

The Effect of Hydrophobic Nanoparticles on the Performance of Poly(vinyl chloride) Hollow Fiber Membrane Contactors for CO₂ Absorption

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 37, No. 4, 331-347

October-November 2024

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35563.2348

Parya Amirabedi^{1*}, Mahdi Elyasi Kojabad¹, Saba Raveshiyan², Masoud Dorfeshan³

1. Department of Chemical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code: 65716-63963, Behbahan, Iran
2. Department of Chemistry Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box:14115-111, Tehran, Iran
3. Department of Mechanical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code: 65716-63963, Behbahan, Iran

Received: 8 October 2024, accepted: 29 January 2025

ABSTRACT

Hypothesis: Membrane contactors are one of the new and effective technologies to reduce the pollution resulting from the emission of carbon dioxide gas (CO₂) in the environment. These equipments are considered a good alternative to traditional gas absorption methods due to their many advantages. However, despite having important advantages, the wetting of polymer membranes due to contact with liquid absorbents and especially amine solutions is one of the main disadvantages of this equipment.

Methods: In order to reduce the wetting problem of membranes, in the present study, pure poly(vinyl chloride) (PVC) membranes and mixed matrix membranes, containing calcium carbonate nanoparticles and silica nanoparticles, grafted with methyl agent were fabricated by non-solvent induce phase separation method for use in the CO₂ absorption process. In the meantime, the structure and performance of the membranes were investigated using different tests.

Findings: The results showed that the size of the pores increased with the increase in the percentage of nanoparticles in the polymer solution. So that, the membranes containing 2% (by wt) of nanoparticles had larger finger like pores than other membranes. Also, despite the increase in the size of the finger like pores, the presence of nanoparticles in the structure of the mixed matrix membranes caused a noticeable improvement in the tensile strength of these membranes compared to the pure PVC membrane. In addition, the contact angle test showed that the mixed matrix membranes have a larger contact angle than the pure PVC membrane. Thus, the membrane containing 1.5% (by wt) of CaCO₃ nanoparticles and the membrane containing 2% (by wt) of silica nanoparticles grafted with methyl agent had the highest contact angle. In addition, the CO₂ absorption test indicated that at an absorbent velocity of 250 m/s, the PVC/CaCO₃ mixed matrix membrane exhibited the highest CO₂ absorption flux, which was 1.45×10^{-3} mol/m²s.

Keywords:

carbon dioxide,
fiber membrane contactor,
wetting,
poly(vinyl chloride),
mixed matrix membrane

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: p.amirabedi@bkatu.ac.ir

Please cite this article using:

Amirabedi P., Elyasi Kojabad M., Raveshiyan S., Dorfeshan M., The Effect of Hydrophobic Nanoparticles on the Performance of Poly(vinyl chloride) Hollow Fiber Membrane Contactors for CO₂ Absorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 331-347, 2024.

اثر نانوذرات آب گریز بر عملکرد تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی پلی (وینیل کلرید) در جذب کربن دی اکسید

پریا امیرعابدی^{۱*}، مهدی الیاسی کجاباد^۱، صبا روشیان^۲، مسعود درفشان^۳

۱- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۶۳۹۶۳-۶۵۷۱۶

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵

۳- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، گروه مهندسی مکانیک، کد پستی ۶۳۹۶۳-۶۵۷۱۶

دریافت: ۱۴۰۳/۷/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۰

چکیده

فرضیه: تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی یکی از فناوری های جدید و مؤثر برای کاهش آلودگی های حاصل از انتشار گاز کربن دی اکسید (CO_2) در محیط زیست هستند. این تجهیزات به دلیل مزایای فراوانی که دارند، جایگزین مناسبی برای روش های سنتی جذب گاز هستند. اما با وجود داشتن مزایای مهم، ترشده گی غشاهای پلیمری در اثر تماس با جاذب های مایع و به ویژه محلول های آمینی از معایب اصلی این تجهیزات به شمار می آید.

روش ها: در پژوهش حاضر، در راستای کاهش مشکل ترشده گی غشاهای پلی (وینیل کلرید) (PVC) خالص و ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات کلسیم کربنات ($CaCO_3$) و نانوذرات سیلیکایی پیوند خورده با عامل متیل ($Si-g-CH_3$)، به روش جدایی فاز با القای ضد حلال، برای کاربرد در فرایند جذب CO_2 ساخته شدند. در این میان، ساختار و عملکرد غشاهای با آزمون های مختلف بررسی شد. یافته ها: نتایج نشان داد، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات در داخل محلول پلیمری، اندازه حفره ها افزایش یافت. به طوری که غشاهای دارای ۲٪ وزنی نانوذرات دارای حفره های انگشتی بزرگتری نسبت به سایر غشاهای بودند. همچنین با وجود، افزایش اندازه حفره های انگشتی، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی بهبود محسوس را در استحکام کششی این غشاهای در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرد. داده های مربوط به اندازه گیری زاویه تماس نیز نشان داد، غشاهای ماتریس ترکیبی دارای اندازه زاویه تماس بزرگتری نسبت به غشای خالص PVC هستند. به طوری که غشای دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات $CaCO_3$ و غشای دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوند خورده با گروه عاملی متیل دارای بیشترین اندازه زاویه تماس بودند. آزمون جذب CO_2 نیز حاکی از این بود که در سرعت جاذب ۲۵۰ m/s، غشای ماتریس ترکیبی $PVC/CaCO_3$ بیشترین شار جذب CO_2 ، $10^{-2} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$ را نشان داد.

واژه های کلیدی

کربن دی اکسید،
تماس دهنده غشایی الیاف
توخالی،
ترشده گی،
پلی (وینیل کلرید)،
غشای ماتریس ترکیبی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

p.amirabedi@bkatu.ac.ir

مقدمه

گازهای گلخانه‌ای از جمله آلودگی‌های بسیار مهم و اساسی زیست‌محیطی هستند که به‌صورت بحران جدی زندگی بشری را تهدید می‌کنند. گاز گلخانه‌ای به‌گازی گفته می‌شود که در جو سیاره‌ای وجود دارد و در محدوده زیرقرمز به جذب و انتشار پرتوها می‌پردازد. این فرایند عامل اصلی اثر گلخانه‌ای است. CO_2 مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای است که نشر آن در جو با فعالیت‌های انسان مرتبط است. افزایش انتشار CO_2 چالش‌های زیست‌محیطی نامطلوبی همچون اسیدی شدن آب دریاها و اقیانوس‌ها و نیز تغییرات آب‌وهوایی را در پی دارد. در این میان، جداسازی CO_2 از مخلوط گازهای حاصل از فرایندهای مختلف و تبدیل آن به مواد شیمیایی با ارزش یکی از کاربردی‌ترین رویکردهای کاهش آثار مخرب زیست‌محیطی CO_2 است [۴-۱].

مطالعات نشان می‌دهد، فرایند جذب و دفع گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع وسیله‌ای است که انتقال جرم گاز و مایع را بدون توزیع یک فاز در دیگری میسر می‌سازد. این موضوع با عبور جداگانه سیال‌ها در دو سمت یک غشای متخلخل صورت می‌گیرد. مهم‌ترین مزایای تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی نسبت به سایر دستگاه‌های تماس‌دهنده متداول مانند برج‌های جذب، عبارت‌اند از: مستقل بودن جریان‌های گاز و مایع از یکدیگر و راحتی تغییر نرخ جریان‌ها، سهولت افزایش مقیاس و کاهش آن، مشخص بودن سطح مشترک بین دو فاز گاز و مایع، نبود مشکلاتی از قبیل طغیان، ماندگی، کانالی شدن و کف‌زایی، بیشتربودن سطح به‌ازای واحد حجم، کنترل و نگهداری آسان‌تر و مقدار مصرف انرژی کم [۷-۵].

از سوی دیگر، باید توجه داشت، اگرچه تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی، مزایای زیادی نسبت به سامانه‌های رایج جذب گاز دارند، اما معایب و مشکلاتی نیز درباره این تجهیزات مطرح است که مهم‌ترین آن، ترشدگی غشاهای پلیمری به‌وسیله جاذب‌های مایع است. در حالت کلی، ترشدگی غشا باعث افزایش مقاومت انتقال جرم غشا و کاهش شار عبوری از آن می‌شود. در این میان، با رفع مشکل ترشدگی در این تجهیزات، قابلیت عملکردی آن‌ها بهبود زیادی خواهد یافت [۱۰-۸].

مطالعات نشان می‌دهد، به‌ازای یک ماده جاذب مشخص، مهم‌ترین متغیری که درجه ترشدگی غشاها را تعیین می‌کند، ویژگی‌های خود غشاست. این ویژگی‌ها شامل خواص شیمیایی سطح غشا (انرژی آزاد سطح) و ساختار غشاست (مقدار زبری سطح، تخلخل و اندازه حفره‌ها). در حالت کلی غشاهایی با انرژی سطحی کم و زبری زیاد

سطح، تمایل کمتری برای ترشدن دارند [۱۳-۱۱].

اغلب غشاهای تجاری که در صنعت تصفیه گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی به‌کار می‌روند، پلیمری هستند. پلیمرهای متداول برای ساخت غشا شامل پلی‌پروپیلن (PP)، پلی (تترافلوئورواتیلن) (PTFE)، پلی (وینیلیدن فلوئورید) (PVDF)، پلی سولفون (PSf) و پلی (وینیل کلرید) (PVC) هستند. در این میان، PVC به‌دلیل قیمت کم، انعطاف‌پذیری زیاد، مقاومت گرمایی، مکانیکی و شیمیایی خوب و نیز حل‌پذیری در حلال‌های پرکاربرد مانند دی‌متیل فرمامید (DMF)، تتراهیدروفوران (THF) و N-متیل پیرولیدون (NMP) برای استفاده در ساخت غشا مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مشکلات اساسی در استفاده از غشای PVC در تماس‌دهنده‌های غشایی، پدیده ترشدگی غشا با جاذب‌های آمینی است که باعث کاهش پایداری شیمیایی غشا و در نتیجه کاهش قابلیت عملکردی آن می‌شود. بدین ترتیب، بهبود آب‌گریزی غشا به‌عنوان روش مؤثری برای کاهش مشکل ترشدگی این نوع غشاها معرفی شده است.

یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود خاصیت آب‌گریزی غشاها، استفاده از نانوذرات معدنی آب‌گریز در ساختار غشاها و تولید غشاهای نانوکامپوزیتی است. توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی آلی-غیرآلی که به‌عنوان غشاهای ماتریس ترکیبی (mix matrix membrane, MMM) شناخته می‌شوند، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین پیشرفت‌ها در فناوری غشایی به‌ویژه تماس‌دهنده‌های غشایی طی دو دهه اخیر است. غشای ماتریس ترکیبی مزایای هر دو نوع غشای پلیمری و غیرآلی را ترکیب می‌کند و عملکرد جداسازی خوب و استحکام مکانیکی مناسبی را نشان می‌دهد [۱۶-۱۴].

نانوذرات سیلیکا از جمله پرکننده‌های مهم معدنی هستند که در سال‌های اخیر کاربردهای فراوانی در بسیاری از علوم یافته‌اند. این نانوذرات غیرسمی و پایدارند و مقاومت گرمایی زیادی دارند. اما، آب‌دوستی شدید این ذرات به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار آن‌ها، سبب تجمع آسان و پراکنش بسیار سخت آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری می‌شود. از این‌رو، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا برای بهبود برهم‌کنش آن با مواد آلی حائز اهمیت است. از بین روش‌های موجود برای اصلاح سطح، اصلاح به‌وسیله پیونددهنده‌های سیلانی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۷].

غائی و همکاران [۱۸] غشای ماتریس ترکیبی تهیه‌شده از پلی (وینیلیدن فلوئورید) و نانوذرات سیلیکایی اصلاح‌شده با عامل وینیل را در سامانه تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی، برای جذب گاز CO_2 مطالعه کردند. نتایج نشان داد، به‌واسطه افزایش خاصیت آب‌گریزی

ترکیبی Si-g-CH₃/PVC انجام نشده است. همچنین، نوآوری دیگر این مقاله مقایسه عملکرد غشاهای ماتریس ترکیبی Si-g-CH₃/PVC و CaCO₃/PVC است که با آزمون‌های مختلفی همچون میکروسکوپی الکترونی پویشی، پراش پرتو X، میکروسکوپی نیروی اتمی، اندازه‌گیری زاویه تماس، استحکام مکانیکی، نقطه حباب و جذب CO₂ خالص به‌وسیله تماس‌دهنده غشایی انجام شد. در این میان، انتخاب نانوذرات براساس انرژی سطحی کم آن‌ها بود [۲۱-۲۳].

تجربی

مواد

PVC نوع GR s65 با چگالی توده ۵۹۰-۵۳۰ g/L به‌عنوان ماده به‌کاررفته در ساخت غشا، از شرکت پتروشیمی غدیر تهیه شد. دی‌متیل‌فراماید (DMF, M=۷۳/۰۹ g/mol) به‌عنوان حلال و نانوذرات کلسیم کربنات (CaCO₃, M=۱۰۰/۰۹ g/mol, ۱۵-۴۰ nm) از شرکت نانومواد ایرانیان خریداری شد. متانول (MeOH, ۹۹٪)، آمونیوم هیدروکسید (NH₄OH, ۲۵٪)، تترائیل‌ارتوسیلیکات (TEOS ≥ ۹۸٪) و متیل‌تری‌اتوکسی سیلان (MTES ≥ ۹۸٪) به‌عنوان مواد استفاده‌شده در سنتز نانوذرات Si-g-CH₃ و دی‌اتانول‌آمین (DEA) به‌عنوان جاذب شیمیایی، از شرکت Merck خریداری شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز نانوذرات Si-g-CH₃

نانوذرات Si-g-CH₃ با روندی مشابه با کار قبلی [۱۲] سنتز شد. بدین ترتیب، ابتدا ترکیب سیلانی TEOS (مطابق مقادیر جدول ۱) در ۵۰ mL متانول حل شده و محلول حاصل در دمای محیط با دور زیاد هم‌زده شد. پس از ۵ min آمونیاک و آب به محلول مدنظر اضافه شد. سپس، به محلول حدود ۱ h فرصت داده شد تا کاملاً هم‌زده شده و نانوذرات سیلیکا (SiO₂) حاصل شود. به‌منظور سنتز نانوذرات Si-g-CH₃، ترکیب سیلانی MTES به محلول قبلی اضافه شد و محلول حاصل به‌مدت ۱۲ h در دمای محیط هم‌زده شد. پس از آن، محلول به‌مدت ۱۰ min درون دستگاه مرکزگریز با دور ۱۲۰۰۰ rpm قرار گرفت. به‌منظور حصول اطمینان از حذف کامل مواد واکنش‌نده طی تشکیل نانوذرات، ذرات ته‌نشین‌شده چند مرتبه با آب و متانول شسته شده و دوباره درون دستگاه مرکزگریز قرار گرفتند. سپس ذرات باقی‌مانده، در دمای ۷۵ °C به‌مدت ۲۴ h خشک شد و محصول نهایی به‌دست آمد.

غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشاهای خالص، مقدار جذب CO₂ افزایش یافت. Rosli و همکاران [۱۹] از نانوذرات سیلیکایی اصلاح‌شده با هگزامیل‌دی‌سیلازن (HMDS)، دی‌متیل‌دی‌کلروسیلان (DMDCS) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی پلی (وینیلیدن فلوئورید) به‌منظور جذب CO₂ استفاده کردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد، عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر ترشدگی غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص زیاد است. همچنین امیرعابدی و همکاران [۱۲] غشای ماتریس ترکیبی پلی‌پروپیلنی دارای نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با عامل متیل را در فرایند دفع CO₂ در تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی تهیه کردند.

کلسیم کربنات نیز از جمله مهم‌ترین نانوذرات در فناوری تماس‌دهنده‌های غشایی است. مطالعات نشان می‌دهد، برای ساخت سطح آب‌گریز نانوذرات کلسیم کربنات کم‌هزینه، در دسترس و زیست‌سازگار هستند و همچنین می‌توان آن‌ها را به‌راحتی با اسیدهای چرب برای تشکیل پوشش‌های ابرآب‌گریز اصلاح کرد [۲۰].

Fosi-Kofal و همکاران [۱۶] غشای ماتریس ترکیبی آب‌گریز پلی (وینیلیدن فلوئورید-کلسیم کربنات) را به روش جدایی فاز برای جذب گاز CO₂ در تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع تهیه کردند. نتایج جذب گاز CO₂ نشان داد، به‌دلیل خاصیت آب‌گریزی زیاد غشای ماتریس ترکیبی، شار جذب طی مدت ۲۱۰ h ثابت مانده است. نتایج حاکی از بهبود فرایند دفع و افزایش پایداری شیمیایی غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص بود. در پژوهش دیگری هاشمی‌فرد و همکاران [۲۰] غشای PVC را برای فرایند آب‌زدایی از گاز تهیه کردند. آن‌ها سطح غشاها را با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در مجاورت کلسیم کربنات اصلاح کرده و سپس اثر پارامترهای عملیاتی را بر عملکرد غشاهای تولیدشده بررسی کردند. نتایج نشان داد، غشاهای اصلاح‌شده دارای پایداری عملیاتی بلندمدت در مقایسه با غشاهای خالص بودند.

مطالعات نشان داد، با وجود اهمیت زیاد غشاهای ساخته‌شده از PVC در زمینه تصفیه گازهای اسیدی با تماس‌دهنده‌های غشایی، پژوهش‌های محدودی درباره اصلاح سطح و افزایش آب‌گریزی این نوع از غشاها در دسترس است. از این‌رو، هدف پژوهش حاضر، ساخت غشاهای آب‌گریز PVC به‌کمک نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با عامل متیل بود که با توجه به گروه عاملی موجود در اصلاح‌کننده باعث افزایش قدرت آب‌گریزی سطح و پراکندن مناسب آن در ماتریس پلیمری می‌شد. گفتنی است، با توجه به پژوهش‌های انجام‌شده، تاکنون مطالعه جامعی در زمینه ساخت غشاهای ماتریس

جدول ۱- مواد استفاده شده در سنتز نانوذرات.

Table 1. Materials used for the synthesis of nanoparticles.

Parameters	Value
MTES/TEOS molar ratio	3.774
H ₂ O/TEOS molar ratio	8.000
NH ₄ OH concentration (M)	0.511

ساخت غشای تخت

برای تهیه هر نمونه غشای تخت، ابتدا مقادیر لازم از PVC، DMF و هر دو نوع نانوذره شامل نانوذرات CaCO₃ و نانوذرات Si-g-CH₃، وزن شدند. سپس، بخشی از حلال (حدود ۷۵٪ از آن) در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شده و مقدار لازم PVC به آن اضافه شد. از همزن مغناطیسی به منظور هم زدن مواد موجود در ظرف استفاده شد. برای افزایش سرعت همگن شدن، ظرف حاوی محلول در حمام روغن با دمای ۵۰ °C قرار گرفت. حدود ۲۴ h زمان نیاز بود تا محلولی شفاف حاصل شود. پس از این مرحله نانوذرات مورد نیاز داخل حلال باقی مانده ریخته شده و حدود ۱ h به کمک امواج فراصوت در آن پخش شدند. سپس، محلول حاصل قطره قطره به محلول دارای PVC اضافه شد. محلول حدود ۱ h در دمای محیط قرار گرفت تا گازگیری کامل از آن انجام شود. پس از آن، محلول مدنظر روی صفحه شیشه‌ای ریخته شده و با تیغه مخصوصی روی آن شکل دهی شد. برای انجام فرایند جدایی فاز، محلول شکل دهی شده وارد حمام انعقاد شد که این حمام حاوی آب در دمای ۲۵ °C بود. به منظور خارج شدن حلال باقی مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها تعویض شد. سپس، غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک شدند. در این کار پژوهشی، نسبت وزنی نانوذرات به پلیمر در چهار سطح ۰، ۱، ۱/۵ و ۲ تغییر یافت و نسبت وزن جامد (نانوذرات به اضافه پلیمر) به حلال در تمام غشاهای برابر ۱۷٪ در نظر گرفته شد.

