

مروری جامع بر روش‌های ساخت، کاربردها و چشم‌انداز آینده غشاهای کربنی

مجید پاکیزه*، مهدی نیک‌نام شاهرک

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایان‌نگار: pakizeh@um.ac.ir

چکیده

در بین روش‌های جداسازی، مخصوصاً جداسازی گازها، فرایندهای غشایی به علت داشتن مزایایی از قبیل مصرف انرژی کمتر، امکان انجام عملیات جداسازی در دمای محیط، سهولت دستیابی به کلیه فازهای جداسازی شده، نصب و عملیات ساده و همچنین عدم نیاز به استفاده از مواد شیمیایی به لحاظ مسائل زیست محیطی، در مقایسه با دیگر روش‌های جداسازی در چند دهه اخیر، بیشتر مورد توجه واقع شده‌اند. در میان انواع فرایندهای جداسازی گازها به کمک غشاء، غشاهای کربنی که از زیر مجموعه غشاهای معدنی متخلخل می‌باشند به علت انتخاب پذیری و تراوش پذیری مناسب و همچنین مقاومت بالا در محیط‌های با دمای بالا و خوردنده، مورد توجه فراوان محققین قرار گرفته‌اند. اما تلاشها به منظور برطرف نمودن برخی معایب مانند شکننده بودن و هزینه بالای ساخت، همچنان ادامه دارد. در این مقاله سعی شده است تا معرفی جامعی از روش‌های تهیه و پارامترهای تاثیر گذار بر آن و همچنین کاربردهای این نوع از غشاها در صنایع جداسازی صورت گیرد. لذا در ابتدا مروری جامع بر روش پنج‌گانه تولید غشاهای کربنی شامل: انتخاب ماده اولیه، آماده کردن ماده اولیه (ساخت غشای پلیمری)، عملیات پیش تصفیه (اولیه)، تفکافت و عملیات ثانویه غشای تفکافتی، انجام شده؛ سپس در ادامه به طور کامل مهمترین کاربردهای غشاهای کربنی در جداسازی گازها آورده شده است. در انتها نیز سعی شده است تا با بیان برخی از مزایا، معایب و جهت گیری آینده در مورد غشاهای کربنی، مسیری روشن برای انتخاب موضوعات تحقیقاتی پیش‌روی پژوهشگران در این زمینه قرار داده شود.

کلمات کلیدی: غشای کربنی، جداسازی غشایی، تفکافت، غشای معدنی

۱- مقدمه

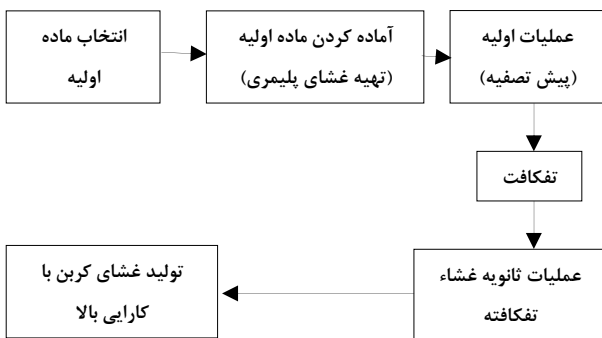
هر چند اولین کارهای صورت گرفته در مورد غشاهای معدنی متخلخل به سال‌های قبل از ۱۹۴۵ باز می‌گردد اما به علت اینکه استفاده از این نوع غشاها تنها برای کاربردهای هسته‌ای نظیر جداسازی ایزوتوپ‌های اورانیم محدود شده بود، عملاً تا سال‌های حدود ۱۹۸۰ کاربرد عمومی (غیر هسته‌ای) پیدا نکرد [۱]. تولید

اولین غشای کربنی متخلخل در سال‌های ۱۹۵۰ و ۱۹۶۰ انجام گردید. در این سال‌ها فردی به نام بارر^۱، به روش فشردن پودرهای کربنی دارای سطح ویژه بالا تا فشارهای بسیار بالا، اولین غشای کربنی متخلخل را تولید کرد [۲]. با وجود آنکه فرایندهای جداسازی غشایی از سال ۱۹۶۰ کاربردهای صنعتی یافته‌اند، ولی برخی از آنها

1. Barrer

۲- مراحل ساخت غشای کربنی

تولید یک غشای کربنی با کارایی بالا، معمولاً به علت آنکه شامل مراحل زیادی است که بایستی کنترل و بهینه شوند کار آسانی نیست. مراحل فرایند تولید غشای کربنی در شکل (۲) نشان داده شده است [۳]. همان گونه که در شکل (۲) نیز می‌توان مشاهده کرد، ۵ مرحله برای تولید یک غشاء کربن وجود دارد که در این میان، مرحله تفکافت به عنوان مهمترین مرحله در کل فرایند شناخته می‌شود؛ به طوریکه ساختار حفرات غشاء در این مرحله شکل می‌گیرد و توانایی غشاء در جداسازی گازها نیز در همین مرحله تعیین می‌شود [۳].

