. Rongwong W., Fan C., Liang Z., Rui Z., Idem R.O., and Tontiwach-wuthikul P., Investigation of the Effects of Operating Parameters on the Local Mass Transfer Coefficient and Membrane Wetting in a Membrane Gas Absorption Process, *J. Membr. Sci.*, **490**, 236-246, 2015.
 25. Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., and Liang D.T., Influence of Membrane Wetting on CO₂ Capture in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors, *Sep. Sci. Technol.*, **46**, 33-40, 2005.
 26. Cui Z. and deMontigny D., Part 7: A Review of CO₂ Capture Using Hollow Fiber Membrane Contactors, *Carbon Manag.*, **4**, 69-89, 2013.
 27. Li J.-L. and Chen B.-H., Review of CO₂ Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors, *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 109-122, 2005.
 28. Kreulen H., Smolders C., Versteeg G., and Van Swaaij W.P.M., Determination of Mass Transfer Rates in Wetted and Non-Wetted Microporous Membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2093-2102, 1993.
 29. Kim B-S. and Harriott P., Critical Entry Pressure for Liquids in Hydrophobic Membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **115**, 1-8, 1987.
 30. Franken A., Nolten J., Mulder M., Bargeman D., and Smolders C., Wetting Criteria for the Applicability of Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **33**, 315-328, 1987.
 31. Dindore V., Brilman D.W.F., Feron P., and Versteeg G., CO₂ Absorption at Elevated Pressures Using a Hollow Fiber Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **235**, 99-109, 2004.
 32. Zhang Z., Wu X., Wang L., Zhao B., Li J., and Zhang H., Wetting Mechanism of a PVDF Hollow Fiber Membrane in Immersed Membrane Contactors for CO₂ Capture in the Presence of Monoethanolamine, *RSC Adv.*, **7**, 13451-13457, 2017.
 33. Zha F., Fane A., Fell C., and Schofield R., Critical Displacement Pressure of a Supported Liquid Membrane, *J. Membr. Sci.*, **75**, 69-80, 1992.
 34. Lu J-G., Zheng Y-F., and Cheng M-D., Wetting Mechanism in Mass Transfer Process of Hydrophobic Membrane Gas Absorption, *J. Membr. Sci.*, **308**, 180-190, 2008.
 35. Zhang H-Y., Wang R., Liang D.T., and Tay J.H., Theoretical and Experimental Studies of Membrane Wetting in the Membrane Gas-Liquid Contacting Process for CO₂ Absorption, *J. Membr. Sci.*, **308**, 162-170, 2008.
 36. Rongwong W., Jiratananon R., and Atcharyawut S., Experimental Study on Membrane Wetting in Gas-Liquid Membrane Contacting Process for CO₂ Absorption by Single and Mixed Absorbents, *Sep. Purif. Technol.*, **69**, 118-125, 2009.
 37. Boributh S., Rongwong W., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., and Jiratananon R., Mathematical Modeling and Cascade Design of Hollow Fiber Membrane Contactor for CO₂ Absorption by Monoethanolamine, *J. Membr. Sci.*, **401**, 175-189, 2012.
 38. Wang R., Li D.F., and Liang D.T., Modeling of CO₂ Capture by Three Typical Amine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **43**, 849-856, 2004.
 39. Zheng Q.S., Yu Y., and Zhao Z.H., Effects of Hydraulic Pressure on the Stability and Transition of Wetting Modes of Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, **21**, 12207-12212, 2005.

40. Ansaloni L., Rennemo R., Knuutila H.K., and Deng L., Development of Membrane Contactors Using Volatile Amine-Based Absorbents for CO₂ Capture: Amine Permeation Through the Membrane, *J. Membr. Sci.*, **537**, 272-282, 2017.
41. Dindore V., Brillman D.W.F., Geuzebroek F., and Versteeg G., Membrane-Solvent Selection for CO₂ Removal Using Membrane Gas-Liquid Contactors, *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 133-145, 2004.
42. Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Feron P.H.M., and Versteeg G.F., Membrane-Solvent Selection for CO₂ Removal Using Membrane Gas-Liquid Contactors, *J. Membr. Sci.*, **235**, 99-109, 2004.