ساخت غشای الیاف توخالی

برای انجام آزمون جذب CO₂ در تماس دهنده‌های غشایی، نیاز بود تا غشاهای ساخته شده شکل الیاف توخالی داشته باشند، بنابراین پس از ساخت غشاهای تخت و انجام آزمون‌های لازم، غشاهای بهینه از نظر استحکام کششی و اندازه زاویه تماس از میان نمونه غشاهای تخت انتخاب شده و غشای الیاف توخالی با شرایط غشای تخت بهینه ساخته شد. برای ساخت غشاهای الیاف توخالی، ابتدا محلول پلیمری همگن با شرایط بهینه، مطابق با روند شرح داده شده برای غشای تخت تهیه

شد. محلول به دست آمده حدود ۱ h در دمای محیط قرار گرفت تا گازگیری کامل از آن انجام شود. پس از آن، محلول به دست آمده درون مخزن دستگاه ساخت غشا ریخته شده و حدود ۱ h فرصت داده شد تا عمل هواگیری تکمیل شود. در ادامه، محلول پلیمری به صورت الیاف توخالی از دستگاه خارج شد. برای انجام فرایند جدایی فاز، محلول خارج شده به طور مستقیم وارد حمام آب شد.

به منظور خارج شدن حلال باقی مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه روز درون حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها تعویض شد. غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک شدند. در جدول ۲ شرایط کلی تهیه این نوع از غشاهای آماده است.

آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز FTIR

برای بررسی ساختار شیمیایی نانوذرات تهیه شده از آزمون FTIR با طیف‌سنج مدل BRUKER ساخت آلمان در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ انجام شد.

آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی دقیق‌تر شکل‌شناسی و ابعاد نانوذرات استفاده شده، آزمون TEM با میکروسکوپ مدل Philips ساخت BioTwin هلند انجام شد. برای انجام آزمون، نانوذرات درون اتانول پخش شده و سپس روی شبکه مسی پوشش یافته با کربن خشک شدند.

آزمون میکروسکوپی الکترونیکی (SEM)

برای ارزیابی ساختاری غشاهای تولید شده از SEM با مدل ZEISS EVO18 استفاده شد. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه‌ای نازک

جدول ۲- شرایط رسیدن به منظور ساخت غشاهای الیاف توخالی PVC.

Table 2. Spinning condition for PVC hollow fiber membrane fabrication.

Spinning conditions	Remarks
Polymer + nanoparticles (wt%)	17
Bore fluid	Water
Bore flow rate (mL/min)	2
Air gap (cm)	0.5
Take up speed (mm/min)	15
External coagulant	Water
External coagulant temperature (°C)	25

بریده شد. طول ۵ cm از آن‌ها به عنوان طول مؤثر در نظر گرفته شد و ۱ cm از هر طرف برای محکم کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه، استفاده شد. به منظور تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در قسمت نرم افزار دستگاه، ضخامت آن‌ها با ریزسنج به دست آمد. سرعت کشیده شدن در همه موارد ۱۰ mm/s بود. درباره هر یک از نمونه‌ها، آزمایش تعیین استحکام مکانیکی سه مرتبه تکرار شد.

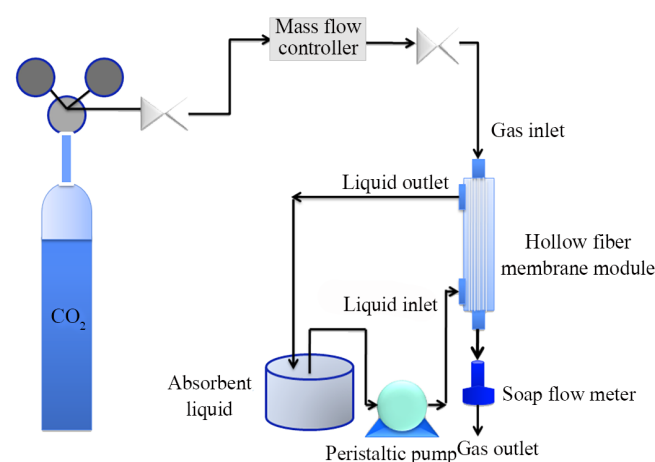
آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)

تصاویر شکل‌شناسی و زبری سطح غشاهای تخت با میکروسکوپی نیروی اتمی مدل Nanosurf Mobile S. ساخت شرکت Nanosurf مطالعه شد.

آزمون جذب CO₂ خالص به کمک تماس‌دهنده غشایی

به منظور ارزیابی عملکردی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی الیاف توخالی، آزمون جذب گاز CO₂ خالص در سامانه تماس‌دهنده غشایی انجام شد. در این آزمون، از محلول آبی دارای ۳۰٪ وزنی DEA به عنوان مایع جاذب استفاده شد. در طول آزمون، مایع جاذب از بخش پوسته و گاز CO₂ از بخش داخلی غشاها به صورت ناهمسو جریان یافتند. گفتنی است، برای کنترل جریان جرمی مایع جاذب و پمپ کردن آن به داخل پوسته، از پمپ Peristaltic استفاده شد. در شکل ۱ طرحی از فرایند جذب گاز CO₂ در سامانه تماس‌دهنده غشایی نشان داده شده است.

در این آزمون، اثر سرعت مایع، بر عملکرد هر یک از غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی بررسی شد. همچنین، برای اطمینان از پایداری



شکل ۱- طرحی از فرایند جذب گاز CO₂ در سامانه تماس‌دهنده غشایی.

Fig. 1. Schematic of CO₂ absorption process in a membrane contactor system.

از طلا پوشش یافت و سپس تصاویر SEM از سطح رویی و سطح مقطع غشاها تهیه شد. گفتنی است، برای تهیه تصویر از سطح مقطع غشاها، ابتدا نمونه‌های غشایی درون نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس عمل پوشش‌دهی آن‌ها با طلا انجام شد.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

برای تعیین اثر وجود نانوذرات در ساختار غشاهای تخت، از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X استفاده شد. پرتو X موازی شده و تک‌فام از منبع آند با شدت جریان ۴۰ mA، ولتاژ ۴۰ kV و طول موج ۰/۱۵۴ nm تولید شد. این آزمون در محدوده زاویه ۲θ بین ۰° تا ۸۰° انجام شد.

آزمون زاویه تماس

برای تعیین قدرت آب‌گریزی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس به کار گرفته شد. بدین منظور از دستگاهی با مدل CAG-20 Jikan استفاده شد. برای انجام آزمون، نمونه غشایی تخت روی صفحه شیشه‌ای مخصوص قرار گرفت. پس از آن سرنگ ویژه دستگاه با آب مقطر پر شده و فاصله بین نوک سرنگ و سطح نمونه تنظیم شد. سپس، با سرنگ قطره‌ای آب روی نمونه قرار گرفت. بدین ترتیب زاویه تماس نمونه غشایی مدنظر به دست آمد. برای افزایش دقت نتایج، برای هر نمونه سه مرتبه آزمون انجام شده و میانگین آن‌ها گزارش شد.

آزمون نقطه حباب

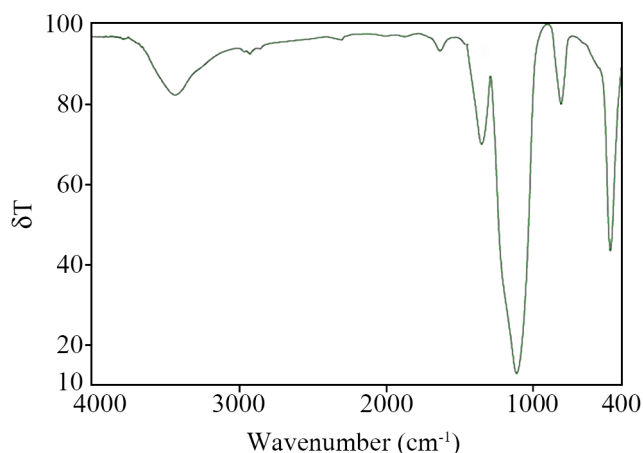
قطره بزرگ‌ترین حفره غشای تخت به کمک آزمون نقطه حباب محاسبه شد. برای تعیین اندازه بزرگ‌ترین حفره، ابتدا غشا با مقداری از ایزوبوتانول خیس شد. به طوری که تمام حفره‌های غشا از مایع پر شود. سپس، با افزایش فشار گاز نیتروژن در جریان بالادست تا نقطه تسلیم، اندازه بزرگ‌ترین حفره در غشا مطابق با معادله (۱) محاسبه شد [۲۴]:

$$d_{\max} = \frac{0.415 \gamma}{p} \quad (1)$$

در این معادله، $d_{\max}$ قطر بزرگ‌ترین حفره غشا (μm)، p فشار گاز (psi) و γ کشش سطحی مایع خیس‌کننده (mN/m) است.

آزمون استحکام مکانیکی

مقدار استحکام مکانیکی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی تخت، با دستگاه کشش مدل STM-5 به دست آمد. هر نمونه با طول ۷ cm



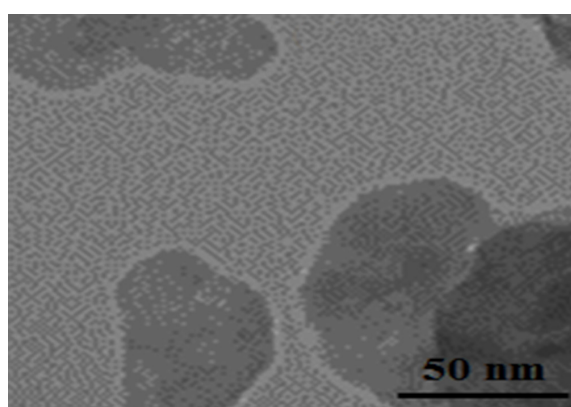
شکل ۳- طیف FTIR مربوط به نانوذرات Si-g-CH₃.

