Research article

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

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),
Vol. 33, No. 3, 213-227
August-September 2020
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1742

Surface Modification of PVDF-CTFE Hollow Fiber Membrane with Surface Modifying Macromolecules for Carbon Dioxide Absorption and Stripping

Mohammad Javad Jahangard and Masoud Rahbari-Sisakht*

Department of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

Received: 6 November 2019, accepted: 15 July 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Hydrophobic surface modifying macromolecules (SMM) have a main chain of polyurethane with two ends having a fluorine-based hydrophobic polymer. These macromolecules tend to migrate to the membrane surface during membrane fabrication process and alter the physical and chemical properties of the membrane surface by formation of a thin layer on the surface of the membrane. Therefore, they can increase the hydrophobicity of the membrane surface which is an important parameter in gas-liquid membrane contactor system.

Methods: Poly(vinylidene fluoride-*co*-chlorotrifluoroethlene), PVDF-CTFE, hollow fiber membranes were fabricated using surface modifying macromolecules through a dry-wet phase inversion method. Structure and characteristics of fabricated membranes were evaluated and they were used in carbon dioxide absorption and stripping processes in a gas-liquid membrane contactor system.

Findings: Water contact angle of outer surface of the fabricated membrane without SMM was measured as 90.51°. Addition of SMM into the membrane increased contact angle to 114.20°. Critical entry pressure of water of the membrane fabricated without/with SMM was measured as 7 and 10.50 bar, respectively. The CO_2 absorption flux of 1.76×10^{-3} mol/m^2.s and 9.70×10^{-4} mol/m^2.s, at the liquid phase flow rate of 300 mL/min, was achieved for the fabricated membrane without/with SMM, respectively. The CO_2 stripping flux, at the liquid flow rate of 200 mL/min, for the fabricated membrane was achieved at 1.30×10^{-3} mol/m^2.s without SMM and 6.40×10^{-4} mol/m^2.s with SMM. The maximum CO_2 stripping efficiency, at the liquid flow rate of 200 mL/min, was achieved for the fabricated membrane at 72.10% without SMM and 42.60% with SMM.

Keywords:

PVDF-CTFE copolymer, surface modifying macromolecule, CO_2 absorption and stripping, hollow fiber membrane, gas-liquid membrane contactor

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rahbari@iaug.ac.ir
rahbarisisakht@gmail.com

Please cite this article using:
Jahangard M.J. and Rahbari-Sisakht M., Surface Modification of PVDF-CTFE Hollow Fiber Membrane with Surface Modifying Macromolecules for Carbon Dioxide Absorption and Stripping, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 213-227, 2020.

مقاله پژوهشی

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وسوم، شماره ۳،
صفحه ۲۲۷-۲۱۳، ۱۳۹۹
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1742

اصلاح سطح غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE با درشت‌مولکول‌های اصلاح‌کننده سطح برای جذب و حذف کربن دی‌اکسید

محمد جواد جهانگرد، مسعود راهبری سی‌سخت*

گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۲۵

چکیده

فرضیه: درشت‌مولکول‌های آب‌گریز اصلاح‌کننده سطح دارای زنجیر اصلی پلی‌یورتان با دو انتهای پلیمر آب‌گریز بر پایه فلوئور هستند. این درشت‌مولکول‌ها در فرایند ساخت غشا تمایل به مهاجرت به سطح غشا را دارند و با تشکیل لایه نازکی بر سطح غشا، موجب تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی آن می‌شوند. بنابراین، آب‌گریزی سطح غشا را افزایش می‌دهند که عامل مهمی در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع است

روش‌ها: غشاهای الیاف توخالی پلی(وینیلیدن فلوئورید-*co*-کلروتری‌فلوئوروواتیلن)، PVDF-CTFE، با استفاده از درشت‌مولکول اصلاح‌کننده سطح (SMM) و روش جدایی فاز خشک-تر ساخته شدند. ساختار و ویژگی‌های غشاهای ساخته‌شده بررسی و از آن‌ها در فرایندهای جذب و حذف کربن دی‌اکسید (CO_2) در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع استفاده شد.

یافته‌ها: زاویه تماس سطح بیرونی غشای ساخته‌شده بدون SMM، ۹۰/۵۱° اندازه‌گیری شد. افزودن SMM به غشا زاویه تماس را به ۱۱۴/۲۰° افزایش داد. فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشاهای ساخته‌شده بدون SMM و با آن به‌ترتیب ۷ و ۱۰/۵۰ bar اندازه‌گیری شد. در شدت جریان فاز مایع ۳۰۰ mL/min شار جذب گاز CO_2 برای غشاهای ساخته‌شده بدون SMM و با آن به‌ترتیب $۱/۷۶\times۱۰^{-۳}$ و $۹/۷۰\times۱۰^{-۴}$ mol/m² به‌دست آمد. در شدت جریان مایع ۲۰۰ mL/min، شار حذف گاز CO_2 در غشای ساخته‌شده بدون SMM و با آن به‌ترتیب $۱/۳۰\times۱۰^{-۳}$ و $۶/۴۰\times۱۰^{-۴}$ mol/m².s اندازه‌گیری شد. در سرعت جریان مایع ۲۰۰ mL/min حداکثر بازده حذف گاز CO_2 غشاهای ساخته‌شده بدون SMM و با آن به‌ترتیب ۷۲/۱۰ و ۴۲/۶۰٪ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر PVDF-CTFE،
درشت‌مولکول اصلاح‌کننده سطح،
جذب و حذف CO_2،
غشای الیاف توخالی،
تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
rahbari@iaug.ac.ir
rahbarisisakht@gmail.com

مقدمه

با رشد جمعیت، صنعتی‌شدن سریع و استفاده مداوم از منابع، محدوده گسترده‌ای از آلاینده‌های هوا و آب از راه فعالیت‌های مختلف تولید شده است [۱]. کاهش مشکلات زیست‌محیطی از بزرگ‌ترین چالش‌ها و موضوع‌های اصلی جالب توجه است. انتشار بیش از حد آلاینده‌ها در جو موجب به‌خطرافتادن سلامت انسان‌ها و انواع مختلفی از آثار مخرب زیست‌محیطی می‌شود. انتشار گاز کربن دی‌اکسید از نیروگاه‌ها و صنایع ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی بیشترین سهم انتشار گازهای گلخانه‌ای را در سراسر جهان به خود اختصاص داده است. ترکیبات دارای نیتروژن یا گوگرد نیز آلاینده هوا هستند و موجب ایجاد مشکل جدی در محیط زیست مانند باران اسیدی می‌شوند [۲]. در روش‌های معمول جذب گاز، تجهیزاتی از قبیل برج‌های پرشده و پاششی نقش انتقال جرم را ایفا می‌کنند، در جایی که سطح تماس میان دو فاز فراهم می‌شود. جذب با آمین روش معمول جذب است که در آن جریان‌های گازی در برج با بستر پرشده به‌صورت جریان‌های ناهمسو در تماس با جاذب هستند [۳]. با وجود توسعه این فناوری، جذب شیمیایی به‌وسیله برج جذب دارای چند اشکال شایان توجه مانند ظرفیت بارگذاری کم گاز و اندازه تجهیزات بزرگ است. همچنین، این فرایند به مصرف انرژی و هزینه اولیه سرمایه‌گذاری زیادی نیاز دارد [۴].

تماس‌دهنده غشایی ابزاری مناسب و ساده است که قابلیت مناسبی برای حل مسائل زیست‌محیطی دارد. تماس‌دهنده غشایی فرایندی است که ترکیبی از جذب به‌وسیله مایع جاذب و غشا به‌عنوان آسان‌کننده انتقال جرم را تشکیل می‌دهد. اساس تماس‌دهنده غشایی بر انتقال جرم میان دو فاز از راه غشای متخلخل است. در این سامانه، غشا به‌عنوان رابط غیرگزینشی تماس دو فاز را ممکن می‌کند. تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع فناوری مطمئن بوده که مدت‌هاست، برای حذف گازهای اسیدی، به‌ویژه برای حذف گاز کربن دی‌اکسید از دودکش واحدهای تولید برق و صنایع پتروشیمی به‌کار می‌رود [۵،۶]. با وجود برتری‌های آن، تماس‌دهنده غشایی قابلیت خوبی دارد تا بتواند از اصلی‌ترین محرک‌های فناوری‌های اصلاح محیط زیست باشد.

تماس‌دهنده‌های غشایی که از غشاهای پلیمری الیاف توخالی استفاده می‌کنند، به‌دلیل مساحت زیاد سطح آن‌ها در واحد حجم فشردگی مطلوبی را برای کاربردهای تجاری دارند [۷]. هنگامی که از تماس‌دهنده غشایی در عملیات مربوط به فرایند جذب استفاده می‌شود، ابعاد دستگاه در مقایسه با برج‌های جذب معمولی ٪۷۰ کاهش می‌یابد [۶]. یکی دیگر از برتری‌های مهم تماس‌دهنده غشایی این است که از پراکندگی دو فاز در یکدیگر جلوگیری می‌کند. بنابراین، پدیده کف‌کردن در فاز مایع وجود ندارد و به جداسازی فازهای خروجی نیز نیازی نیست. یکی از مشکلات اساسی که استفاده از این فناوری را در صنعت محدود کرده است. ترشدن غشا طی فرایند جذب به‌ویژه در بلندمدت است. نفوذ آب یا مایع جاذب به درون منفذهای غشای استفاده‌شده در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع یا به‌عبارت دیگر ترشدن غشا طی فرایند جذب گاز موجب افزایش مقاومت انتقال جرم می‌شود و بازده فرایند را کاهش می‌دهد. بنابراین، غشایی که در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز مایع برای جذب گاز استفاده می‌شود، باید آب‌گریز باشد تا از نفوذ آب به درون منفذهای آن جلوگیری شود و طی فرایند جذب گاز خیس نشود. استفاده از پلیمرهای آب‌گریز برای ساخت غشای متخلخل به‌دلیل محدوده گسترده کاربردهای آن‌ها از قبیل میکروفیلترکردن، فرافیلترکردن، نانوفیلترکردن، تقطیر غشایی و تماس‌دهنده‌های غشایی مورد توجه واقع شده است. پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌تترافلوئوروواتیلن (PTFE) به‌عنوان پلیمرهای آب‌گریز در حلال‌های آلی در دمای کم حل‌پذیر نیستند [۸]. بنابراین، به‌جای روش جدایی فاز، غشاهای نامتقارن اغلب با روش‌های گرمایی و کششی ساخته می‌شوند که مصرف انرژی زیادی دارند.