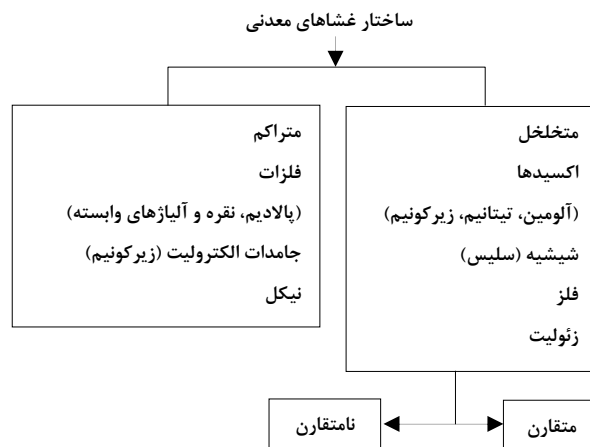


شکل ۲- مراحل ۵ گانه ساخت غشای کربن [۳]

۱-۲ انتخاب ماده اولیه (ماده پلیمری)

انتخاب ماده اولیه پلیمری، اولین عامل مهم برای تعیین غشای کربنی است؛ به طوریکه انتخاب مواد پلیمری مختلف، غشاهای کربنی با خصوصیات متفاوت نیز به وجود می‌آورند. معمولاً ماده اولیه یا از مواد کربن دار مناسب مانند گرافیت، ذغال سنگ، قیر و یا برخی از گیاهان تهیه می‌شوند و یا از مواد پلیمری مصنوعی مانند پلی ایمیدها^۳ و مشتقات آن، پلی اکریلونیتریل^۴، رزین فنولیک^۵، الکل پلی فورفوریل^۶، پلی وینیلیدین کلراید اکریلات ترپلیمر^۷، فنول فرمالدهید، سلولوز و بسیاری دیگر به دست می‌آیند [۳]. جدول‌های (۱) و (۵) لیست کاملی از مواد به کار رفته در تولید غشای کربن را نشان می‌دهند. به عنوان یک قانون سرانگشتی معمولاً این گونه بیان

مانند جداسازی گازها توسط غشاء، عمری کمتر و در حدود ۲۵ سال دارند. در یک دسته بندی کلی، غشاها را می‌توان به دو بخش غشاهای معدنی و غشاهای آلی (پلیمری) تقسیم بندی کرد. به دلیل پایداری حرارتی، شیمیایی و انتخاب پذیری بالای غشاهای معدنی در مقایسه با غشاهای پلیمری، امروزه توجه و علاقه فراوانی برای ساخت انواع جدید غشاهای معدنی دیده می‌شود [۳ و ۱]. همچنین در مطالعاتی که در سال‌های اخیر برای بالا بردن کارایی و عملکرد غشاها برای جداسازی گازها صورت گرفته است، غشاهای معدنی پتانسیل بالاتری در این زمینه از خود نشان داده اند [۳]. شکل (۱) نمایی اجمالی از انواع زیر شاخه‌های غشاهای معدنی را نشان می‌دهد [۱]. همان گونه که در شکل نیز می‌توان مشاهده کرد، در بین غشاهای معدنی متخلخل، موادی مانند سیلیس، زئولیت، آلومین و کربن قرار گرفته اند که این مواد توانایی بیشتری برای بالا بردن تراوش^۱ و انتخاب پذیری^۲ از خود نشان می‌دهند. البته باید به این نکته توجه شود که مواد ذکر شده در شکل (۱)، تنها مواد موجود نیستند بلکه مهمترین و پرکاربردترین آن‌ها می‌باشند [۱]. از مهمترین مزایای غشاهای کربنی در مقایسه با دیگر غشاهای معدنی، می‌توان به انتخاب پذیری شکلی بسیار خوب برای مولکول‌های مسطح، آبگریزی بالا، مقاومت گرمایی بالا و مقاومت بالا در برابر خوردگی شیمیایی اشاره کرد، که این مزایا، از مهمترین دلایل گسترش تحقیقات غشایی در زمینه غشاهای کربنی در سال‌های اخیر به شمار می‌آیند.