Fig. 3. FTIR spectra of Si-g-CH₃ nanoparticles.

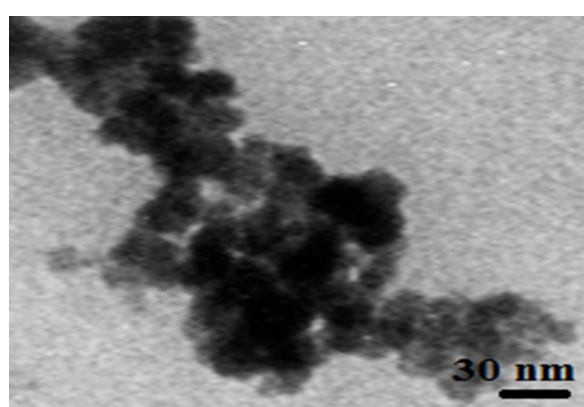
استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR مربوط به نانوذرات Si-g-CH₃ را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در محدوده عدد موجی ۱۰۹۰، ۷۹۹ و ۴۷۶ cm⁻¹ به ترتیب به گروه‌های نامتقارن، ارتعاش‌های متقارن کششی و خمشی Si-O-Si مربوط هستند. وجود این گروه‌ها تشکیل ساختار SiO₂ را تأیید می‌کند. پیک در عدد موجی ۱۲۷۶ cm⁻¹ به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H در گروه Si-CH₃ مربوط است که وجود آن، نشان‌دهنده تشکیل شدن نانوذرات Si-g-CH₃ است [۲۶].

بررسی نتایج آزمون SEM

تصاویر SEM سطح رویی و سطح مقطع غشاهای ماتریس ترکیبی تخت به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. این تصاویر وجود نانوذرات را روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی و در ساختار داخلی آن‌ها تأیید می‌کنند. همچنین، در شکل ۶ تصاویر سطح رویی و



(a)



(b)

شکل ۲- تصاویر TEM مربوط به نانوذرات: (a) CaCO₃ و (b) Si-g-CH₃.

Fig. 2. TEM images of nanoparticles: (a) CaCO₃ and (b) Si-g-CH₃.

جدول ۳- مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی.

Table 3. Specifics of the membrane contactor system.

Parameter	Value
Module ID (mm)	10
Module length (cm)	24
Fiber OD (mm)	0.9
Fiber ID (mm)	0.6
Effective fiber length (cm)	18
Number of fibers	10

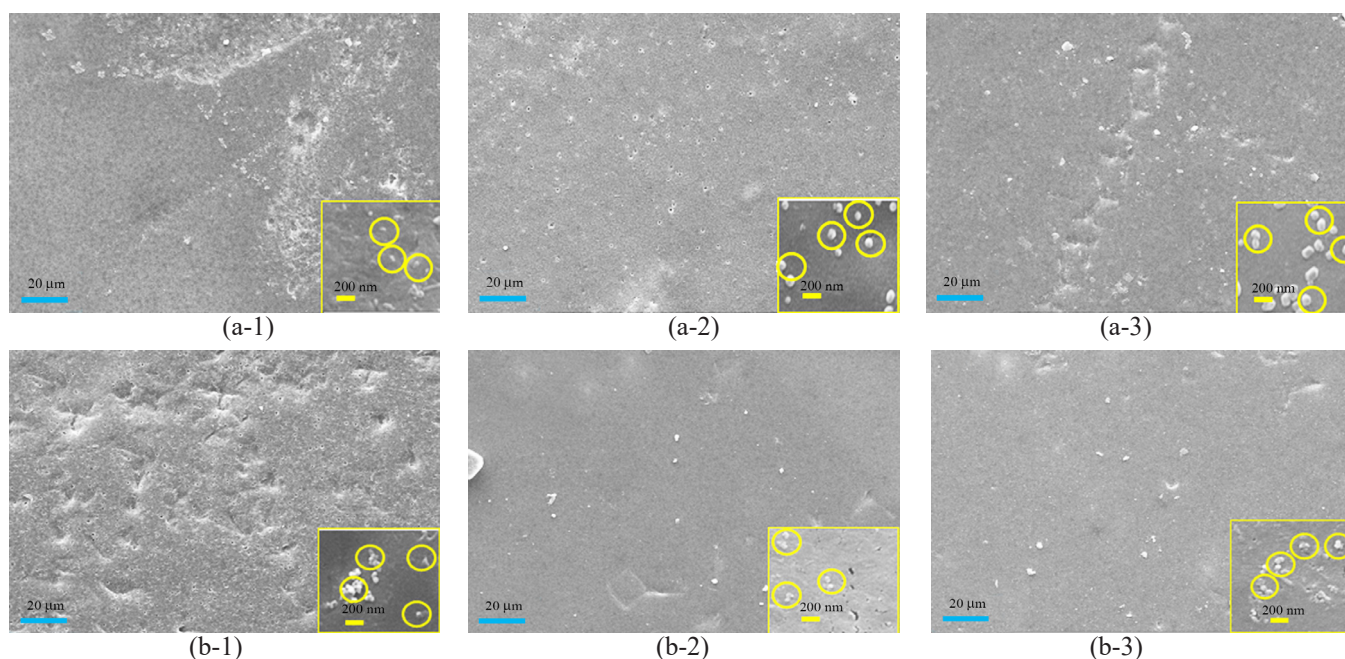
بلندمدت غشاهای تولیدشده، آزمون جذب CO₂ طی مدت ۲۰ روز و هر روز به مدت ۲ h انجام شد. در این میان، به منظور تعیین مقدار CO₂ جذب شده در مایع خروجی، روش تیتراژ کردن به کار گرفته شد [۲۴، ۲۵]. در جدول ۳ مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی آمده است.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی‌های نانوذرات

به منظور بررسی ساختار نانوذرات از آزمون TEM استفاده شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. با دقت در شکل می‌توان دریافت، نانوذرات تقریباً کروی شکل بوده و اندازه متوسط نانوذرات CaCO₃ حدود ۴۰-۱۵ nm و در نانوذرات Si-g-CH₃ حدود ۴۰-۳۰ nm است.

برای بررسی ساختار شیمیایی نانوذرات Si-g-CH₃ از آزمون FTIR



شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به سطح رویی غشاهای PVC تخت دارای نانوذرات CaCO_3 : (a-1) ۱٪ وزنی، (a-2) ۱/۵٪ وزنی و (a-3) ۲٪ وزنی و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل (b-1) ۱٪ وزنی، (b-2) ۱/۵٪ وزنی و (b-3) ۲٪ وزنی.

Fig. 4. SEM images of the outer surface of flat sheet PVC membranes containing CaCO_3 nanoparticles: (a-1) 1 wt %, (a-2) 1.5 wt %, and (a-3) 2 wt % and silica nanoparticles grafted with methyl functional group (b-1) 1 wt %, (b-2) 1.5 wt %, and (b-3) 2 wt %.

بررسی پراش پرتو X غشاها

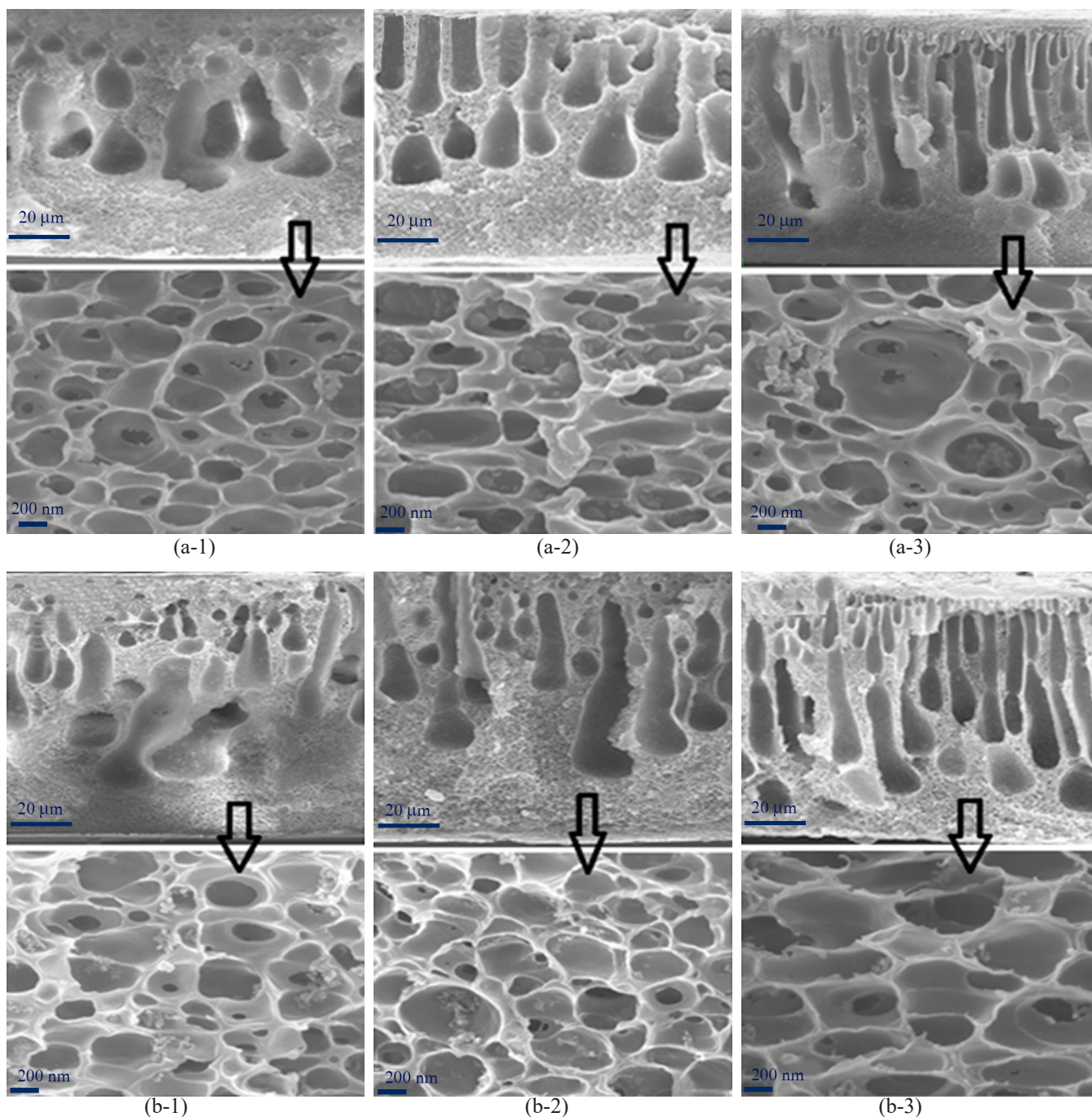
شکل ۷ الگوی XRD غشای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای ۱/۵٪ وزنی از هر دو نوع نانوذره را نشان می دهد. پیک پراش گسترده در محدوده 2θ برابر $10-40^\circ$ ($17/7^\circ$ ، $24/7^\circ$ و $40/6^\circ$) به ساختار

جدول ۴- قطر بزرگترین حفره سطحی و قطر حفره های اسفنجی نمونه های غشایی.