یکی از پلیمرهای آب‌گریزی که در حلال‌های آلی در دمای معمولی حل‌پذیر بوده پلی(وینیلیدن فلوئورید)، PVDF، است. از PVDF به‌دلیل پایداری شیمیایی و گرمایی مناسب و ساخت آسان، برای ساخت غشا بسیار زیاد استفاده شده است. با وجود این، آب‌گریزی ناکافی این پلیمر موجب ترشدن جزئی غشاهای متخلخل طی فرایند جذب گاز می‌شود که می‌تواند به‌طور شایان توجهی عملکرد جدایی را کاهش دهد [۹].

تاکنون چند روش پرهزینه مانند آمیخته‌سازی و ایجاد اتصال عرضی برای تقویت آب‌گریزی سطح غشاهای PVDF معرفی شده است [۱۰]. با توجه به آب‌گریزی بیشتر، از کوپلیمر تجاری پلی(وینیلیدن فلوئورید–کلروتری‌فلوئوروواتیلن)، PVDF-CTFE، به‌عنوان ماده نویدبخش برای ساخت غشای نامتقارن متخلخل استفاده شده است [۱۱،۱۲]. در حقیقت، با افزودن گروه کلروتری‌فلوئوروواتیلن، مقدار فلوئور افزایش می‌یابد که موجب ایجاد ساختاری با آب‌گریزی بیشتر در مقایسه با PVDF می‌شود. افزون بر استفاده از پلیمرهای آب‌گریز برای ساخت غشا، می‌توان با افزودن مواد آب‌گریز به ساختار غشا، آب‌گریزی آن را افزایش داد. یک روش برای افزایش آب‌گریزی سطح غشا، استفاده از درشت‌مولکول‌های اصلاح‌کننده سطح (surface modifying macromolecules, SMM) آب‌گریز به‌عنوان افزودنی به محلول پلیمری است. زنجیر اصلی درشت‌مولکول‌های

آب‌گریز اصلاح‌کننده سطح از پلی‌یورتان (بخش آب‌دوست) تشکیل شده است که در دو انتهای آن پلیمر بر پایه فلوئور با قطبیت کم (بخش آب‌گریز) قرار گرفته است. از آنجا که SMM سطح انرژی کمتری دارد، پس از ساخت غشا و پیش از جامدشدن غشا تمایل به مهاجرت به سطح برای کاهش انرژی آن را دارد. بنابراین، به‌شکل لایه‌ای با مقیاس نانو روی سطح غشا قرار گرفته و خواص سطح آن را تغییر می‌دهد [۱۳].

در پژوهش حاضر، از درشت‌مولکول‌های آب‌گریز اصلاح‌کننده سطح به‌عنوان افزودنی به محلول پلیمری استفاده شده و اثر آن بر ساختار و مشخصات غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE و عملکرد آن در فرایند جذب و حذف گاز کربن دی‌اکسید بررسی شده است.

تجربی

مواد

از کوپلیمر پلی(وینیلیدن فلوئورید-کلروتری‌فلوئورواتیلن)، PVDF-CTFE، با وزن مولکولی ۲۸۰۰۰۰ (Solvay Solef® 32008) برای ساخت غشاهای الیاف توخالی استفاده شد. درشت‌مولکول‌های اصلاح‌کننده (SMM) سطح در آزمایشگاه غشای صنعتی دانشگاه اوتاوا در کانادا ساخته شده [۱۴] و به محلول پلیمری اضافه شدند. شکل ۱ ساختار مولکولی این درشت‌مولکول را نشان می‌دهد. این درشت‌مولکول، زنجیری آب‌دوست دارد که در دو انتهای این زنجیر، پلیمری آب‌گریز بر پایه فلوئور قرار گرفته است. وجود عنصر فلوئور در دو انتهای این درشت‌مولکول موجب آب‌گریزی آن می‌شود. این درشت‌مولکول‌ها پس از تشکیل غشا تمایل به حرکت به سطح خارجی آن را دارند تا انرژی سطحی را کاهش دهند. بنابراین، پس از تشکیل غشا به طرف سطح بیرونی آن حرکت می‌کنند و آب‌گریزی سطح را افزایش می‌دهند [۱۳]. از N،N-دی‌متیل‌استامید (DMAC >۹۵٪) ساخت Merck به‌عنوان حلال پلیمر استفاه شد. آب مقطر لازم برای آزمایش‌ها نیز در آزمایشگاه تهیه و استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب درصد مواد در محلول‌های پلیمری.

Table 1. Composition of materials in polymer solutions.

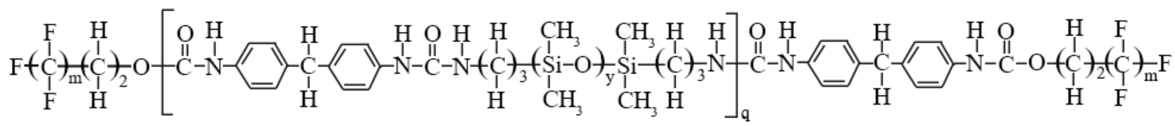
Solution type	Co-polymer concentration (wt%)	Solvent concentration (wt%)	SMM concentration (wt%)
Without SMM	18	82	0
With SMM	18	77	5

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه محلول‌های پلیمری

برای ساخت غشاهای الیاف توخالی دو نوع محلول پلیمری ساخته شد و درشت‌مولکول‌های اصلاح‌کننده سطح فقط به محلول پلیمری نوع دوم اضافه شدند. ترکیب درصد مواد استفاده‌شده در دو نوع محلول پلیمری در جدول ۱ آمده است. ابتدا، مقداری کوپلیمر PVDF-CTFE در بشر ریخته شد و در دمای ۷۰°C به‌مدت ۱۲ h در کوره قرار داده شد تا رطوبت احتمالی آن از بین برود. برای ساخت محلول‌های پلیمری از کوپلیمر PVDF-CTFE با غلظت ۱۸٪ وزنی استفاده شد تا ساختاری متخلخل و مناسب استفاده در تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع در غشا ایجاد شود. برای ساخت ۲۰۰ g محلول پلیمری نوع اول، ۱۶۴ g حلال دی‌متیل‌استامید در بطری شیشه‌ای ریخته و با همزن مکانیکی همزده شد. سپس، ۳۶ g کوپلیمر PVDF-CTFE به‌تدریج به آن اضافه شد تا مانع از کلوخگی و به‌هم‌چسبیدگی دانه‌های پلیمری شود. محلول در دمای ۶۰°C همزده شد تا تمام دانه‌های کوپلیمر در حلال حل شود و محلول یکنواختی به‌دست آید.

در محلول پلیمری نوع دوم از ۵٪ وزنی SMM استفاده شد. برای ساخت ۲۰۰ g محلول پلیمری نوع دوم، ۱۵۴ g حلال دی‌متیل‌استامید در بطری شیشه‌ای ریخته و با همزن مکانیکی همزده شد. هم‌زمان با همزدن حلال، ۱۰ g از SMM به آن اضافه شد. پس از حل‌شدن کامل SMM در حلال، ۳۶ g کوپلیمر PVDF-CTFE به آن اضافه شد و تا حل‌شدن کامل آن در حلال، همزدن ادامه یافت. در اثر همزدن محلول پلیمری حباب‌های هوا وارد آن شده که موجب ایجاد حباب و پارگی در سطح غشا می‌شود. بنابراین برای خروج حباب‌ها، محلول‌های



شکل ۱- ساختار درشت‌مولکول اصلاح‌کننده سطح (SMM) [۱۴].

Fig. 1. Surface modifying macromolecule structure (SMM) [14].

ساخته‌شده ۶۰ min در معرض فراصوت قرار داده شدند.

ساخت غشای الیاف توخالی

دو نوع غشای الیاف توخالی با و بدون SMM با روش جدایی فاز خشک-تر ساخته شدند. از آنجاکه SMM برای انتقال به سطح غشا پیش از جامدشدن غشا به زمان نیاز دارد، فاصله شکاف هوایی ۱۰ cm درنظر گرفته شد. فاصله شکاف هوایی، فاصله خروجی ریسنده تا سطح مخزن انعقاد است.