شکل ۱- ساختار غشاهای معدنی [۱].

1. Permeation
2. Selectivity

3. PI
4. PAN
5. Phenolic Resine
6. PFA
7. PVDC-AC

۲-۲ آماده کردن ماده اولیه (ساخت غشای پلیمری)

برای ساخت غشاء کربن با کیفیت بالا، مواد اولیه غشاء بایستی در بهترین شرایط آماده شوند به طوری که با استفاده از ماده اولیه بی کیفیت نمی‌توان انتظار تولید یک غشای کربن با کیفیت بالا با استفاده از عمل تفکافت را داشت. از غشاهای پلیمری می‌توان در دو ساختار کلی با پایه و بدون پایه^۲ استفاده کرد. معمولاً سه شکل تخت، الیاف توخالی و لوله ای مویینه برای غشاهای بدون پایه و دو شکل تخت و لوله ای برای غشاهای با پایه متداول می‌باشد [۱ و ۳]. اما معمولاً به علت خواص مکانیکی ضعیف (شکنندگی) غشاهای بدون پایه، این غشاها به صورت با پایه تهیه می‌شوند [۳]. برای تهیه غشای با پایه، روش‌های مختلفی برای روکش کردن پایه با فیلم‌های پلیمری نازک از قبیل پوشش چرخشی^۳، پوشش غوطه وری^۴، پوشش افشانه ای^۵، جانشینی فراصوت^۶ و روش لایه نشانی بخار^۷ وجود دارد [۳]. اما به هر ترتیب، از هر روشی که برای نشاندن لایه نازک پلیمری بر روی پایه استفاده شود باید به چند نکته مهم توجه شود [۳]:

۱. باید بتوان میزان ماده ای را که روی پایه قرار می‌گیرد کنترل کرد.
 ۲. فیلم پلیمری بر روی پایه باید بصورت یکنواخت توزیع گردد.
 ۳. باید بتوان از آن در هر نوع از شکل پایه استفاده کرد.
 ۴. در حین انجام کار، پایه نباید آسیب ببیند و یا تغییر شکل دهد.
- همچنین در انتخاب جنس پایه نیز باید چندین ویژگی زیر را در نظر گرفت [۳]:

۱. هزینه
۲. طول عمر مناسب
۳. خصوصیات انتقال گرما
۴. فعالیت شیمیایی
۵. سازگاری با کربن

می‌شود که موادی برای ساخت غشای کربنی مناسب می‌باشند که پس از عملیات تفکافت، باعث ایجاد ترک و حفرات پینی بر روی غشاء کربنی نشوند [۳]. با توجه به اینکه مواد پلیمری مصنوعی کمتر دچار این مشکل می‌شوند و همچنین به علت امکان تولید غشای کربنی با خلوص بالاتر به کمک این نوع مواد، امروزه استفاده از آنها رواج بیشتری یافته است. جدول (۱) به طور خلاصه برخی از مهمترین ویژگی‌های مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاهای کربنی را بیان می‌کند.

جدول ۱- برخی از خصوصیات مواد پلیمری پرکاربرد در ساخت غشای کربن [۳]

ماده پلیمری	خصوصیات
پلی اکریلونیتریل	مهمترین ماده در تولید الیاف کربن با ویژگی‌هایی نظیر: نقطه ذوب بالا، استحکام مکانیکی مناسب و کاهش شکنندگی
پلی ایمیدها	بیشترین کاربرد در ساخت کربن شیشه‌ای، سخت، دارای نقطه ذوب بالا، دمای گذار شیشه‌ای پایین، پایداری حرارتی بالا و غشاهای کربنی تولیدی از این ماده دارای بهترین جداسازی و استحکام مکانیکی می‌باشند.
رزین فنولیک	بسیار پرکاربرد و ارزان، غشاهای کربنی تولیدی از این ماده اغلب دارای خاصیت غربال مولکولی می‌باشند.
الکل پلی فورفوریل	ساختار مولکولی ساده، خواص مکانیکی ضعیف، حالت مایع در دمای اتاق، غشاهای کربنی تولیدی از این ماده دارای استحکام شیمیایی و توزیع اندازه حفرات باریک می‌باشند و تنها می‌توان آنها را در حالت غشاهای با پایه ^۱ به کار برد.