Table 4. Diameter of the largest surface pore and diameter of spongy pores of membrane.

Membrane sample	$d_{\max}$	d_b
Pure membrane	0.150	0.217
Containing 1 wt % of CaCO_3	0.171	0.240
Containing 1.5 wt % of CaCO_3	0.184	0.247
Containing 2 wt % of CaCO_3	0.195	0.249
Containing 1 wt % of silica-g- CH_3	0.162	0.223
Containing 1.5 wt % of silica-g- CH_3	0.170	0.225
Containing 2 wt % of silica-g- CH_3	0.176	0.229

سطح مقطع مربوط به غشای PVC الیاف توخالی خالص نشان داده شده است. با دقت در هر سه تصویر ذکر شده، می توان دریافت، همه غشاهای تهیه شده دارای ساختار نامتقارن با ترکیبی از حفره های اسفنجی و انگشتی هستند. وجود حفره های انگشتی از برهم کنش سریع میان حلال و ضدحلال در مرحله انعقاد ناشی می شود. در واقع می توان ادعا کرد، وجود نانوذرات کلسیم کربنات و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل در محلول اولیه، باعث کاهش گرانروی محلول پلیمری و در نتیجه تسریع فرایند تبادل حلال-ضدحلال شده که در نتیجه آن اندازه حفره های انگشتی افزایش یافته است [۲۷، ۲۸]. به عبارت دیگر، کاهش پایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری به واسطه کاهش گرانروی آن، دلیل مهمی بر افزایش اندازه حفره های انگشتی است. همچنین، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات در داخل محلول پلیمری، اندازه حفره ها نیز بزرگتر شده است. به منظور اندازه گیری قطر بزرگترین حفره غشا از آزمون نقطه حباب و جهت اندازه گیری قطر حفره های اسفنجی غشاها (d_b) از نرم افزار Digimizer استفاده شد که نتایج آن ها در جدول ۴ آمده است. نتایج این جدول، نتایج تصاویر SEM را تأیید می کنند.

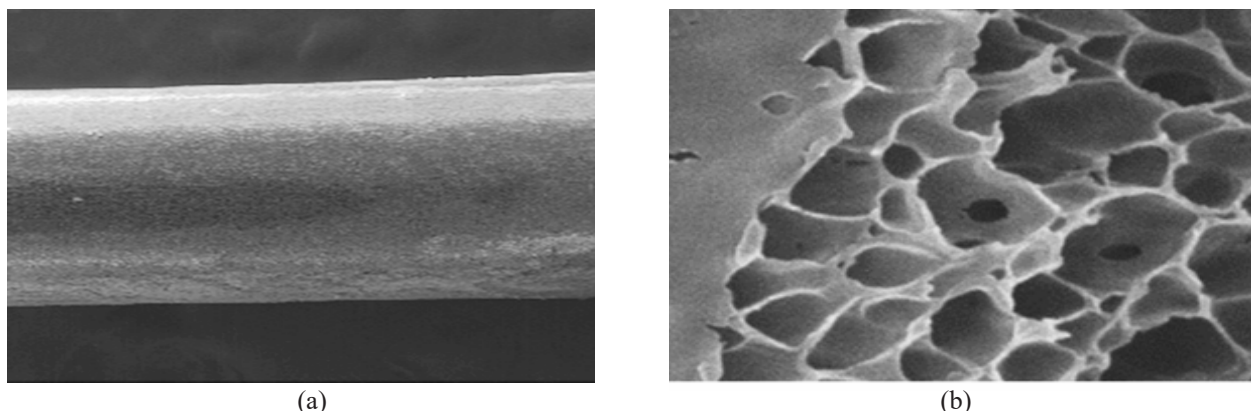


شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع غشاهای PVC تخت دارای نانوذرات CaCO_3 : (a-1) ۱٪ وزنی، (a-2) ۱/۵٪ وزنی و (a-3) ۲٪ وزنی و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل (b-1) ۱٪ وزنی، (b-2) ۱/۵٪ وزنی و (b-3) ۲٪ وزنی.

Fig. 5. SEM images of the cross-section of flat sheet PVC membranes containing CaCO_3 nanoparticles: (a-1) 1 wt %, (a-2) 1.5 wt %, and (a-3) 2 wt % and silica nanoparticles grafted with methyl functional group (b-1) 1 wt %, (b-2) 1.5 wt %, and (b-3) 2 wt %.

الگوی XRD غشای PVC خالص اثر محسوسی نداشته است. در غشای دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات CaCO_3 پیک‌ها تا حدودی شدیدتر شده که می‌تواند به دلیل وجود این ذرات و افزایش ناچیز

بی‌شکل PVC مربوط است [۲۹]. پیک کوچک مشاهده شده در 2θ برابر 38° ساختار شبه بلوری PVC را نشان می‌دهد [۳۰]. برای غشاهای ماتریس ترکیبی، افزودن هر دو گونه از نانوذرات، روی



(a)

(b)

شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به غشاهای الیاف توخالی PVC: (a) سطح رویی و (b) سطح مقطع.

Fig. 6. SEM images of pure PVC hollow fiber PVC membranes: (a) outer surface and (b) cross-section.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \cos\theta * \gamma_{LV} \quad (2)$$

در این معادله γ_{SV} ، کشش سطحی بین جامد و گاز؛ γ_{SL} ، کشش سطحی بین جامد و مایع و γ_{LV} ، کشش سطحی بین مایع و گاز است. در واقع رابطه Young، کشش سطحی بین سطح جامد و قطره‌های مایع و هوای پیرامون را به زاویه تماس بین فصل مشترک مایع- هوا و مایع-جامد مربوط می‌سازد. معادله Young درباره سطوح هموار صدق می‌کند. اما Wenzel نشان داد، وقتی مایع در تماس نزدیک با یک سطح میکروساختار است، θ به θ_w تغییر می‌کند و معادله Wenzel به صورت معادله (۳) مطرح می‌شود:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_0 \quad (3)$$

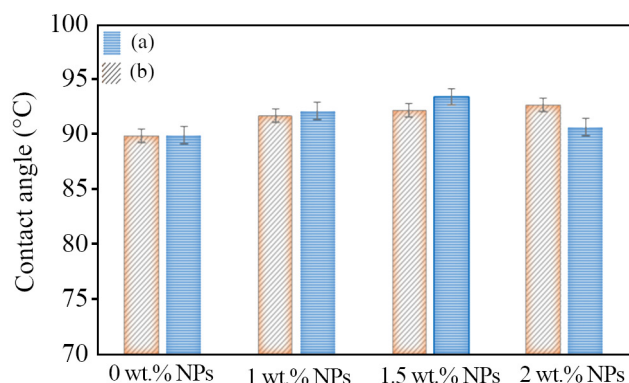
در این معادله، r به عنوان عامل ناهمواری معرفی شده و برابر با نسبت سطح ناحیه تماس واقعی جامد-مایع به سطح تماس ظاهری است. در این حالت به وضوح دیده می‌شود، زاویه تماس ظاهری سطح ناهموار، θ_w ، به طور طبیعی با افزایش ناهمواری افزایش می‌یابد. بنابراین، افزایش ناهمواری برای سطوح آب‌گریز با θ بزرگ‌تر از 90° راه مناسبی برای رسیدن به زاویه تماس زیاد در حالت Wenzel است [۳۵، ۳۶].

در این میان، به منظور بررسی اثر زبری، از آزمون AFM استفاده شد که نتایج آن در شکل ۹ و جدول ۵ نشان داده شده است. با دقت در این تصاویر می‌توان دریافت، وجود هر دو نوع نانوذره روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی، موجب افزایش زبری سطح آن غشاها شده است. نکته‌ای که در این میان حائز اهمیت بوده این است که با افزایش ترکیب درصد نانوذرات CaCO_3 از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی اندازه زاویه تماس غشاها افزایش و سپس کاهش یافت. در توجیه این

بلورینگی در مجاورت این نانوذرات باشد. در این نوع غشا، پیک مشخص در 2θ برابر 29° به نانوذرات CaCO_3 مربوط است که وجود نانوذرات CaCO_3 را در ساختار غشا نشان می‌دهد [۳۱، ۳۲]. گفتنی است، وجود نانوذرات CaCO_3 در ماتریس پلیمری به عنوان عامل هسته‌ساز عمل کرده و زنجیرها حالت بلوری بیشتری حول این نانوذرات به خود گرفته‌اند. در مقابل در الگوی پراش XRD مربوط به غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با عامل متیل نسبت به غشای خالص تا حدودی از شدت پیک کاسته شده که نشان از کاهش ناچیز بلورینگی در اثر وجود این ذرات است. پیک پراش نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با عامل متیل در نزدیکی 2θ برابر $23/1^\circ$ است که به دلیل پهن بودن پیک حاصل، نانوذرات به دست آمده در فاز بی شکل قرار دارند [۲۴].