کوپلیمر PVDF-CTFE آب‌گریز است و اضافه‌کردن SMM به آن موجب افزایش آب‌گریزی غشا می‌شود بنابراین فاصله شکاف هوایی ۱۰ cm موجب کشیدگی و نازک‌شدن غشا می‌شود. بدین‌منظور، برای ساخت غشای الیاف توخالی از آب مقطر به‌عنوان سیال حفره‌ساز استفاده شد تا سرعت فرایند جدایی فاز هنگام تشکیل غشا افزایش یابد و غشا به‌سرعت جامد شده و از کشیدگی و نازک‌شدن آن جلوگیری شود. سیال حفره‌ساز با استفاده از پمپ سرنگی به درون مجرای ریسنده الیاف توخالی پمپ شد. محلول پلیمری نیز درون مخزن دستگاه ریسندگی غشا ریخته شد و مجرای بالای مخزن به گاز نیتروژن متصل شد. محلول پلیمری با فشار مخزن گاز نیتروژن به درون مجرای بالای ریسنده فرستاده شد. رشته‌های الیاف توخالی از مجرای پایین ریسنده خارج شده و پس از طی‌کردن فاصله شکاف هوایی (۱۰cm) به درون مخزن انعقاد وارد شدند که از آب شهر پر شده بود. فرایند جدایی فاز در مخزن انعقاد اتفاق افتاد و حلال محلول پلیمری که به‌شکل رشته‌های الیاف توخالی شکل گرفته بود، در آب مخزن انعقاد حل شد، اما پلیمر موجود در محلول پلیمری در آب حل شد، بنابراین رشته‌های الیاف توخالی ساخته‌شده جامد شده و غشای الیاف توخالی ساخته شد. سپس، غشاهای الیاف توخالی سه شبانه‌روز درون مخرن آب مقطر غوطه‌ور شدند و آب مخزن هر روز عوض شد تا حلال باقی‌مانده در منفذهای آن‌ها خارج شود. پس از آن، غشاهای الیاف توخالی در دمای معمولی آویزان و خشک شدند. برای جلوگیری از نفوذ رطوبت هوا، غشاها درون کیسه‌ای پلاستیکی دربسته نگه‌داری شدند. مشخصات سامانه ساخت غشای الیاف توخالی در جدول ۲ آمده است.

بررسی ساختار غشای الیاف توخالی

برای بررسی ساختار دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده، عکس‌های مقطع عرضی و سطح درونی غشاهای الیاف توخالی با میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل TM3000 ساخت Hitachi ژاپن تهیه شدند. برای تهیه عکس مقطع عرضی، غشای الیاف توخالی

جدول ۲- شرایط ریسندگی غشای الیاف توخالی.

Table 2. Spinning conditions of hollow fiber membrance.

Parameter	Amount
Polymer solution extraction rate (mL/min)	5
Bore fluid flow rate (mL/min)	2.5
Bore fluid composition	Distilled water
Air-gap length (cm)	10
Inner diameter of spinneret (mm)	0.55
Outer diameter of spinneret (mm)	1
Coagulation bath temperature (°C)	25

درون مخزن نیتروژن مایع فرو برده شد تا ترد و شکننده شده و به‌آسانی و بدون له‌شدن شکسته شود. سپس، به‌مدت ۳۰ min درون کوره با دمای ۷۰°C قرار داده شد تا رطوبت درون منفذهای آن از بین برود و خشک شود. در نهایت، سطح آن با پلاتین پوشش یافت تا قابلیت رسانندگی غشا افزایش یابد و عکس واضحی از مقطع عرضی و سطح غشا به‌دست آید. برای بررسی و تأیید وجود SMM در سطح و ساختار غشاهای الیاف توخالی، درصد وزنی عناصر موجود در سطح و ساختار غشاها با آزمون پراش انرژی پرتو X (energy dispersive X-ray, EDAX) به‌کمک دستگاه EDAX (Oxford Instruments) مدل Swift ED3000 ساخت Analytical Ltd آمریکا اندازه‌گیری و مقایسه شدند.

آزمون گازتراوایی نیتروژن

متوسط شعاع منفذها و تخلخل مؤثر سطح دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده با آزمون گازتراوایی نیتروژن اندازه‌گیری شد. در این آزمون یک سمت مجرای غشا با طول ۲۰ cm با استفاده از چسب پلیمری بسته شد و غشا در ماژول استوانه‌ای‌شکل قرار گرفت. ماژول دارای یک ورودی و یک خروجی بود. گاز نیتروژن از ورودی ماژول به‌کمک فشار مخزن گاز در پوسته ماژول جریان یافت و فشار آن با فشارسنج کنترل شد. گاز نیتروژن به‌دلیل کوچک‌بودن مولکول‌های آن برای این آزمون انتخاب شد تا احتمال عبور آن از همه منفذهای غشا افزایش یابد و اندازه منفذها و تخلخل مؤثر سطح غشا با دقت بیشتری اندازه‌گیری شود. خروجی ماژول غشایی به جریان‌سنج حباب صابون متصل شد. عبور گاز از جریان‌سنج حباب صابون موجب تشکیل حباب می‌شود و حباب‌ها درون لوله شیشه‌ای جریان‌سنج حرکت می‌کنند که بر اساس حجم مدرج‌شده است. آزمون در محدوده فشار ۱ bar تا ۴ bar با فاصله‌های ۰/۵ bar و دمای محیط انجام شد. در هر

فشار زمان حرکت حباب‌ها در حجمی مشخص و دلخواه با زمان‌سنج اندازه‌گیری شد. شدت جریان حجمی گاز در هر فشار با زمان‌های اندازه‌گیری‌شده و حجم عبور گاز از معادله (۱) محاسبه شد:

$$Q = \frac{V}{t} \tag{۱}$$

در این معادله، Q شدت جریان حجمی گاز عبورکرده از غشا (cm^3/s)، V حجم حرکت حباب در جریان‌سنج حباب صابون (cm^3) و t زمان صعود (s) حباب‌هاست. قابلیت تراوایی گاز نیتروژن (Pi/l) برحسب GPU (gas permeation unit) ($1\ GPU = 1\times10^{-6} cm^3\ (STP)/cm^2 s cmHg$) از معادله (۲) محاسبه شد [۱۵]:

$$\frac{P_i}{l} = \frac{Q}{A\,\Delta P}\frac{273.15}{T} \tag{۲}$$

در این معادله، Q شدت جریان حجمی گاز عبورکرده از غشا (cm^3/s)، A سطح مؤثر غشا (cm^2)، ΔP اختلاف فشار دو طرف غشا (cmHg) و T دمای آزمایش (K) است. برای محاسبه متوسط شعاع منفذها و تخلخل مؤثر سطح از معادله Li و Chen [۱۶] استفاده شد. آن‌ها، شار گازتراوایی برحسب فشار متوسط را به‌شکل معادله (۳) ارائه دادند:

$$J_i = \frac{2 r_p \varepsilon}{3RTL_p}\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{0.5} + \frac{r_p^{\,2} s}{8\mu_i RTL_p}\bar{P} \tag{۳}$$

در این معادله J_i شار گازتراوایی ($mol/m^2 sPa$)، r_p و L_p شعاع منفذ و سطح مؤثر منفذ غشا (m)، ε تخلخل سطح غشا، R ثابت گازها برابر ۸/۳۱۴ J/mol.K، μ گرانروی گاز (kg/m.s)، M وزن مولکولی گاز (kg/mol)، T دمای گاز (K) و $\bar{P}$ فشار متوسط (Pa) است. اگر معادله (۳) به‌طور خطی نوشته شود، معادله (۴) به‌دست می‌آید:

$$J_i = K_0 + P_0\bar{P} \tag{۴}$$

با رسم نمودار شار گازتراوایی، J_i، برحسب فشار متوسط، $\bar{P}$، با استفاده از معادله (۳)، متوسط شعاع منفذهای غشا از عرض از مبدأ (K_0) و شیب (P_0) خط معادله (۴) به‌شکل معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$r_p = 5.333\left(\frac{P_0}{K_0}\right)\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{0.5}\mu_i \tag{۵}$$

تخلخل مؤثر سطح غشا (ε/L_p) نیز با استفاده از شیب خط معادله (۴) از معادله (۶) محاسبه شد:

$$\frac{\varepsilon}{L_p} = \frac{8\mu_i RTP_o}{r_p^{\,2}} \tag{۶}$$

اندازه‌گیری فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشاها

اگر در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع، آب یا مایع جاذب به درون منفذهای غشا نفوذ کند و غشا مرطوب شود، سطح تماس گاز و مایع و گازتراوایی کاهش می‌یابد و شار جذب گاز کم می‌شود. فشاری که در آن فشار اولین قطره آب روی سطح غشا ظاهر شده فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشا نامیده می‌شود. این فشار باید بیشتر از فشار عملیاتی باشد تا مانع از مرطوب‌شدن غشا شود. در آزمون اندازه‌گیری فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشا، یک سمت مجرای غشای الیاف توخالی با چسپ پلیمری بسته شد و آب مقطر به‌وسیله پمپ با فشار ۰/۵ bar درون مجرای سمت دیگر غشا پمپ شد. فشار با فاصله‌های ۰/۵ bar افزایش یافت و آزمایش در هر فشار به‌مدت ۱۵ min انجام شد. فشاری که در آن اولین قطره آب روی سطح خارجی غشا دیده شد، به‌عنوان فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشا گزارش شد.