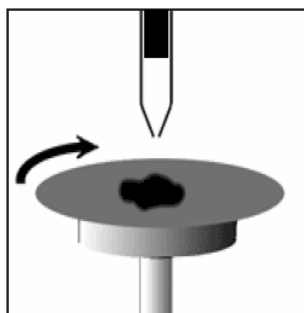
2. Unsupported
3. Spin Coating
4. Dipcoating
5. Spray Coating
6. Ultrasonic Deposition
7. Vapor Deposition

1. Supported

در ادامه به طور مختصر برخی از روشهای پوششی توضیح داده خواهد شد.

۲-۲-۱ پوشش چرخشی

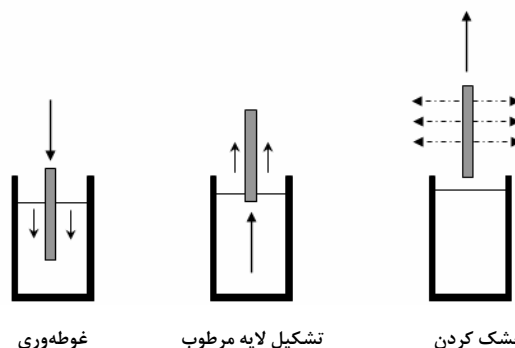
همان طور که در شکل (۳) نیز می‌توان مشاهده کرد، این روش شامل توزیع یک فیلم پلیمری نازک بر روی پایه ای تخت و در حال چرخش می‌باشد [۴]. سرعت چرخش را معمولاً در حدود ۳۶۰۰ دور در دقیقه در نظر می‌گیرند. نیروی گریز از مرکز در اثر این چرخش، موجب می‌شود که ماده بر روی سطح به صورت لایه ای یکنواخت قرار گیرد.



شکل ۳- فرایند پوشش چرخشی [۴]

۲-۲-۲ پوشش غوطه‌وری

این فرایند مطابق آنچه که در شکل (۴) نیز نشان داده شده است شامل دو مرحله فروبردن پایه در ظرف حاوی ماده پلیمری برای پوشش دادن و خارج کردن جسم (پایه به همراه ماده پلیمری) به منظور خشک کردن است. این فرایند، به شدت، وابسته به گرانشی ماده ای است که برای پوشش دادن استفاده می‌شود و ضخامت لایه پوشش داده شده، تابعی از میزان سرعت بیرون کشیدن جسم از داخل محلول است [۴].



شکل ۴- فرایند پوشش غوطه‌وری [۴]

۲-۲-۳ پوشش افشانه ای

در این روش ماده پلیمری که بایستی به صورت فیلمی بر روی پایه قرار بگیرد به صورت افشانه در آمده و سپس بر روی ماده اولیه پاشیده می‌شود. برای تهیه افشانه، ماده ای را که برای پوشش انتخاب می‌شود با استفاده از حرارت زیاد به صورت گاز در می‌آورند [۵].

۲-۳ عملیات اولیه برای تهیه غشاء (مرحله پیش تصفیه)

معمولاً غشای پلیمری آماده شده در مرحله قبل را، پیش از وارد کردن به مرحله تفکافت، در یک فرایند پیش تصفیه قرار می‌دهند. وجود این مرحله قبل از عملیات تفکافت از آن جهت حائز اهمیت است که می‌توان به کمک این مرحله، از پایداری غشای پلیمری و همچنین حفظ ساختار غشاء در طول عمل تفکافت اطمینان حاصل کرد [۳].

بطور کلی عملیات پیش تصفیه را می‌توان به دو بخش فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد.

۱- آماده‌سازی فیزیکی: شامل کشیدن یا بسط دادن فیبرها (الیاف)

قبل از عمل تفکافت است. این عمل موجب حذف نقص‌های سطحی می‌شود. مقدار مجاز نهایی نیروی کشش، بزرگترین مقدار نیرویی است که ساختار مولکولی فیبرها را قطع می‌کند و معمولاً ۸۰٪ مقدار مجاز نهایی را برای کشش انتخاب می‌کنند [۳].

۲- آماده‌سازی شیمیایی: در طی این فرایند، عوامل فعال‌کننده

شیمیایی برای ماده اولیه پلیمری به کار برده می‌شوند. در این عملیات شیمیایی، ماده مورد نظر برای تهیه غشاء، در محلول‌های متنوعی از قبیل هیدرازین، دی متیل فورمامید، اسید هیدرو کلریک و کلرید آمونیوم غوطه‌ور می‌شود. بعد از اینکه ماده اولیه در محلول کاملاً خیس‌انده شد، ماده اولیه پلیمری از محلول خارج می‌گردد تا خشک شود و وارد مرحله بعدی یعنی تفکافت گردد [۳ و ۴]. البته برخی مواقع لازم است برای دستیابی به خواص مورد نظر در غشاء کربنی، بیش از یک مرحله تصفیه انجام شود.