آزمون زاویه تماس و میکروسکوپ نیروی اتمی

شکل ۸ میانگین نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی را نشان می‌دهد. مطابق نتایج، اندازه زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی با ترکیب درصدهای مختلفی از هر دو نوع نانوذره، در مقایسه با غشای خالص PVC بیشتر است. یکی از دلایل اصلی افزایش اندازه زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی را می‌توان به افزایش زبری این نوع از غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC نسبت داد. گفتنی است، افزایش زبری سطح، افزایش زاویه تماس را به دنبال خواهد داشت [۳۳، ۳۴]. در توضیح این موضوع باید گفت، سرنوشت آب موجود روی سطوح با معادله Young توصیف می‌شود. در ۱۸۰۵ میلادی، Young زاویه تماس قطره آب روی سطح صاف (θ) را به دست آورد. معادله وی به صورت زیر است:



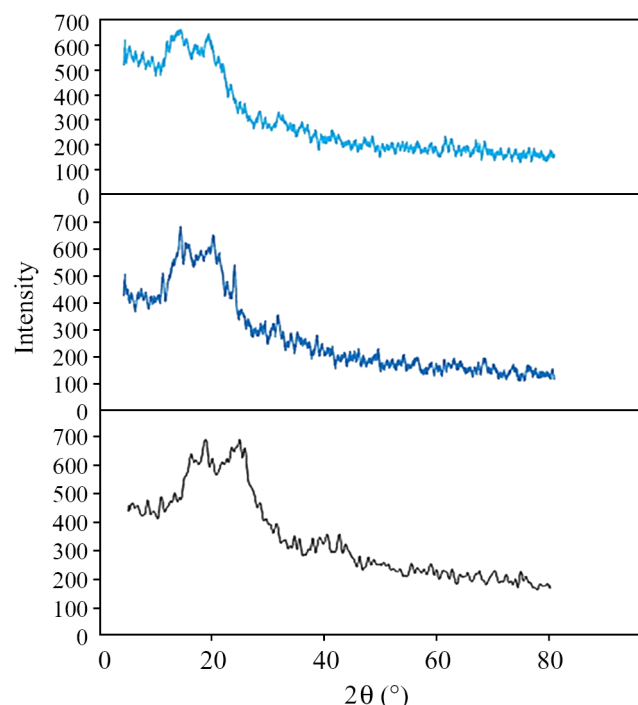
شکل ۸- نمودار اندازه زاویه تماس مربوط به غشای PVC دارای درصدهای مختلفی از نانوذرات: (a) غشاهای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات CaCO_3 و (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل.

Fig. 8. The graph of the contact angle related to the PVC membrane containing different amounts of nanoparticles: (a) mixed matrix membranes containing CaCO_3 nanoparticles and (b) mixed matrix membranes containing silica nanoparticles grafted with methyl functional group.

زاویه تماس غشا کاهش یافته است. نتایج سایر کارهای پژوهشی نیز گویای همین مطلب است [۳۷،۳۸].

بررسی استحکام مکانیکی غشاها

اثر نانوذرات CaCO_3 و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل، بر استحکام کششی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج می‌توان



شکل ۷- الگوهای XRD برای: (a) غشای PVC خالص، (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات CaCO_3 و (c) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل.

Fig. 7. XRD patterns for: (a) pure PVC membrane, (b) mixed matrix membrane containing 1.5 wt.% of CaCO_3 nanoparticles, and (c) mixed matrix membrane containing 1.5 wt.% of silica nanoparticles grafted with methyl functional group.

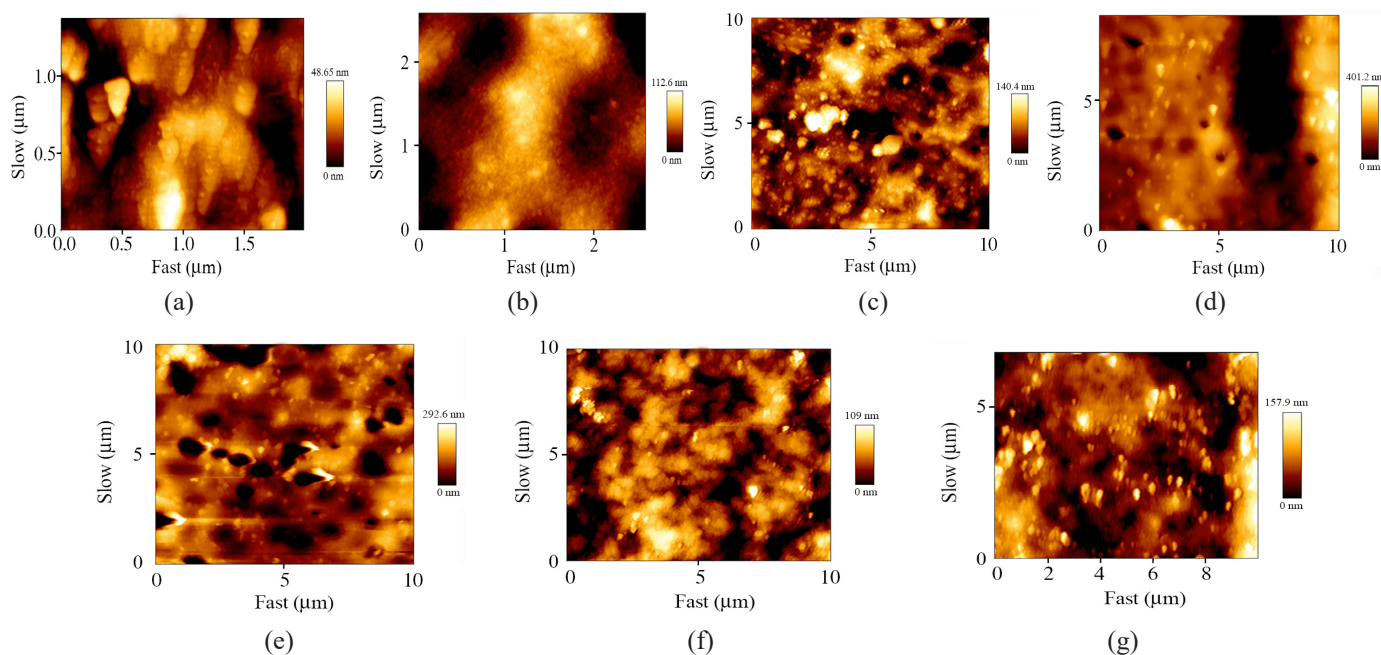
مطلب باید گفت، وجود نانوذرات CaCO_3 موجب پرشدن حفره‌های سطح غشا و صاف‌ترشدن سطح آن شده‌اند که در نتیجه آن اندازه

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون AFM.

Table 5. Results from AFM analysis.

Membrane sample	Ra	Rq	Rt
Pure membrane	8.93	11.06	77.06
Containing 1 wt % of CaCO_3	21.26	25.59	160.06
Containing 1.5 wt % of CaCO_3	71.65	91.18	682.1
Containing 2 wt % of CaCO_3	57.7	55.88	302.1
Containing 1 wt % of silica-g-CH ₃	47.95	66.50	404.3
Containing 1.5 wt % of silica-g-CH ₃	59.24	74.77	630.5
Containing 2 wt % of silica-g-CH ₃	67.7	75.88	502.1

Ra, average roughness; Rq, membrane roughness; Rt, peak to valley.



شکل ۹- تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVC دارای نانوذرات CaCO_3 : (a) ۰٪ وزنی، (b) ۱٪ وزنی و (c) ۱/۵٪ وزنی، (d) ۲٪ وزنی و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل (e) ۱٪ وزنی، (f) ۱/۵٪ وزنی و (g) ۲٪ وزنی.

Fig. 9. AFM images of PVC membranes containing CaCO_3 nanoparticles: (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 1.5 wt %, (d) 2 wt%, and silica nanoparticles grafted with a methyl functional group (e) 1 wt %, (f) 1.5 wt %, and (g) 2 wt %.

PVC نسبت داد. نکته حائز اهمیت در این میان اتصال خوب هر دو نوع نانوذره با شبکه پلیمری PVC است که این موضوع افزایش استحکام کششی غشاها را در پی داشته است [۳۹]. نتایج این پژوهش در زمینه بهبود استحکام کششی غشای PVC مشابه نتایج پژوهش امیرعابدی و همکاران برای غشاهای نانوکامپوزیتی پلی پروپیلنی دارای نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل است [۱۲]. نکته ای که در این میان می توان دریافت این است که با افزایش ترکیب درصد نانوذرات CaCO_3 از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی استحکام کششی غشاها افزایش و سپس کاهش یافت که دلیل این موضوع را می توان به احتمال کلوخگی نانوذرات در ترکیب درصد های زیاد نسبت داد [۱۷]. همچنین با دقت در نتایج می توان دریافت، غشای خالص PVC درصد ازدیاد طول بیشتری نسبت به غشاهای ماتریس ترکیبی دارد. در این مورد می توان گفت، وجود نانوذرات ساختار غشاها را به ساختاری شکننده تبدیل کرده است [۴۰].

با توجه به این موضوع که غشای تخت دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات CaCO_3 و غشای تخت دارای ۲٪ وزنی از نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل نسبت به سایر گونه های غشایی، استحکام کششی و اندازه زاویه تماس بیشتری دارند، بنابراین

دریافت، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرده است. به طور کلی، می توان افزایش استحکام کششی غشاها را به اثر تقویت کنندگی نانوذرات در شبکه پلیمری

جدول ۶- خواص مکانیکی نمونه های غشایی PVC.