تخلخل کلی غشاها

نسبت حجم حفره‌های غشا به حجم کل غشا، تخلخل کلی غشا نامیده می‌شود که از معادله (۷) محاسبه شد [۱۷،۱۸]:

$$\varepsilon_m = \frac{(w_1 - w_2)/\rho_w}{(w_1 - w_2)/\rho_w + w_2/\rho_p} \tag{۷}$$

در این معادله، w_1 و w_2 به‌ترتیب وزن غشای مرطوب و خشک، ρ_w چگالی آب و ρ_p چگالی پلیمر است. برای اندازه‌گیری وزن غشای مرطوب، غشایی انتخاب شد که به‌مدت سه شبانه‌روز در آب مقطر غوطه‌ور بود و قطره‌های آب موجود در سطح و مجرای آن با جریان هوا حذف شد. ابتدا غشا با ترازوی رقمی وزن شد. سپس، برای اندازه‌گیری وزن غشای خشک، همان غشای مرطوب وزن‌شده درون کوره با دمای ۷۰°C به‌مدت ۱۲ h خشک و وزن آن با ترازوی رقمی دوباره اندازه‌گیری شد.

زاویه تماس سطح غشاها با آب

آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس آب با سطح غشا به‌کمک دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس نوری مدل OCA15plus, DATA Physics ساخت آلمان برای بررسی آب‌گریزی سطح غشاهای الیاف توخالی انجام شد. اگر زاویه تماس سطح غشا با آب بیش از ۹۰° باشد، غشا آب‌گریز و اگر زاویه تماس سطح غشا با آب کمتر از ۹۰° باشد، غشا آب‌دوست است. در این آزمایش، ۱۰ قطره آب روی موقعیت‌های مختلف از سطح خارجی غشاهای الیاف توخالی قرار داده شد و

زاویه تماس قطره‌های آب با سطح غشاها اندازه‌گیری شد. سپس، میانگین مقدارهای اندازه‌گیری‌شده محاسبه و به‌عنوان زاویه تماس سطح غشا با آب گزارش شد. دلیل استفاده از ۱۰ قطره آب کاهش خطای اندازه‌گیری بود.

جذب گاز کربن دی‌اکسید در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع

دو نوع غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده برای جذب گاز کربن دی‌اکسید در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع به‌کار گرفته شد. بدین منظور، ماژول غشایی دارای ۱۰ غشای الیاف توخالی تهیه شد. ماژول غشایی از لوله استوانه‌ای‌شکل از جنس فولاد زنگ‌نزن ساخته شد که دارای دو ورودی و دو خروجی بود. ۱۰ غشای الیاف توخالی در ماژول قرار داده شد و دو طرف ماژول با استفاده از چسب پلیمری درزبندی شد. سپس، گاز کربن دی‌اکسید خالص به‌کمک فشار مخزن گاز و با فشار ثابت ۱ bar در دمای محیط به درون مجرای غشای الیاف توخالی جریان یافت. آب مقطر که در این آزمون به‌عنوان جاذب گاز کربن دی‌اکسید استفاده شده بود، با پمپ و به‌صورت جریان ناهمسو با جریان گاز در پوسته ماژول پمپ شد. فشار فاز مایع (آب مقطر) ۰/۲ bar بیشتر از فشار فاز گاز تنظیم شد تا مانع از تشکیل حباب در فاز مایع شود. شدت جریان فاز گاز در ۱۰۰ mL/min ثابت شد و شدت جریان فاز مایع در محدوده ۵۰–۳۰۰ mL/min تغییر کرد تا اثر شدت جریان مایع جاذب بر شار جذب گاز کربن دی‌اکسید بررسی شود. به سامانه ۳۰ min زمان داده شد تا پایدار شود و فشار و شدت جریان گاز و مایع بدون تغییر باقی بمانند. غلظت گاز کربن دی‌اکسید جذب‌شده با آب مقطر در خروجی ماژول غشایی به‌وسیله تیترکردن اندازه‌گیری شد. در هر شدت جریان از فاز مایع، ۵۰ mL آب خروجی از ماژول به‌عنوان نمونه برداشته و در ارلن ریخته شد و چند قطره معرف فنول‌فتالئین به آن اضافه شد. نمونه با محلول سدیم هیدروکسید در آب مقطر (۰/۰۵ مولار) تیتر شد. حجم محلول سدیم هیدروکسید مصرفی در تیترکردن اندازه‌گیری و غلظت کربن دی‌اکسید از معادله (۸) محاسبه شد [۱۴]:

$$C_{CO_2} = \frac{\frac{(N.V)_{NaOH}}{2}}{V_{sample}} \qquad (۸)$$

در این معادله، C_{CO_2} غلظت کربن دی‌اکسید در مایع جاذب (mol/L)، N نرمالیته محلول سدیم هیدروکسید (۰/۰۵ مولار)، V حجم محلول سدیم هیدروکسید مصرف‌شده در تیترکردن (L) و V_{sample} حجم نمونه مایع برداشت‌شده (L) از خروجی ماژول است. شار جذب گاز کربن دی‌اکسید از معادله (۹) محاسبه شد [۱۴]:

$$J_{CO_2} = \frac{Q_l . C_{CO_2}}{A_0} \times 1000 \qquad (۹)$$

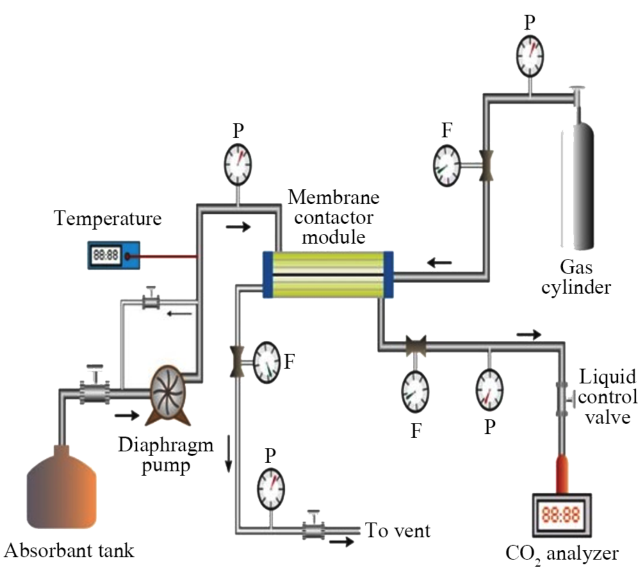
در این معادله، J_{CO_2} شار جذب گاز کربن دی‌اکسید (mol/m^2s)، Q_l سرعت حجمی مایع جاذب (s/m^3)، C_{CO_2} غلظت کربن دی‌اکسید در محلول جاذب (mol/L) و A_O سطح تماس میان گاز و مایع (m^2) است. سطح تماس میان گاز و مایع، سطح بیرونی غشای الیاف توخالی است که از معادله (۱۰) محاسبه شد:

$$A_O = n\pi d_o L \qquad (۱۰)$$

در این معادله، n تعداد الیاف، d_o قطر خارجی الیاف (m) و L طول مؤثر الیاف (m) است. طرحی از سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع در شکل ۲ نشان داده شده است.

آزمون حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب

از غشاهای الیاف توخالی ساخته‌شده برای حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب مقطر استفاده شد. در این آزمون، شار حذف گاز کربن دی‌اکسید و بازده آن با دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع اندازه‌گیری شد. برای هر نوع غشای ساخته‌شده یک ماژول غشایی تهیه شد. بدین منظور، ۳۰ غشای الیاف توخالی در ماژول استوانه‌ای‌شکل از جنس فولاد



شکل۲– طرحی از سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز–مایع برای جذب CO_2 [۱۹].

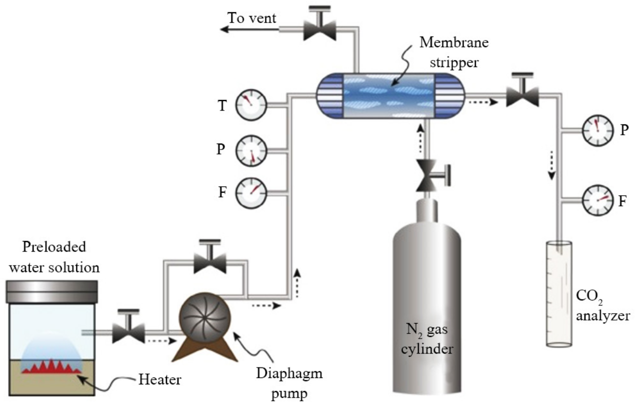
Fig. 2. Schematic of gas-liquid membrane contactor system for CO_2 absorption [19].