43. Lin S.-H., Hsieh C.-F., Li M.-H., and Tung K.-L., Determination of Mass Transfer Resistance During Absorption of Carbon Dioxide by Mixed Absorbents in PVDF and PP Membrane Contactor, *Desalination*, **249**, 647-653, 2009.
44. Mesbah M., Momeni M., Soroush E., Shahsavari S., and Galledari S.A., Theoretical Study of CO₂ Separation from CO₂/CH₄ Gaseous Mixture Using 2-Methylpiperazine-Promoted Potassium Carbonate Through Hollow Fiber Membrane Contactor, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 102781, 2019.
45. Rezakazemi M., Darabi M., Soroush E., and Mesbah M., CO₂ Absorption Enhancement by Water-Based Nanofluids of CNT and SiO₂ Using Hollow-Fiber Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **210**, 920-926, 2019.
46. Lin S.-H., Chiang P.-C., Hsieh C.-F., Li M.-H., and Tung K.-L., Absorption of Carbon Dioxide by the Absorbent Composed of Piperazine and 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol in PVDF Membrane Contactor, *Chin. J. Chem. Eng.*, **39**, 13-21, 2008.
47. deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., and Chakma A., Using Polypropylene and Polytetrafluoroethylene Membranes in a Membrane Contactor for CO₂ Absorption, *J. Membr. Sci.*, **277**, 99-107, 2006.
48. Malek A., Li K., and Teo W., Modeling of Microporous Hollow Fiber Membrane Modules Operated under Partially Wetted Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 784-793, 1997.
49. Mansourizadeh A., Experimental Study of CO₂ Absorption/Stripping via PVDF Hollow-Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Des.*, **90**, 555-562, 2012.
50. Kamo J., Hirai T., and Kamada K., Solvent-Induced Morphological Change of Microporous Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **70**, 217-224, 1992.
51. Barbe A., Hogan P., and Johnson R., Surface Morphology Changes During Initial Usage of Hydrophobic, Microporous Polypropylene Membranes, *J. Membr. Sci.*, **172**, 149-156, 2000.
52. Fang M., Wang Z., Yan S., Cen Q., and Luo Z., CO₂ Desorption from Rich Alkanolamine Solution by Using Membrane Vacuum Regeneration Technology, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **9**, 507-521, 2012.
53. Lv Y., Yu X., Tu S.-T., Yan J., and Dahlquist E., Wetting of Polypropylene Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, **362**, 444-452, 2010.
54. Mosadegh-Sedghi S., Brisson J., Rodrigue D., and Iliuta M.C., Morphological, Chemical and Thermal Stability of Microporous LDPE Hollow Fiber Membranes in Contact with Single and Mixed Amine Based CO₂ Absorbents, *Sep. Purif. Technol.*, **96**, 117-123, 2012.
55. Amaral R.A., Habert A.C., and Borges C.P., Performance Evaluation of Composite and Microporous Gas-Liquid Membrane Contactors for CO₂ Removal from a Gas Mixture, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, **102**, 202-209, 2016.
56. Kreulen H., Smolders C.A., Versteeg G.F., and van Swaaij W.P.M., Microporous Hollow Fibre Membrane Modules as Gas-Liquid Contactors Part 2. Mass Transfer with Chemical Reaction, *J. Membr. Sci.*, **78**, 217-238, 1993.
57. Yu X., An L., Yang J., Tu S.-T., and Yan J., CO₂ Capture Using a Superhydrophobic Ceramic Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **496**, 1-12, 2015.
58. Zhang H., Xue K., Cheng C., Gao D., and Chen H., Study on the Performance of CO₂ Capture from Flue Gas with Ceramic Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **265**, 118521, 2021.
59. Bougie F. and Iliuta M.C., Analysis of Laplace-Young Equation Parameters and Their Influence on Efficient CO₂ Capture in Membrane Contactors, *Sep. Purif. Technol.*, **118**, 806-815, 2013.
60. Chen S.-C., Lin S.-H., Chien R.-D., Wang Y.-H., and Hsiao H.-C., Chemical Absorption of Carbon Dioxide with Asymmetrically Heated Polytetrafluoroethylene Membranes, *J. Environ. Manage.*, **92**, 1083-1090, 2011.