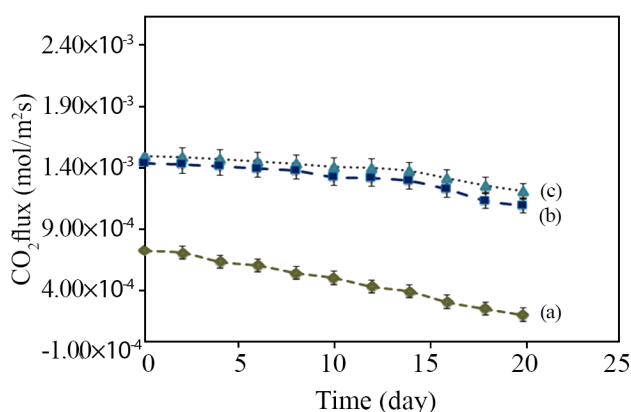
Table 6. Mechanical properties of the PVC membrane samples.

Membrane sample	Tensile strength (MPa)	Strain at break (%)
Pure membrane	4	10.06
Containing 1 wt % of CaCO_3	5.1	8.54
Containing 1.5 wt % of CaCO_3	7.2	7.16
Containing 2 wt % of CaCO_3	6.4	5.38
Containing 1 wt % of Si-g- CH_3	5.2	7.50
Containing 1.5 wt % of Si-g- CH_3	7.8	6.27
Containing 2 wt % of Si-g- CH_3	8.1	5.85

توجه این پدیده می‌توان گفت، با افزایش سرعت فاز مایع، ضخامت لایه مرزی ایجادشده روی سطح غشا کاهش و در نتیجه ضریب انتقال جرم افزایش یافته است [۲۷]. از سوی دیگر، با مقایسه شار جذب CO_2 در غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی می‌توان دریافت، مقدار شار جذب در سرعت‌های کم مایع جاذب اختلاف چندانی با یکدیگر ندارند، در حالی که با افزایش سرعت جاذب، مقدار شار جذب غشاهای ماتریس ترکیبی بیشتر از شار غشای خالص PVC شده است. دلیل این موضوع را می‌توان به احتمال ترشدگی غشاهای خالص در سرعت‌های زیاد مایع جاذب نسبت داد. به عبارت دیگر، با توجه به مطالب بیان‌شده، در سرعت‌های زیاد، احتمال نفوذ مایع جاذب به داخل حفره‌های غشا افزایش یافته است و غشای خالص به دلیل داشتن زاویه تماس کمتر تمایل بیشتری برای ترشدن نشان می‌دهد.

ارزیابی پایداری شیمیایی غشاها

به دلیل تغییرات ساختاری و شیمیایی سطح غشا که در اثر تماس بلندمدت غشا با جاذب‌های آمینی روی می‌دهد، مقدار ترشدگی غشا و در نتیجه قابلیت عملکرد آن به شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲۵، ۲۸]. شکل ۱۱ نتایج حاصل از جذب گاز CO_2 به کمک محلول DEA با استفاده از غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای ۱/۵٪



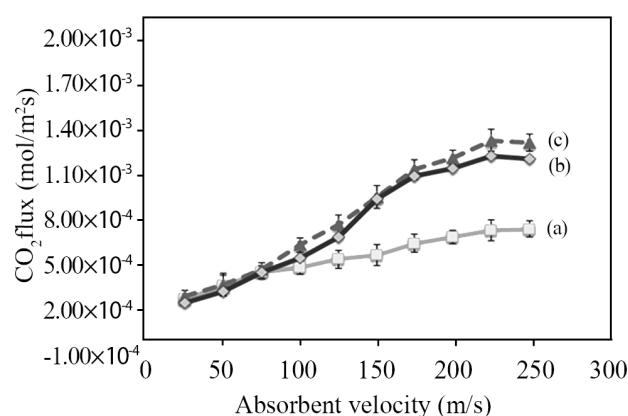
شکل ۱۱- پایداری شیمیایی نمونه‌های غشایی PVC: (a) غشای PVC خالص، (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل و (c) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات CaCO_3 .

Fig. 11. The chemical stability of PVC membrane samples; (a) pure PVC membrane, (b) mixed matrix membrane containing 2 wt% of silica nanoparticles grafted with methyl functional group, and (c) mixed matrix membrane containing 1.5 wt% of CaCO_3 nanoparticles.

این غشاها به عنوان غشاهای بهینه انتخاب شده و غشاهای الیاف توخالی با شرایط غشاهای تخت بهینه ساخته شدند. در ادامه، آزمون‌های عملیاتی با استفاده از غشاهای الیاف توخالی انجام شد.

بررسی اثر سرعت جاذب

از جمله شرایط عملیاتی جاذب که پدیده ترشدگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد، شامل فشار و سرعت مایع جاذب است. از آنجا که سرعت جریان مایع جاذب به طور چشم‌گیری بر نرخ انتقال جرم اثرگذار است، این متغیر به عنوان یکی از مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی در تماس دهنده‌های غشایی به شمار می‌آید [۴۳-۴۱]. بدین ترتیب، اثر سرعت مایع جاذب بر ترشدگی غشای عملیاتی جاذب CO_2 توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است. در این میان، نتایج حاکی از افزایش مقدار ترشدگی غشا در سرعت‌های زیاد جاذب است [۲۶]. بر این اساس، در این بخش، اثر سرعت مایع جاذب بر شار جذب CO_2 با استفاده از غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات CaCO_3 و نیز ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل بررسی و در شکل ۱۰ نشان داده شد. با دقت در این شکل می‌توان دریافت، برای هر سه نوع غشا، با افزایش سرعت مایع جاذب، شار جذب CO_2 افزایش یافته است. در



شکل ۱۰- اثر سرعت جاذب بر شار جذب CO_2 در نمونه‌های غشایی PVC: (a) غشای PVC خالص، (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل و (c) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات CaCO_3 .

Fig. 10. Effect of absorbent velocity on CO_2 absorption flux for PVC membrane samples: (a) pure PVC membrane, (b) mixed matrix membrane containing 2 wt% of silica nanoparticles grafted with methyl functional group, and (c) mixed matrix membrane containing 1.5 wt% of CaCO_3 nanoparticles.

جدول ۷- مقایسه غشاهای مختلف استفاده‌شده در تماس‌دهنده‌های غشایی برای جذب CO_2 .

Table 7. Comparison of different membranes used in membrane contactors for CO_2 absorption.

Membrane	OD/ID (mm)	Pore size (μm)	CO_2 flux ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Manufacture	Ref.
PVC- CaCO_3	0.9/0.6	0.127	1.45×10^{-3}	In-house made	Current work
PP- CH_3SiO_2	0.8/0.5	0.120	1.49×10^{-3}	In-house made	[25]
PP	0.3/0.22	0.040	1.4×10^{-3}	Celgard Inc.	[44]
PSf-glycerol	0.5/1	0.01	7.5×10^{-4}	In-house made	[45]
PEI-f SiO_2	0.8/1.1	0.040	8.68×10^{-4}	In-house made	[15]
PVDF-SMM	—	0.385	8×10^{-4}	In-house made	[46]
PVDF- CaCO_3	0.85-0.97/ 0.63-0.69	0.027	1.52×10^{-3}	In-house made	[16]

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای نانوذرات CaCO_3 و نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل ساخته شده و سپس در سامانه تماس‌دهنده غشایی برای جذب گاز CO_2 بررسی شده است. نتایج تصاویر SEM حاکی از وجود نانوذرات روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی و نیز در ساختار داخلی آن‌ها بود. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات در داخل محلول پلیمری، گرانروی محلول و پایداری ترمودینامیکی آن کاهش یافته و به دنبال آن اندازه حفره‌ها افزایش یافته است. داده‌های مربوط به اندازه‌گیری زاویه تماس نیز نشان داد، غشاهای ماتریس ترکیبی دارای اندازه زاویه تماس بزرگ‌تری نسبت به غشای خالص PVC هستند. همچنین با وجود افزایش اندازه حفره‌های انگشتی، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی، بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرد. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات CaCO_3 از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی اندازه زاویه تماس غشاها افزایش و سپس کاهش یافت. این در حالی بود که برای غشاهای دارای نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل افزایش ترکیب درصد نانوذرات، افزایش زاویه تماس غشاها را در پی داشت. نتایج حاصل از آزمون بلندمدت جذب CO_2 در سامانه تماس‌دهنده غشایی نیز، حاکی از بهبود شایان توجه در عملکرد غشای PVC پس از عملیات اصلاح با هر دو گونه از نانوذرات بود. از سوی دیگر مقایسه این دو نانوذره با یکدیگر نشان داد، غشاهای دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات CaCO_3 در مقایسه با گونه دیگر، زاویه تماس بزرگ‌تری داشتند و پایداری شیمیایی بیشتری نشان دادند.

وزنی از نانوذرات CaCO_3 و نیز ۲٪ وزنی از نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل را به‌ازای ۲۰ روز کارکرد و هر روز به مدت ۲ h، نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مقدار شار جذب CO_2 به‌ازای غشاهای ماتریس ترکیبی بیشتر از غشای خالص است. در این مورد می‌توان گفت، در غشای خالص، با نفوذ محلول DEA به داخل حفره‌های غشا، سطح تماس مؤثر بین فاز گاز و فاز مایع کاهش یافته و در نتیجه کاهش شایان توجهی در عملکرد این نوع غشا نسبت به غشاهای ماتریس ترکیبی به‌وجود آمده است. از سوی دیگر مقایسه این دو نانوذره با یکدیگر نشان می‌دهد، غشاهای دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات CaCO_3 در مقایسه با گونه دیگر، به‌دلیل داشتن زاویه تماس بزرگ‌تر، پایداری شیمیایی بیشتری را نیز دارد.