زنگ‌نزن قرار داده شد که دو ورودی و دو خروجی داشت. مقداری آبی که گاز کربن دی‌اکسید جذب کرده بود، از خروجی فرایند جذب گاز جمع‌آوری و در مخزنی ریخته شد. این مخزن آب غنی از گاز کربن دی‌اکسید به‌عنوان مخزن خوراک در فرایند حذف گاز به‌کارگرفته شد. گاز نیتروژن در دمای محیط با فشار مخرن گاز (1 bar) در پوسته ماژول غشایی فرستاده شد. دمای مخزن آب به‌وسیله گرمکن به ۸۰°C افزایش یافت. سپس، با فشار ثابت 1/2 bar (0/2 bar بیشتر از فشار گاز نیتروژن) به‌کمک پمپ در مجراهای غشاهای الیاف توخالی به‌صورت جریان ناهمسو با جریان گاز فرستاده شد. ابتدا، گاز نیتروژن و سپس آب به درون ماژول غشایی فرستاده شد تا از نفوذ آب به منفذهای غشا و مرطوب‌شدن آن جلوگیری شود. غلظت گاز کربن دی‌اکسید در آب ورودی به ماژول و خروجی از آن با روش تیترکردن اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ۵۰ mL آب دارای گاز کربن دی‌اکسید (در ورودی یا خروجی ماژول) در ارلن ریخته شد و چند قطره فنول‌فتالئین به آن اضافه شد. سپس، محلول با سدیم هیدروکسید (با غلظت ۰/۰۵ مولار) تیتر و حجم سدیم هیدروکسید مصرفی در تیترکردن اندازه‌گیری شد. در همه آزمون‌ها شدت جریان فاز گاز در مقدار ۱۰۰ mL/min ثابت نگه داشته شد. برای بررسی اثر شدت جریان فاز مایع بر شار حذف گاز کربن دی‌اکسید، شدت جریان فاز مایع در محدوده ۵۰ mL/min تا ۲۰۰ mL/min تغییر کرد. در هر شدت جریان مایع به سامانه ۳۰ min فرصت داده شد تا شرایط استاندارد شود. سپس، از مایع خروجی از ماژول نمونه‌برداری شد و غلظت گاز کربن دی‌اکسید در آن با تیترکردن اندازه‌گیری شد. مشخصات ماژول غشایی تهیه‌شده برای فرایندهای جذب و حذف گاز در جدول ۳ آمده است. بازده حذف گاز کربن دی‌اکسید ماژول از معادله (۱۱) محاسبه شد [۲۰،۲۱]:

جدول ۳- مشخصات ماژول تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع.

Table 3. Specifications of the gas–liquid membrane contactor module.

Parameter	Amount
Number of fibers in absorption process	10
Number of fibers in stripping process	30
Module length (mm)	280
Fibers outer diameter (mm)	0.93
Fibers inner diameter (mm)	0.44 to 0.52
Effective fiber length (mm)	240
Module inner diameter (mm)	30



شکل ۳- طرحی از سامانه تماس‌دهنده غشای گاز-مایع برای فرایند حذف گاز [۲۱].

Fig. 3. Schematic of gas-liquid membrane contactor system for gas stripping process [21].

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{C_{l,o}}{C_{l,i}}\right) \times 100 \quad (۱۱)$$

در این معادله، $C_{l,o}$ و $C_{l,i}$ به‌ترتیب غلظت گاز کربن دی‌اکسید در مایع خروجی و ورودی ماژول (mol/m^3) است که از معادله (۸) محاسبه شدند. شار حذف گاز کربن دی‌اکسید از معادله (۱۲) محاسبه شد [۲۰،۲۱]:

$$J_{CO_2} = \frac{(C_{l,i} - C_{l,0}) \times Q_l}{A_0} \quad (۱۲)$$

در این معادله، J_{CO_2} شار حذف گاز کربن دی‌اکسید (mol/m^2s)، Q_l شدت جریان فاز مایع (m^3/s) و A_o سطح خارجی غشای الیاف توخالی (m^2) است. طرحی از سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع برای حذف گاز در شکل ۳ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

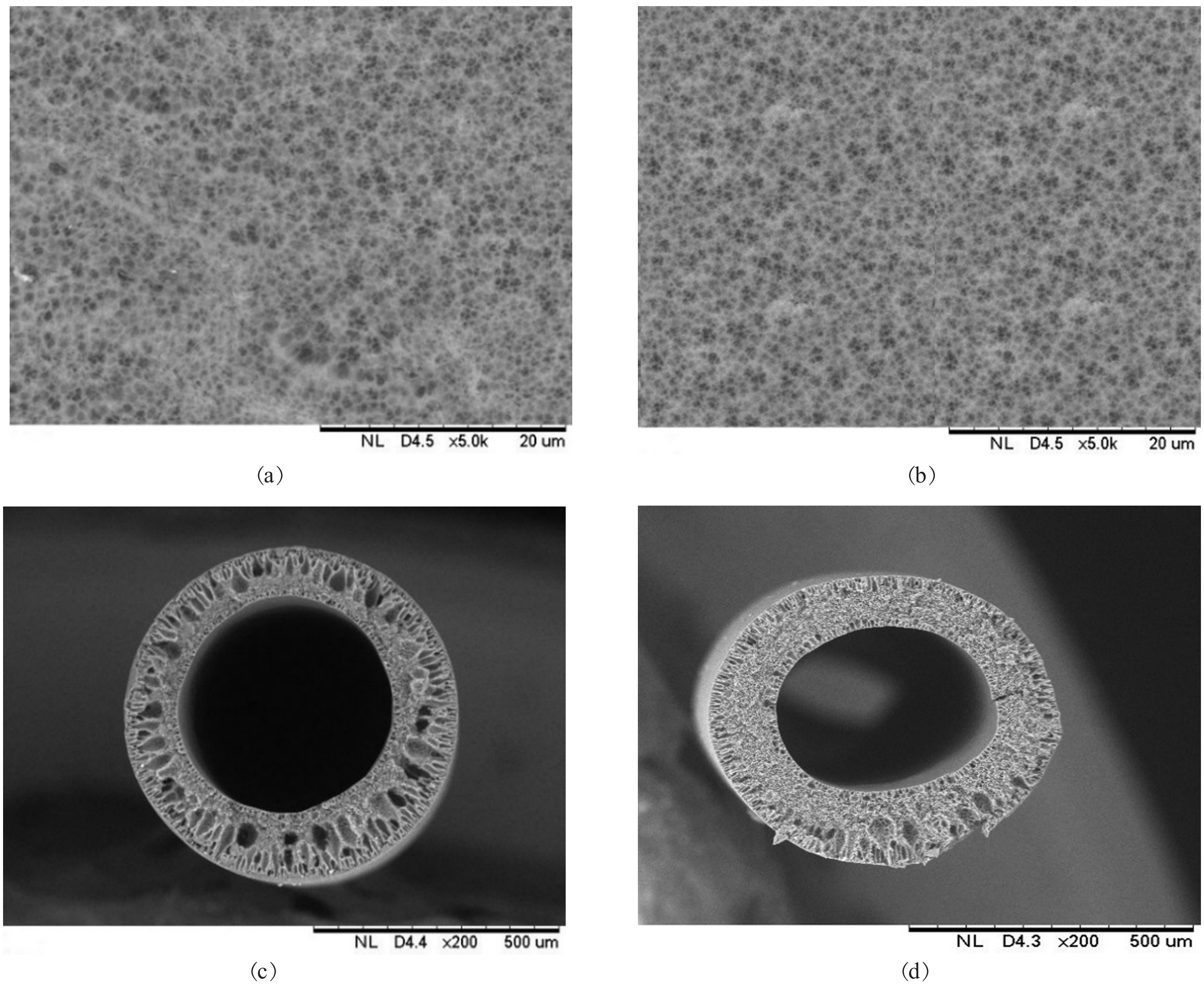
بررسی ساختار غشاهای پلی(وینیلیدن فلوئورید-کلروتری‌فلوئورواتیلن)

عکس‌های مقطع عرضی و سطح داخلی غشاهای الیاف توخالی ساخته‌شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شدند. این عکس‌ها برای هر دو نوع غشای ساخته‌شده در شکل ۴ نشان داده شدند.

مقایسه عکس‌های مقطع عرضی غشاهای الیاف توخالی نشان داد، غشای ساخته‌شده بدون SMM دارای ساختار اسفنج‌مانند در

مجاورت سطح داخلی غشا و ساختار انگشت‌مانند در مجاورت سطح بیرونی آن است. همان‌طور که دیده می‌شود، ضخامت ساختار انگشت‌مانند بیشتر از ساختار اسفنج‌مانند است. با افزودن SMM به ساختار غشای PVDF-CTFE ضخامت ساختار اسفنج‌مانند غشا افزایش یافته و ساختار انگشت‌مانند با ضخامت کم در مجاورت سطح خارجی غشا تشکیل شده است. کوپلیمر PVDF-CTFE به‌دلیل وجود عنصر فلوئور در آن آب‌گریز است.

با افزودن درشت‌مولکول‌های آب‌گریز اصلاح‌کننده سطح به ساختار غشا، آب‌گریزی آن بیشتر شده است. به همین دلیل مولکول‌های آب در فرایند جدایی فاز به‌سختی به منفذهای غشا وارد شدند و فرایند جدایی فاز در غشا به‌تأخیر افتاده است. بنابراین، ساختار اسفنج‌مانند ضخیمی در غشا تشکیل شده است. گفتنی است، ساختار غشا در فرایند جدایی فاز به سرعت این فرایند بستگی دارد، به‌طوری که فرایند جدایی فاز سریع موجب تشکیل ساختاری انگشت‌مانند و باز و جدایی فاز کند موجب تشکیل ساختاری متراکم و اسفنج‌مانند می‌شود. عکس‌های سطح داخلی غشای الیاف توخالی نشان داد، با وجود اینکه در فرایند ساخت غشاها از آب مقطر به‌عنوان سیال شکافنده استفاده شد، لایه پوسته‌ای در سطح داخلی غشاها تشکیل نشده است و منفذهای سطح داخلی غشاها باز هستند.