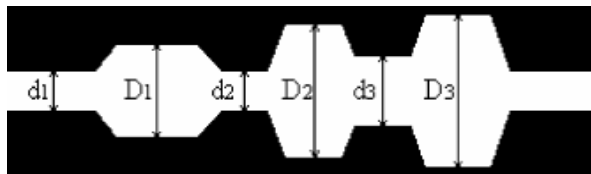
مشهودی بر روی غشای کربنی می‌گذارند [۳]. عوامل مهمی که بر تفکافت اثر می‌گذارند عبارتند از: دمای تفکافت، سرعت حرارت دادن، فضای تفکافت که در صورت استفاده از یک گاز خنثی در عملیات تفکافت، پارامترهای دیگری نظیر نرخ جریان، فشار و غلظت گاز خنثی (بی اثر) نیز دارای اهمیت می‌شوند [۳].

هرچند که هر یک از پارامترهای مذکور به نوبه خود دارای اهمیت می‌باشند اما در بین آنها، دمای تفکافت از اهمیت خاصی برخوردار است. فرایند تفکافت در ناحیه دمایی وسیعی انجام شود که این ناحیه دمایی معمولاً از دمای تجزیه ماده کربنی تا دمای گرافیت شدن (حدوداً ۳۰۰۰ درجه سلسیوس) ادامه می‌یابد. اما متداول است که عملیات تفکافت را در ناحیه دمایی بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس انجام می‌دهند [۷].

بطور کلی می‌توان اثر افزایش دمای تفکافت را بر تراوش پذیری گاز، منفی و بر انتخاب‌پذیری گاز، مثبت ارزیابی کرد [۸]. همچنین افزایش دمای تفکافت منجر به افزایش فشردگی، افزایش چگالی، افزایش خاصیت بلورین غشاء کربنی و کاهش فاصله متوسط بین لایه‌های گرافیتی کربن نیز می‌گردد [۳]. شکل (۶) نمایی از تاثیر دمای تفکافت بر ساختار نهایی غشاء کربن را نشان می‌دهد. جدول (۲) نیز برخی دیگر از پارامترهای موثر در تولید غشاء را، به همراه اثر هر یک بیان می‌کند [۳].

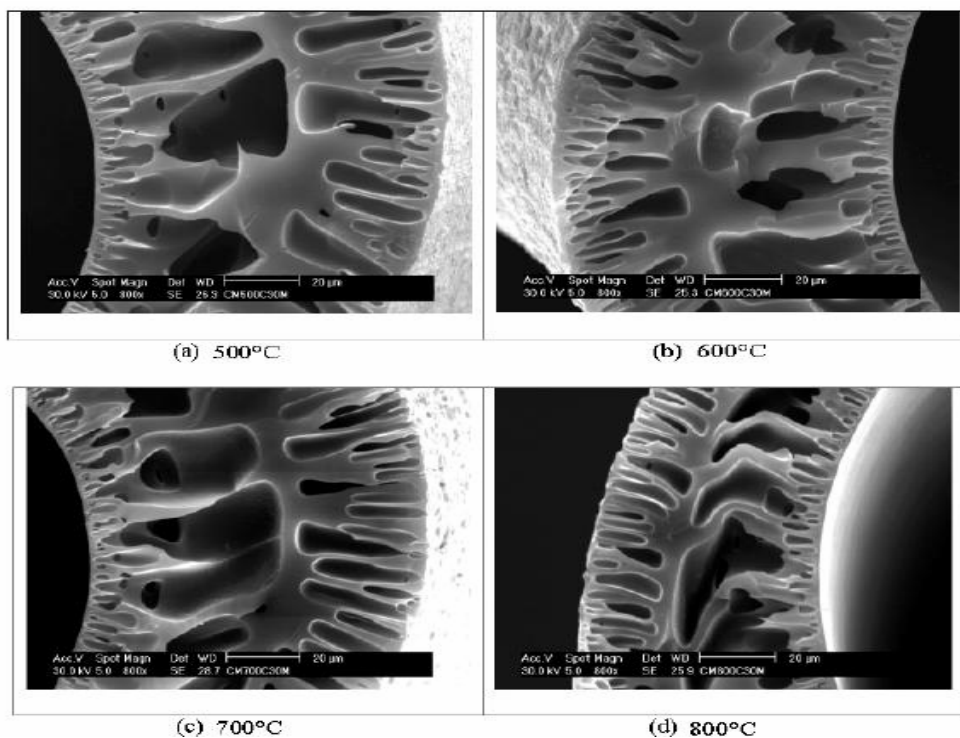
یکی از کامل‌ترین بررسی‌های صورت گرفته در این ارتباط، مطالعاتی است که گیسلر و کورس در مورد تاثیر شرایط تفکافت پلی ایمید بر خواص غشاء کربن انجام داده‌اند. آنها در مطالعات خود علاوه بر بررسی تاثیر فضای عملیات تفکافت، دمای تفکافت و دبی گاز بی اثر، به بررسی تاثیر غلظت اکسیژن موجود در گاز بی اثر نیز پرداختند. بررسی‌های آنها نشان می‌دهند که تفکافت تحت خلا، نتایج مطلوبتری را در جداسازی هیدروژن و اکسیژن از نیتروژن به همراه دارد. به عنوان مثال، در حالیکه انتخاب پذیری اکسیژن نسبت به نیتروژن، و هیدروژن نسبت به نیتروژن تحت شرایط خلا، به ترتیب، ۹-۷/۴ و ۱۱۰-۶۴ می‌باشند، انجام همین عملیات با استفاده از گاز بی اثر آرگون، میزان انتخاب پذیری اکسیژن نسبت به نیتروژن را تا مقدار ۶-۲/۸ و همچنین انتخاب‌پذیری هیدروژن نسبت به نیتروژن را تا ۳۱/۲-۶/۸ کاهش می‌دهد [۱].