61. Amirabedi P., Yegani R., and Razavi Aghjeh M.-K., Experimental Design Applied to Fabrication of PSf Membranes via NIPS Method, *J. Text. Polym.*, **1**, 24-30, 2013.
62. Choi S.-H., Tasselli F., Jansen J.C., Barbieri G., and Drioli E., Effect of the Preparation Conditions on the Formation of Asymmetric Poly(vinylidene fluoride) Hollow Fibre

- Membranes with a Dense Skin, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1713-1725, 2010.
63. Dorrer C. and Rühle J., Some Thoughts on Superhydrophobic Wetting, *Soft Matter*, **5**, 51-61, 2009.
 64. Chung T.-H., Wu S.-H., Yao M., Lu C.-W., Lin Y.-S., Hung Y., Mou C.-Y., Chen Y.-C., and Huang D.-M., The Effect of Surface Charge on the Uptake and Biological Function of Mesoporous Silica Nanoparticles in 3T3-L1 Cells and Human Mesenchymal Stem Cells, *Biomaterials*, **28**, 2959-2966, 2007.
 65. Nosonovsky M. and Bhushan B., Roughness-Induced Superhydrophobicity: A Way to Design Non-Adhesive Surfaces, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 225009, 2008.
 66. Zhang Y., Wang R., Yi S., Setiawan L., Hu X., and Fane A.G., Novel Chemical Surface Modification to Enhance Hydrophobicity of Polyamide-Imide (PAI) Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **380**, 241-250, 2011.
 67. Rezaei M., Ismail A.F., Hashemifard S.A., and Matsuura T., Preparation and Characterization of PVDF-Montmorillonite Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane for Gas-Liquid Contacting Process, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 2449-2460, 2014.
 68. Khaisri S., deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., and Jiratananon R., Comparing Membrane Resistance and Absorption Performance of Three Different Membranes in a Gas Absorption Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **65**, 290-297, 2009.
 69. Chen S.-C., Lin S.-H., Chien R.-D., and Hsu P.-S., Effects of Shape, Porosity, and Operating Parameters on Carbon Dioxide Recovery in Polytetrafluoroethylene Membranes, *J. Hazard. Mater.*, **179**, 692-700, 2010.
 70. Lv Y., Yu X., Jia J., Tu S.-T., Yan J., and Dahlquist E., Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Polypropylene Hollow Fiber Membranes for Carbon Dioxide Absorption, *Appl. Energy*, **90**, 167-174, 2012.
 71. Wang L., Zhang Z., Zhao B., Zhang H., Lu X., and Yang Q., Effect of Long-Term Operation on the Performance of Polypropylene and Polyvinylidene Fluoride Membrane Contactors for CO₂ Absorption, *Sep. Purif. Technol.*, **116**, 300-306, 2013.
 72. Rahbari-Sisakht M., Rana D., Matsuura T., Emadzadeh D., Padaki M., and Ismail A., Study on CO₂ Stripping from Water Through Novel Surface Modified PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. J.*, **246**, 306-310, 2014.
 73. Cui Z. and deMontigny D., Experimental Study of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Ammonia with a Hollow Fiber Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **540**, 297-306, 2017.
 74. Cao C-F., Zhang G-D., Zhao L., Gong L-X., Gao J-F., Jiang J-X., Tang L.-C., and Mai Y.-W., Design of Mechanically Stable, Electrically Conductive and Highly Hydrophobic Three-Dimensional Graphene Nanoribbon Composites by Modulating the Interconnected Network on Polymer Foam Skeleton, *Compos. Sci. Technol.*, **171**, 162-170, 2019.
 75. Cui Z., Yin L., Wang Q., Ding J., and Chen Q., A Facile Dip-Coating Process for Preparing Highly Durable Superhydrophobic Surface with Multi-Scale Structures on Paint Films, *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, 531-537, 2009.
 76. Amirabedi P., Raveshiyan S., and Yegani R., Fabrication of PP/fSiO₂ Composite Hollow Fiber Membranes Intended for Membrane Contactor Application, *Third International Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, Iran, 2022.
 77. Zhang Y. and Wang R., Fabrication of Novel Polyetherimide-Fluorinated Silica Organic-Inorganic Composite Hollow Fiber Membranes Intended for Membrane Contactor Application, *J. Membr. Sci.*, **443**, 170-180, 2013.