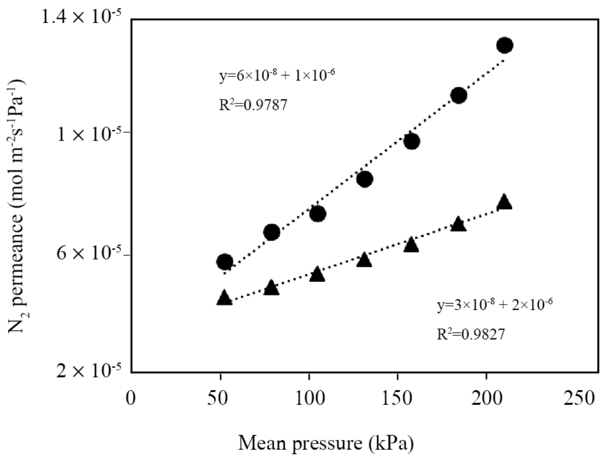
شکل ۴- عکس‌های SEM از غشاهای الیاف توخالی: سطح داخلی غشا (a) بدون SMM، (b) با SMM و مقطع عرضی غشا (c) بدون SMM و (d) با SMM

Fig. 4. SEM images of hollow fiber membranes: inner surface of membrane (a) without SMM, (b) with SMM and cross-section of membrane (c) without SMM, and (d) with SMM.

بررسی مشخصات غشاهای الیاف توخالی

قابلیت دو نوع غشای ساخته‌شده برای گازتراوایی بررسی شد. بدین منظور، شار گازتراوایی نیتروژن برحسب فشار متوسط اندازه‌گیری شد. شار گازتراوایی نیتروژن اندازه‌گیری‌شده در هر فشار به‌صورت یک نقطه در شکل ۵ نشان داده شده است. رگرسیون خط نقاط نیز در این شکل به‌صورت خط راست رسم شده است. با استفاده از معادله خط راست رسم‌شده مقادیر P_o و K_o مربوط به معادله (۴) را می‌توان به‌دست آورد که این مقادیر به‌ترتیب از شیب و عرض از مبدأ خط راست به‌دست می‌آیند. از مقادیر P_o و K_o به‌دست‌آمده برای محاسبه متوسط شعاع منفذها و تخلخل مؤثر سطح غشاها بر اساس معادله‌های (۵) و (۶) استفاده شد. متوسط شعاع منفذ و تخلخل مؤثر سطح در جدول ۵ گزارش شدند.

همچنین مشخصات دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده شامل فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشاها، زاویه تماس سطح غشاها با آب و تخلخل کل غشاها اندازه‌گیری شده و در جدول ۴ گزارش شدند. نتایج این جدول نشان می‌دهد، تخلخل کل غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده با و بدون SMM به‌ترتیب ۶۳/۸۴ و ۷۵/۰۴٪ است. همان‌طور که دیده می‌شود، به‌دلیل استفاده از غلظت کم پلیمر در محلول پلیمری غشاهای با تخلخل زیاد ساخته شده است. از عکس میکروسکوپی الکترونی پویشی مقطع عرضی غشاها نیز دیده می‌شود، غشای الیاف توخالی ساخته‌شده بدون SMM دارای ساختاری بازتر با منفذهای بزرگ‌تر هستند. همین غشا تخلخل کل بیشتری را نیز نشان داده است. همچنین مطابق نتایج جدول ۴، زاویه تماس آب با سطح خارجی غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده بدون و با SMM به‌ترتیب ۹۰/۵۱ و °۱۱۴/۲۰ است. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، غشای با زاویه تماس بیش از °۹۰ غشای آب‌گریز است. بنابراین، هر دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده آب‌گریز هستند. همچنین، زاویه تماس سطح غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده با SMM به مقدار شایان توجهی از غشای ساخته‌شده بدون SMM بیشتر است. بر اساس عکس‌های مقطع عرضی غشاها



شکل ۵- تراوایی نیتروژن بر حسب مقدار فشار متوسط برای غشاهای ساخته‌شده: (●) بدون SMM و (▲) با SMM.

Fig. 5. N_2 permeance versus mean pressure rate for fabricated membranes: (●) without SMM and (▲) with SMM.

در شکل ۴ استفاده از SMM موجب متراکم‌ترشدن ساختار غشا شده و اندازه منفذهای آن نیز کوچک‌تر شده است. بنابراین، نفوذ آب به منافذ آن سخت‌تر شده و آب‌گریزی آن افزایش یافته است. همچنین، وجود SMM آب‌گریز در سطح بیرونی غشا موجب افزایش آب‌گریزی آن شده است.

فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده بدون و با SMM به‌ترتیب ۷ و ۱۰/۵ bar اندازه‌گیری شد. فشار بحرانی ورود آب به منفذهای هر دو نوع غشای ساخته‌شده بیشتر از فشار عملیاتی در آزمون جذب گاز کربن دی‌اکسید است. اما، فشار بحرانی ورود آب به منفذهای غشای الیاف توخالی ساخته‌شده با SMM از غشای دیگر بیشتر است که به‌دلیل آب‌گریزی بیشتر این غشا، ساختار متراکم‌تر و منفذهای کوچک‌تر آن است. بنابراین غشای ساخته‌شده با SMM مقاومت بیشتری در برابر ترشدگی نشان می‌دهد.

جدول ۴- خواص غشاهای الیاف توخالی.

Table 4. Properties of hollow fiber membranes.

Type of membrane	Average pore radius (nm)	Effective surface porosity ($\times 10^2 m^{-1}$)	CEP* (bar)	Water contact angle (°)	Overall porosity (%)
Without SMM	25.80	2548	7	90.51	75.04
With SMM	18.36	1813	10.50	114.20	63.84

* Critical entry pressure of water.

جدول ۵- نتایج آزمون پراش انرژی پرتو X.

Table 5. Results of energy dispersive X-ray analysis.

Fabricated membrane	Element	
	Si (wt %)	F (wt %)
Without SMM	0.0	68.01
With SMM	1.35	66.24

نتایج آزمون پراش انرژی پرتو X

برای بررسی وجود SMM در غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE آزمون پراش انرژی پرتو X روی هر دو نوع غشا انجام شد که نتایج در جدول ۵ آمده است. با توجه به اینکه عناصر فلوئور (F) و سیلیسیم (Si) در ساختار SMM وجود دارند، درصد وزنی آن‌ها در دو نوع غشای الیاف توخالی با آزمون پراش انرژی پرتو X بررسی شد.

همان‌طور که دیده می‌شود، درصد وزنی عنصر سیلیسیم که در ساختار کوپلیمر PVDF-CTFE وجود ندارد، در غشای ساخته‌شده بدون SMM صفر است که به معنی نبود این عنصر در ساختار غشاست. با افزودن SMM به غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE، آزمون پراش انرژی پرتو X درصد وزنی این عنصر را ۱/۳۵٪ نشان داده است که بیانگر وجود SMM در سطح غشای الیاف توخالی ساخته‌شده با آن است.

جذب گاز کربن دی‌اکسید در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع

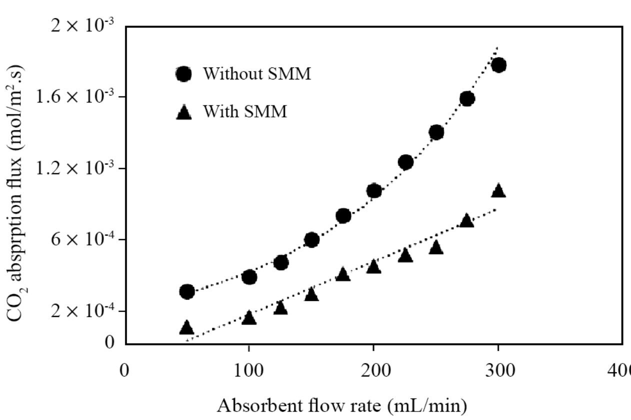
عملکرد دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده برای جذب گاز کربن دی‌اکسید با آب در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع بررسی شد. آب مقطر به‌عنوان جاذب گاز کربن دی‌اکسید با استفاده از پمپ با شدت‌های جریان ۵۰ mL/min تا ۳۰۰ mL/min به درون پوسته ماژول غشایی پمپ شد. همچنین، گاز کربن دی‌اکسید خالص به‌عنوان گاز خوراک با شدت جریان ثابت ۱۰۰ mL/min به‌صورت جریان ناهمسو با جریان مایع در حفره غشاها فرستاده شد. شار جذب گاز کربن دی‌اکسید در شدت جریان‌های مختلف از فاز مایع اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

نتایج شکل ۶ نشان می‌دهد، با افزایش شدت جریان مایع جاذب شار جذب گاز کربن دی‌اکسید هر دو نوع غشا افزایش یافته است که به‌دلیل کاهش ضخامت لایه مرزی مایع اطراف غشای الیاف توخالی با افزایش سرعت مایع جاذب است. کاهش ضخامت لایه مرزی مایع اطراف غشاها موجب کاهش مقاومت انتقال جرم فاز مایع شده و شار جذب گاز افزایش یافته است. همچنین، با افزایش شدت جریان فاز مایع، مایع جاذب تازه و بدون کربن دی‌اکسید بیشتری وارد ماژول غشایی می‌شود که جذب گاز کربن دی‌اکسید را آسان می‌کند.

بر اساس نتایج شکل ۶ در شدت جریان جاذب مایع ۳۰۰ mL/min حداکثر شار جذب گاز کربن دی‌اکسید غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده بدون SMM و با آن به‌ترتیب مقادیر $1/76\times10^{-3}$ و $9/70\times10^{-4}$ mol/m^2.s به‌دست آمد.

همان‌طور که دیده می‌شود، شار جذب گاز غشای الیاف توخالی ساخته‌شده بدون SMM از غشای الیاف توخالی ساخته‌شده با SMM بیشتر است. با توجه به عکس ساختار غشاها در شکل ۴ غشای الیاف توخالی ساخته‌شده بدون SMM دارای ساختار اسفنجی با ضخامت کم و ساختار انگشت‌مانند با ضخامت بیشتر است. این ساختار باز و انگشت‌مانند عبور گاز از غشا را آسان‌تر کرده و تماس آب و گاز کربن دی‌اکسید بیشتر شده است. بنابراین، شار جذب گاز افزایش یافته است. با توجه به نتایج جدول ۴ تخلخل مؤثر سطح غشای الیاف توخالی ساخته‌شده بدون SMM بیشتر از غشای ساخته‌شده با SMM است. تخلخل مؤثر سطح بیشتر موجب افزایش سطح تماس گاز و مایع شده و شار جذب افزایش یافته است.