مقایسه شار جذب CO_2 نمونه‌های غشایی مختلف استفاده‌شده در تماس‌دهنده‌های غشایی

جدول ۷ خلاصه‌ای از شار جذب CO_2 نمونه‌های غشایی استفاده‌شده در تماس‌دهنده‌های غشایی را نشان می‌دهد. با دقت در مقادیر شکل ۱۱ می‌توان دریافت، زمانی که سرعت مایع جاذب ۲۵۰ m/s است، غشای ماتریس ترکیبی PVC/CaCO_3 بیشترین شار جذب $1.45 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2\text{s}$ را نشان می‌دهد. مقایسه مقادیر جدول نیز نشان می‌دهد، غشای ساخته‌شده در این پژوهش نسبت به بسیاری از غشاهای دیگر عملکرد بهتری نشان داده و نسبت به برخی دیگر از عملکرد تقریباً مشابهی برخوردار است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت، غشای ماتریس ترکیبی PVC/CaCO_3 می‌تواند به‌عنوان غشای مناسبی در فرایند جذب CO_2 در تماس‌دهنده غشایی استفاده شود.

مراجع

1. Khalili-Garakani A., Iravaninia M., and Nezhadfar M., A Review on the Potentials of Flare Gas Recovery Applications in Iran, *J. Cleaner Product.*, **279**, 123345, 2021.
2. Scholes C.A., Kentish S.E., and Qader A., Membrane Gas-Solvent Contactor Pilot Plant Trials for Post-Combustion CO₂ Capture, *Sep. Purif. Technol.*, **237**, 116470, 2020.
3. Dziejarski B., Serafin J., Andersson K., and Krzyżyńska R., CO₂ Capture Materials: A Review of Current Trends and Future Challenges, *Mater. Today Sustain.*, **24**, 100483, 2023.
4. Amirabedi P. and Pourkhanali K., An Overview of Emission Sources, Separation Methods and Valuable Crops Producing from CO₂, *Farayandno*, **17**, 39-59, 2023.
5. Kianfar E., A Review of Recent Advances in Carbon Dioxide Absorption–Stripping by Employing a Gas–Liquid Hollow Fiber Polymeric Membrane Contactor, *Polym. Bull.*, **80**, 11469-11505, 2023.
6. Khumalo N.P., Mamba B.B., and Motsa M.M., Carbon Dioxide Absorption in a Gas-Liquid Membrane Contactor: Influence of Membrane Properties and Absorbent Chemistry, *Chem. Eng. J. Adv.*, **18**, 100601, 2024.
7. Kim K., Lee H., Park H.S., Song H., and Kim S., Surface Modification of Polypropylene Hollow Fiber Membranes Using Fluorosilane for CO₂ Absorption in a Gas-Liquid Membrane Contactor, *Helvion*, **9**, 19829, 2023.
8. Imtiaz A., Othman M.H.D., Jilani A., Khan I.U., Kamaludin R., Ayub M., Samuel O., Kurniawan T.A., Hashim N., and Puteh M.H., A Critical Review in Recent Progress of Hollow Fiber Membrane Contactors for Efficient CO₂ Separations, *Chemosphere*, **325**, 138300, 2023.
9. Shiravi A., Maleh M.S., Raisi A., and Sillanpää M., Hollow Fiber Membrane Contactor for CO₂ Capture: A Review of Recent Progress on Membrane Materials, Operational Challenges, Scale-Up and Economics, *Carbon Capt. Sci. Technol.*, **10**, 100160, 2024.
10. Zhou W., Chen Y., Feng D., Xiao L., Li X., and Wang Z., Interplay between Membrane Wetting Resistance and the Carbon Dioxide Absorption Rate in a Membrane Contactor: The Critical Role of the Gas–Liquid Interface, *ACS EST Eng.*, **4**, 2068-2076, 2024.
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. Amirabedi P., Akbari A., Yegani R., and Raveshiyan S., CO₂ Stripping from Monoethanolamine through a Polypropylene/CH₃SiO₂ Composite Hollow-Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Technol.*, **45**, 1512-1521, 2022.
13. 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.
14. Mousavi G., Bakeri G., and Mirimani S.M., Modification and Performance Enhancement of PVC Ultrafiltration Membrane by Grafting of Sulfonated Polystyrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 243-254, 2020.
15. Raveshiyan S., Amirabedi P., Yegani R., Pourabbas B., and Tavakoli A., CO₂ Absorption through PP/f SiO₂ Nanocomposite Hollow Fiber Membrane Contactor, *Polyolefins J.*, **9**, 61-71, 2022.
16. Fosi-Kofal M., Mustafa A., Ismail A., Rezaei-DashtArzhandi M., and Matsuura T., PVDF/CaCO₃ Composite Hollow Fiber Membrane for CO₂ Absorption in Gas–Liquid Membrane Contactor, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **31**, 428-436, 2016.
17. Kang J.S., Yu C.L., and Zhang F.A., Effect of Silane Modified SiO₂ Particles on Poly(MMA-HEMA) Soap-free Emulsion Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **18**, 927- 935, 2009.
18. Ghaei A., Ghadimi A., Sadatnia B., Ismail A.F., Mansourpour Z., and Khosravi M., Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Membrane Containing Hydrophobic Silica Nanoparticles for CO₂ Absorption from CO₂/N₂ Using Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Design*, **120**, 47-57, 2017.
19. 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.
20. Hashemifard S., Ghodrati M., Rezaei M., and Izadpanah A., Experimental Study of Gas Dehydration via PDMS/CaCO₃ NP-Coated PVC Hollow Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Des.*, **162**, 62-73, 2020.
21. Wang Y., Dong S., Li X., Hong C., and Zhang X., Synthesis, Properties, and Multifarious Applications of SiC Nanoparticles: A Review, *Ceram. Int.*, **48**, 8882-8913, 2022.
22. Zaman H.U., Hun P.D., Khan R.A., and Yoon K.-B., Effect of Surface-Modified Nanoparticles on the Mechanical Properties

- and Crystallization Behavior of PP/CaCO₃ Nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **26**, 1057-1070, 2012.
23. Devarajan A., Khadar M.A., and Chattopadhyay K., Effect of Ball Milling on Chemically Synthesized Nanoparticles of CaCO₃, *Mater. Sci. Eng. A*, **452-453**, 395-400, 2007.
 24. Amirabedi P., Yegani R., and Akbari A., Evaluation of Wetting Behavior of Nanocomposite Polypropylene Hollow Fiber Membrane as a Membrane Contactor for CO₂ Removal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 331-344, 2018.
 25. Amirabedi P., Yegani R., and Hesarakhi 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.
 26. Wang S., Guo X., Xie Y., Liu L., Yang H., Zhu R., Gong J., Peng L., and Ding W., Preparation of Superhydrophobic Silica Film on Mg-Nd-Zn-Zr Magnesium Alloy with Enhanced Corrosion Resistance by Combining Micro-Arc Oxidation and Sol-Gel Method, *Surface Coat. Technol.*, **213**, 192-201, 2012.
 27. Bakeri G., Ismail A.F., Shariaty-Niassar M., and Matsuura T., Effect of Polymer Concentration on the Structure and Performance of Polyetherimide Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **363**, 103-111, 2010.
 28. Rezaei M., Ismail A.F., Hashemifard S.A., Bakeri G., and Matsuura T., Experimental Study on the Performance and Long-Term Stability of PVDF/Montmorillonite Hollow Fiber Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation Process, *Int. J. Green. Gas. Cont.*, **26**, 147-157, 2014.
 29. Abdelghany A., El-Damrawi G., ElShahawy A., and Altomy N., Structural Investigation of PVC/PS Polymer Blend Doped with Nanosilica from a Renewable Source, *Silicon*, **10**, 1013-1019, 2018.
 30. Ma F., Yuan N., and Ding J., The Conductive Network Made up by the Reduced Graphene Nanosheet/Polyaniline/Polyvinyl Chloride, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3870-3875, 2013.
 31. Dehghani F., Kalantariasl A., Saboori R., Sabbaghi S., and Peyvandi K., Performance of Carbonate Calcium Nanoparticles as Filtration Loss Control Agent of Water-Based Drilling Fluid, *SN Appl. Sci.*, **1**, 1-8, 2019.
 32. Zhang Y., Jiang H., Wang K., Wang H., and Wang C., Green Flotation of Polyethylene Terephthalate and Polyvinyl Chloride Assisted by Surface Modification of Selective CaCO₃ Coating, *J. Clean. Prod.*, **242**, 118441, 2020.
 33. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **94**, 417-427, 2015.
 34. Sheen Y.C., Chang W.H., Chen W.C., Chang Y.H., Huang Y.C., and Chang F.C., Non-Fluorinated Superamphiphobic Surfaces through Sol-Gel Processing of Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 63-68, 2009.
 35. Roach P., Shirtcliffe N.J., and Newton M.I., Progress in Superhydrophobic Surface Development, *Soft Matter*, **4**, 224-240, 2008.
 36. 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.
 37. Zareei F. and Hosseini S.M., A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property, *Sep. Purif. Technol.*, **226**, 48-58, 2019.
 38. Eskandari M., Moghadassi A., and Bandehali S., Surface Modification of Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Carboxylated Graphene Oxide and Polyethyleneimine, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 501-513, 2022.
 39. Amirabedi P., Askari Z., and Zeraatpisheh F., Investigating the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Performance of Polyvinyl Chloride Membranes in the Separation of Humic Acid, *Farayandno* **18**, 39-54, 2023.
 40. Nigam V., Setua D., Mathur G., and Kar K.K., Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2201-2210, 2004.
 41. Lee Y., Park Y.J., Lee J., and Bae T.H., Recent Advances and Emerging Applications of Membrane Contactors, *Chem. Eng. J.*, **461**, 141948, 2023.
 42. Mavroudi M., Kaldis S.P., and Sakellariopoulos G.P., A Study of Mass Transfer Resistance in Membrane Gas-Liquid Contacting Processes, *J. Membr. Sci.*, **272**, 103-115, 2006.
 43. 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.
 44. Wang R., Zhang H., Feron P., and Liang D., Influence of Membrane Wetting on CO₂ Capture in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors, *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 33-40, 2005.
 45. Mansourizadeh A., and Ismail A.F., Effect of Additives on the Structure and Performance of Polysulfone Hollow Fiber

Membranes for CO₂ Absorption, *J. Membr. Sci.*, **348**, 260-267, 2010.

PVDF Hollow Fiber Membrane Structure for CO₂ Absorption, *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **5**, 374-380, 2011.

46. Mansourizadeh A. and Ismail A.F., A Developed Asymmetric