 78. Feng S., Zhong Z., Wang Y., Xing W., and Drioli E., Progress and Perspectives in PTFE Membrane: Preparation, Modification, and Applications, *J. Membr. Sci.*, **549**, 332-349, 2018.
 79. Yang C., Li X.-M., Gilron J., Kong D.-F., Yin Y., and Oren Y., CF₄ Plasma-Modified Superhydrophobic PVDF Membranes for Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **456**, 155-161, 2014.
 80. Rezaei M., Ismail A.F., Bakeri G., Hashemifard S.A., and Matsuura T., Effect of General Montmorillonite and Cloisite 15A on Structural Parameters and Performance of Mixed Matrix Membranes Contactor for CO₂ Absorption, *Chem. Eng. J.*, **260**, 875-885, 2015.
 81. Zhang Y., Sunarso J., Liu S., and Wang R., Current Status and Development of Membranes for CO₂/CH₄ Separation: A Review, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **12**, 84-107, 2013.
 82. Zhang Y. and Wang R., Gas-Liquid Membrane Contactors for Acid Gas Removal: Recent Advances and Future Challenges, *Curr. Opin. Chem.*, **2**, 255-262, 2013.
 83. Pang H., Gong H., Du M., Shen Q., and Chen Z., Effect of Non-Solvent Additive Concentration on CO₂ Absorption

- Performance of Polyvinylidene fluoride Hollow Fiber Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **191**, 38-47, 2018.
84. Naim R. and Ismail A.F., Effect of Polymer Concentration on the Structure and Performance of PEI Hollow Fiber Membrane Contactor for CO₂ Stripping, *J. Hazard. Mater.*, **250-251**, 354-361, 2013.
85. Zheng L., Wu Z., Wei Y., Zhang Y., Yuan Y., and Wang J., Preparation of PVDF-CTFE Hydrophobic Membranes for MD Application: Effect of LiCl-Based Mixed Additives, *J. Membr. Sci.*, **506**, 71-85, 2016.
86. Essalhi M. and Khayet M., Surface Segregation of Fluorinated Modifying Macromolecule for Hydrophobic/Hydrophilic Membrane Preparation and Application in Air Gap and Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **417**, 163-173, 2012.
87. Prince J., Rana D., Singh G., Matsuura T., Kai T.J., and Shanmugasundaram T., Effect of Hydrophobic Surface Modifying Macromolecules on Differently Produced PVDF Membranes for Direct Contact Membrane Distillation, *Chem. Eng. J.*, **242**, 387-396, 2014.
88. Khayet M. and Matsuura T., Application of Surface Modifying Macromolecules for the Preparation of Membranes for Membrane Distillation, *Desalination*, **158**, 51-56, 2003.
89. Hamza A., Pham V.A., Matsuura T., and Santerre J.P., Development of Membranes with Low Surface Energy to Reduce the Fouling in Ultrafiltration Applications, *J. Membr. Sci.*, **131**, 217-227, 1997.
90. Khulbe K., Feng C., Matsuura T., Mosqueada-Jimenez D., Rafat M., and Kingston D., Characterization of Surface-Modified Hollow Fiber Polyethersulfone Membranes Prepared at Different Air Gaps, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 710-721, 2007.
91. Bakeri G., Matsuura T., Ismail A., and Rana D., A Novel Surface Modified Polyetherimide Hollow Fiber Membrane for Gas-Liquid Contacting Processes, *Sep. Purif. Technol.*, **89**, 160-170, 2012.
92. Bakeri G., Ismail A., Rana D., and Matsuura T., Development of High Performance Surface Modified Polyetherimide Hollow Fiber Membrane for Gas-Liquid Contacting Processes, *Chem. Eng. J.*, **198**, 327-337, 2012.
93. Chung T-S., Jiang L.Y., Li Y., and Kulprathipanja S., Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483-507, 2007.
94. Aroon M., Ismail A., Matsuura T., and Montazer-Rahmati M., Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, A Review, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 229-242, 2010.
95. Naderi-Samani H., Loghman-Estarki M., Razavi R.S., and Ramazani M., The Effects of Organoclay on the Morphology, Thermal Stability, Transparency and Hydrophobicity Properties of Polyamide-Imide/Nanoclay Nanocomposite Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **112**, 162-168, 2017.