نکته تأمل‌برانگیز دیگر در نتایج شکل ۶ این است که شار جذب گاز کربن دی‌اکسید غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده با SMM به‌طور خطی افزایش یافته است، در حالی‌که افزایش شار جذب گاز کربن دی‌اکسید غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده بدون SMM تا شدت جریان مایع حدود ۱۵۰ mL/min تدریجی بوده و پس از آن با شیب بیشتری افزایش یافته است. افزایش تدریجی شار جذب گاز کربن دی‌اکسید این غشا بیانگر ترشدگی جزئی منفذهای غشا در ابتدای آزمایش است. غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE



شکل ۶- شار جذب CO_2 برحسب شدت جریان جاذب برای غشاهای ساخته‌شده.

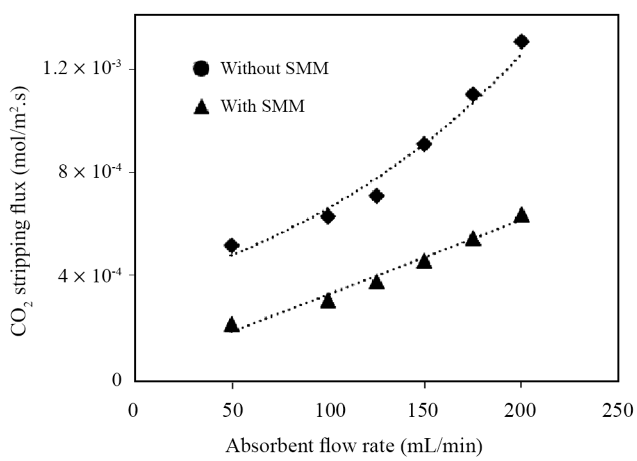
Fig. 6. CO_2 absorption flux versus absorbent flow rate for fabricated membranes.

ساخته‌شده با SMM به‌دلیل آب‌گریزی زیاد طی فرایند جذب گاز کربن دی‌اکسید مرطوب نشده و شار جذب گاز آن خطی افزایش یافته است.

براساس نتایج می‌توان گفت، در فرایند جذب گاز در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع نه فقط آب‌گریزی بلکه ساختار و خواص غشا نیز در بازده فرایند جذب گاز مؤثر هستند. اگر چه حداکثر شار جذب گاز کربن دی‌اکسید در شدت جریان مایع ۳۰۰ mL/min برای غشای ساخته‌شده بدون SMM به‌دست آمد، اما ممکن است با افزایش شدت جریان فاز مایع یا استفاده از غشاها در فرایند بلندمدت جذب گاز، شار جذب گاز این غشا کاهش یابد که این مسئله به مطالعات بیشتری نیاز دارد.

نتایج حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب

غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE برای حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع استفاده شدند. شکل ۷ شار حذف گاز کربن دی‌اکسید غشاها را برحسب شدت جریان فاز مایع نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش شدت جریان مایع، شار حذف گاز کربن دی‌اکسید افزایش یافته است که به‌دلیل کاهش مقاومت لایه مرزی مایع در سطح خارجی غشاست. کاهش مقاومت لایه مرزی مایع در سطح خارجی غشا موجب افزایش ضریب انتقال جرم غشا در شدت جریان‌های زیاد فاز و نیز افزایش شدت جریان فاز مایع موجب آشفته‌شدن جریان مایع و در نتیجه افزایش جدایی گاز کربن دی‌اکسید از مایع شده است. بر

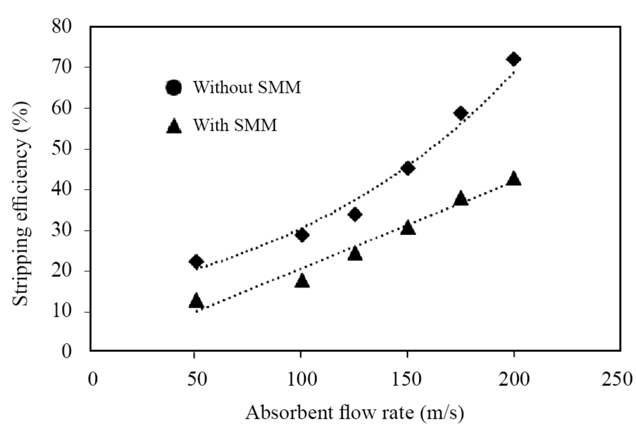


شکل۷- شار حذف CO_2 برحسب شدت جریان مایع برای غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 7. CO_2 stripping flux versus liquid flow rate for fabricated membranes.

اساس نتایج شکل ۷، غشای ساخته‌شده بدون SMM شار حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب بیشتری را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌تر توضیح داده شد، تخلخل موثر سطح و گازتراوایی این غشا از غشای ساخته‌شده با SMM بیشتر است. در نتیجه، مقدار گاز کربن دی‌اکسید آزادشده از فاز مایع بیشتری از غشا عبور کرده و شار حذف گاز افزایش یافته است. ساختار متراکم غشای ساخته‌شده با SMM مانع از عبور گاز کربن دی‌اکسید آزادشده از فاز مایع شده و شار حذف گاز این غشا را کاهش داده است. بر اساس نتایج در شدت جریان مایع ۲۰۰ mL/min شار حذف گاز کربن دی‌اکسید ساخته‌شده بدون SMM و با آن به‌ترتیب $۱/۳۰\times۱۰^{-۳}$و $۶/۴۰\times۱۰^{-۴}$ mol/m².s است. بازده حذف گاز کربن دی‌اکسید دو نوع غشای الیاف توخالی ساخته‌شده نیز محاسبه شد که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، در شدت جریان فاز مایع ۲۰۰ mL/min حداکثر بازده حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب به‌کمک غشاهای ساخته‌شده با و بدون SMM به‌ترتیب۴۲/۶۰ و ٪۷۲/۱۰ به‌دست آمد. به‌طور کلی براساس نتایج می‌توان گفت، اگر چه استفاده از ٪۵ وزنی SMM در ساخت غشای الیاف توخالی موجب افزایش آب‌گریزی غشا و مقاومت آن در برابر ترشدگی شده است. اما، ساختار غشا را طوری تغییر داده که بازده غشا برای حذف گاز CO_2 کاهش یافته است. نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج سایر پژوهشگران در شرایط عملیاتی مشابه مقایسه شده و در جدول ۶ آمده است.

همان‌طور که دیده می‌شود، غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده با و بدون SMM در این پژوهش شار جذب گاز بیشتری را نسبت به غشاهای الیاف توخالی PVDF و پلی‌سولفون



شکل ۸- بازده حذف CO_2 برحسب شدت جریان فاز مایع برای غشاهای ساخته‌شده.

Fig. 8. CO_2 stripping efficiency versus liquid phase flow rate for fabricated membranes.

جدول ۶- مقایسه نتایج این مطالعه با سایر مطالعات.

Table 6. Comparison of results of this study with other studies.

Type of hollow fiber membrane	Additive	Effective surface porosity (m^{-1})	Water contact angle (°)	Absorption flux (mol/m^2s)	Stripping flux (mol/m^2s)	Reference
PVDF-CTFE	-	25.48	90.51	1.76×10^{-3}	1.30×10^{-3}	This study
PVDF-CTFE	SMM	18.13	114.2	9.70×10^{-4}	6.40×10^{-4}	This study
PVDF	-	121	83	4.00×10^{-4}	-	14
PVDF	SMM	256	92	7.70×10^{-4}	-	14
PVDF	SMM	256	92	-	1.78×10^{-3}	22
Polysulfone	-	20.90	63	3.30×10^{-4}	-	23
Polysulfone	SMM	15.71	70	5.80×10^{-4}	-	23
Polysulfone	SMM	15.71	70	-	1.27×10^{-4}	24

نشان دادند. این مقایسه نشان می‌دهد، استفاده از کوپلیمر PVDF-CTFE برای ساخت غشای الیاف توخالی به‌منظور کاربرد در سامانه تماس‌دهنده غشایی گزینه مناسبی است. همچنین نتایج جدول ۶ نشان داد، شار حذف گاز غشای ساخته‌شده با PVDF که با SMM اصلاح شده است، از غشاهای ساخته‌شده با کوپلیمر PVDF-CTFE و پلی‌سولفون بیشتر است. تخلخل مؤثر سطح و زاویه تماس آب با سطح غشاها به‌عنوان دو عامل مهم که بیانگر ساختار غشا و خواص سطح غشا هستند، نیز در جدول ۶ مقایسه شدند. همان‌طور که دیده می‌شود، غشای الیاف توخالی PVDF تخلخل مؤثر سطح بیشتری نسبت به غشاهای PVDF-CTFE و پلی‌سولفون دارد، اگر چه زاویه تماس سطح آن با آب از غشای PVDF-CTFE کمتر و از غشای پلی‌سولفون بیشتر است.

در پژوهش دیگری [۲۵] که از غلظت‌های مختلف SMM در ساختار غشای الیاف توخالی PVDF استفاده‌شده بود، دیده شد، با افزایش غلظت SMM متوسط شعاع منفذها و تخلخل مؤثر سطح غشا افزایش یافته است. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود، در پژوهش حاضر با افزودن SMM به ساختار غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE متوسط شعاع منفذها و تخلخل مؤثر سطح غشا کاهش یافته‌اند. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، کوپلیمر PVDF-CTFE از پلیمر PVDF آب‌گریزتر است. بنابراین، هنگام ساخت غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE، فرایند جدایی فاز تأخیر بیشتری داشته و غشایی با ساختار متراکم‌تر تشکیل شده است. این ساختار متراکم موجب کاهش اندازه منفذهای غشا و نیز تخلخل مؤثر سطح غشا شده است. بنابراین، کاهش تخلخل مؤثر سطح غشا با افزودن SMM در این پژوهش موجب کاهش سطح تماس گاز و مایع و در نتیجه کاهش شار جذب و حذف گاز شده در حالی که افزایش تخلخل مؤثر سطح غشا با ازدیاد غلظت SMM موجب افزایش سطح تماس گاز و مایع و در نتیجه افزایش شار جذب گاز شده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، برای بهبود عملکرد غشا در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع، فقط اصلاح سطح غشا به‌طوری که آب‌گریزی غشا افزایش یابد، کافی نیست، بلکه ساختار غشای ساخته‌شده نیز باید طوری باشد که سطح تماس میان گاز و مایع را افزایش دهد تا شار انتقال جرم افزایش یابد.

نتیجه‌گیری

دو نوع غشای الیاف توخالی PVDF-CTFE با استفاده از SMM و بدون آن با روش جدایی فاز تر ساخته شدند. ساختار مقطع عرضی و سطح داخلی و نیز مشخصات غشاها بررسی شد. غشاهای ساخته‌شده برای جذب گاز کربن دی‌اکسید به‌وسیله آب مقطر در سامانه تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع به‌کار گرفته شدند. مقایسه عکس‌های مقطع عرضی غشاهای الیاف توخالی نشان داد، غشای ساخته‌شده بدون SMM دارای ساختاری اسفنج‌مانند در مجاورت سطح داخلی غشا و ساختاری انگشت‌مانند در مجاورت سطح خارجی غشا بوده و ضخامت ساختار انگشت‌مانند این غشا بیشتر از ساختار اسفنج‌مانند آن است. با افزودن درشت‌مولکول‌های اصلاح‌کننده سطح به ساختار غشای PVDF-CTFE ضخامت ساختار اسفنج‌مانند غشا افزایش یافت و

ساختار انگشت‌مانند با ضخامت کم در مجاورت سطح خارجی غشا تشکیل شد. عکس‌های سطح داخلی غشای الیاف توخالی نشان داد، با وجود اینکه در فرایند ساخت غشاها از آب مقطر به‌عنوان سیال شکافنده استفاده شد، لایه پوسته‌ای در سطح داخلی غشاها تشکیل نشده و منفذهای سطح داخلی غشاها باز هستند. نتایج آزمایش اندازه‌گیری شار تراوایی گاز نیتروژن نشان داد، با افزودن SMM به ساختار غشای الیاف توخالی گازتراوایی آن کاهش می‌یابد. تخلخل کل غشاهای الیاف توخالی PVDF-CTFE ساخته‌شده بدون استفاده از SMM از غشای ساخته‌شده با SMM بیشتر بود. با افزودن SMM به غشاهای الیاف توخالی زاویه تماس آب با سطح خارجی آن‌ها افزایش یافت. غشاهای الیاف توخالی ساخته‌شده با SMM مقاومت بیشتری در برابر ترشدگی نشان دادند. با افزایش شدت جریان مایع جاذب شار جذب گاز کربن دی‌اکسید هر دو نوع غشا افزایش یافت. شار جذب گاز کربن دی‌اکسید غشای الیاف توخالی ساخته‌شده بدون SMM از شار جذب گاز غشای الیاف توخالی ساخته‌شده با SMM بیشتر بود. غشای ساخته‌شده بدون SMM شار حذف گاز کربن دی‌اکسید از آب بیشتری را نشان داد.

قدردانی

از حمایت‌های تمام‌جانبه مرکز تحقیقات و فناوری غشای دانشگاه آزاد اسلامی واحد گچساران تشکر و قدردانی می‌شود. این مقاله حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد با کد ۱۴۹۴۰۲۵۹۹۷۲۰۳۲ است.

مراجع

1. Hlongwane G.N., Sekoai P.T., Meyyappan M., and Moothi K., Simultaneous Removal of Pollutants from Water Using Nanoparticles: A Shift from Single Pollutant Control to Multiple Pollutant Control, *Sci. Total. Environ.*, **656**, 808-833, 2019.
2. Sike L., Kuishuang F., and Mengxue L., Identifying the Main Contributors of Air Pollution in Beijing C, *J. Clean. Prod.*, **163**, S359-S365, 2017.
3. Hoff K.A. and Svendsen H.F., CO_2 Absorption with Membrane Contactors vs. Packed Absorbers-Challenges and Opportunities in Post Combustion Capture and Natural Gas Sweetening, *Energy Procedia*, **37**, 952-960, 2013.
4. Yu C.H., Huang C.H., and Tan C.S., A Review of CO_2 Capture by Absorption and Adsorption, *Aerosol Air Qual Res.*, **12**, 745-769, 2012.
5. Bakeri G., Effect of Spinneret Dimension on Structure and Performance of Polyetherimide Hollow Fiber Membrane in Membrane Contactor, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 275-286, 2017.
6. Convers E., Science E., and Britain G., Capture of Carbon Dioxide Using Membrane Gas Absorption and Reuse in the Horticultural Industry, *Energy Convers. Manag.*, **36**, 411-414, 1995.
7. Bazhenov S.D., Bildyukevich A.V., and Volkov A.V., Gas-liquid Hollow Fiber Membrane Contactors for Different Applications, *Fibers*, **6**, 76, 2018.
8. Khayet M. and Matsuura T., *Membrane Distillation: Principles and Applications*, Elsevier, The Netherland, 2011.
9. Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., and Liang D.T., Influence of Membrane Wetting on CO_2 Capture in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors, *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 33-40, 2005.
10. Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Moghareh Abed M.R., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27, 2011.
11. Wang J., Zheng L., Wu Z., Zhang Y., and Zhang X., Fabrication of Hydrophobic Flat Sheet and Hollow Fiber Membranes from PVDF and PVDF-CTFE for Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **497**, 183-193, 2016.
12. Zheng L., Wang J., Li J., Zhang Y., Li K., and Wei Y., Preparation, Evaluation and Modification of PVDF-CTFE Hydrophobic Membrane for MD Desalination Application, *Desalination*, **402**, 162-172, 2017.
13. Rana D. and Matsuura T., Surface Modifications for Anti-fouling Membranes, *Chem. Rev.,* **110**, 2448-2471, 2010.
14. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Rana D., and Matsuura T., A Novel Surface Modified Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membrane Contactor for CO_2 Absorption, *J. Membr. Sci.*, **415**, 221-228, 2012.
15. Zulhairun A.K., Ismail A.F., Matsuura T., Abdullah M.S., and Mustafa A., Asymmetric Mixed Matrix Membrane Incorporating Organically Modified Clay Particle for Gas

Separation, *Chem. Eng. J.*, **241**, 495-503, 2014.

16. Li J.L. and Chen B.H., Review of CO_2 Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors, *Sep. Purif. Technol.*, **41**, 109-122, 2005.
17. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Rana D., and Matsuura T., Effect of Different Additives on the Physical and Chemical CO_2 Absorption in Polyetherimide Hollow Fiber Membrane Contactor System, *Sep. Purif. Technol.*, **98**, 472-480, 2012.
18. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., and Matsuura T., Effect of Bore Fluid Composition on Structure and Performance of Asymmetric Polysulfone Hollow Fiber Membrane Contactor for CO_2 Absorption, *Sep. Purif. Technol.*, **88**, 99-106, 2012.
19. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Matsuura T., and Emadzadeh D., Long-term Study of CO_2 Absorption by PVDF/ZSM-5 Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane in Gas–Liquid Contacting Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 44606-44611, 2017.
20. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Rana D., and Matsuura T., Carbon Dioxide Stripping from Diethanolamine Solution Through Porous Surface Modified PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.,* **427**, 270-275, 2013.
21. Rahbari-Sisakht M.., Rana D., Matsuura T., Emadzadeh D., Padaki M., and Ismail A.F., Study on CO_2 Stripping from Water Through Novel Surface Modified PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. J*., **246**, 306-310, 2014.
22. Rahbari-Sisakht M., Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membrane Contactor Incorporating Surface Modifying Macromolecule for Carbon Dioxide Stripping from Water, *Gas Process. J.*, **3**, 29-40, 2015.
23. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Rana D., and Matsuura T., Effect of Novel Surface Modifying Macromolecules on Morphology and Performance of Polysulfone Hollow Fiber Membrane Contactor for CO_2 Absorption, *Sep. Purif. Technol.*, **99**, 61-68, 2012.
24. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Rana D., Matsuura T., and Emadzadeh D., Carbon Dioxide Stripping from Water Through Porous Polysulfone Hollow Fiber Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **108**, 119-123, 2013.
25. Rahbari-Sisakht M., Ismail A.F., Rana D., Matsuura T., and Emadzadeh D., Effect of SMM Concentration on Morphology and Performance of Surface Modified PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor for CO_2 Absorption, *Sep. Purif. Technol.*, **116**, 67-72, 2013.