96. Zhao Q., Choo H., Bhatt A., Burns S.E., and Bate B., Review of the Fundamental Geochemical and Physical Behaviors of Organoclays in Barrier Applications, *Appl. Clay Sci.*, **142**, 2-20, 2017.
97. Rezaei-DashtArzhandi M., Ismail A.F., Bakeri G., Hashemifard S.A., and Matsuura T., Effect of Hydrophobic Montmorillonite (MMT) on PVDF and PEI Hollow Fiber Membranes in Gas-Liquid Contacting Process: A Comparative Study, *RSC Adv.*, **5**, 103811-103821, 2015.
98. Bhadra M. and Mitra S., *Advances in Nanostructured Membranes for Water Desalination. Nanotechnology Applications for Clean Water*, 2nd ed., Elsevier, 109-122, 2014.
99. Dong X., Chen J., Ma Y., Wang J., Chan-Park M.B., and Liu X., Superhydrophobic and Superoleophilic Hybrid Foam of Graphene and Carbon Nanotube for Selective Removal of Oils or Organic Solvents from the surface of Water, *Chem. Commun.*, **48**, 10660-10662, 2012.
100. Moura F.C. and Lago R.M., Catalytic Growth of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Vermiculite to Produce Floatable Hydrophobic "Nanosponges" for Oil Spill Remediation, *Appl. Catal. B.*, **90**, 436-440, 2009.
101. Zhang L. and Resasco D.E., Single-Walled Carbon Nanotube Pillars: A Superhydrophobic Surface, *Langmuir*, **25**, 4792-4798, 2009.
102. Aljumaily M.M., Alsaadi M.A., Das R., Hamid S.B.A., Hashim N.A., and AlOmar M.K., Optimization of the Synthesis of Superhydrophobic Carbon Nanomaterials by Chemical Vapor Deposition, *Sci. Rep.*, **8**, 1-12, 2018.
103. Yan K-K., Jiao L., Lin S., Ji X., Lu Y., and Zhang L., Superhydrophobic Electrospun Nanofiber Membrane Coated by Carbon Nanotubes Network for Membrane Distillation, *Desalination*, **437**, 26-33, 2018.
104. Uzoma P.C., Liu F., Xu L., Zhang Z., Han E-H., Ke W., and Arukalam I.O., Superhydrophobicity, Conductivity and Anticorrosion of Robust Siloxane-Acrylic Coatings Modified

- with Graphene Nanosheets, *Prog. Org. Coat.*, **127**, 239-251, 2019.
105. Rosli A., Ahmad A.L., and Low S.C., Enhancing Membrane Hydrophobicity Using Silica End-Capped with Organosilicon for CO₂ Absorption in Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **251**, 117429, 2020.
106. Amirabedi P., Akbari A., Yegani R., and Raveshiyan S., Study on CO₂ Stripping from MEA Through PP/CH₃SiO₂ Composite Hollow Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Technol.*, **45**, 1512-1521, 2022.
107. Talavari A., Ghanavati B., Azimi A., and Sayyahi S., PVDF/MWCNT Hollow Fiber Mixed Matrix Membranes for Gas Absorption by Al₂O₃ Nanofluid, *Prog. Chem. Biochem. Res.*, 177-190, 2021.
108. Bhattacharya A. and Misra B., Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers: Techniques, Factors and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814, 2004.
109. Lee X.J., Show P.L., Katsuda T., Chen W-H., and Chang J-S., Surface Grafting Techniques on the Improvement of Membrane Bioreactor: State-of-the-Art Advances, *Bioresour. Technol.*, **269**, 489-502, 2018.
110. Goh P.S., Naim R., Rahbari-Sisakht M., and Ismail A.F., Modification of Membrane Hydrophobicity in Membrane Contactors for Environmental Remediation, *Sep. Purif. Technol.*, **227**, 115721, 2019.
111. Raveshiyan S., Amirabedi P., Yegani R., Pourabbas B., and Tavakoli A., Study on CO₂ Absorption Through PP/fSiO₂ Nanocomposite Hollow Fiber Membrane Contactor, *Polyolefins J.*, **9**, 61-71, 2022.