تفکافت فرایندی است که در آن غشای کربنی در یک شرایط محیطی مناسب (تحت خلا یا استفاده از یک گاز خنثی) و کنترل شده تا دمای مناسب حرارت داده می‌شود تا ماده پلیمری به کربن تبدیل گردد. [۳ و ۲] در طی فرایند تفکافت، غشایی متخلخل با تخلخلی در ابعاد و اندازه مولکولی ایجاد می‌شود که این موضوع سبب پیدایش خاصیت غربال مولکولی در غشای کربنی می‌گردد. همچنین در طول فرایند تفکافت، محصولات جانبی با فراریت‌های مختلف تولید می‌شوند که موجب کاهش شدید جرم غشاء می‌گردند. این محصولات فرار شامل آمونیاک، هیدروژن سیانید، متان، هیدروژن، نیتروژن، مونوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و دیگر مواد است که با توجه به نوع ماده پلیمری متفاوت‌اند. مواد اولیه پلیمری عموماً چند شاخه هستند یا در طول تفکافت چند شاخه می‌شوند. این امر مانع از تشکیل گرافیت‌های بزرگ شبیه الماس در طول تفکافت می‌شود. عموماً حفره‌های غشای کربن به صورت غیریکنواخت توزیع می‌شوند. این حفره‌ها از لحاظ اندازه و شکل وابسته به ساختار ماده اولیه و فرایند تفکافت است. ساختار ایده آل یک حفره غشای کربنی در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل ۵- ساختار ایده‌آل برای یک حفره غشای کربنی [۶]

همان گونه که در شکل (۵) نیز می‌توان مشاهده نمود، قطر دهانه حفره (d) که اغلب کمتر از ۱۰ آنگستروم می‌باشد باعث ایجاد خاصیت غربال مولکولی می‌شود و از طرفی حفرات بزرگتر با قطر (D) در حدود ۶ تا ۲۰ آنگستروم، باعث اجازه نفوذ یا حرکت مولکول‌های ورودی می‌شوند [۳]. با توجه به اینکه پارامترهای مختلفی بر عملیات تفکافت تاثیر می‌گذارند، تعیین ساختار و خصوصیات نهایی غشای کربنی بسیار وابسته به این پارامترهاست. به طوری که تغییرات بسیار کوچک در این پارامترها، تاثیرات



شکل ۶- روند تاثیر دمای تفکافت بر ساختار نهایی غشای کربن

۲-۵ عملیات ثانوی (عملیات تصفیه نهایی)

همان طور که اشاره شد، نتیجه عملیات تفکافت، تبدیل غشای پلیمری به غشای کربنی است که با توجه به شرایطی که در عملیات تفکافت وجود دارد، غشاهای کربنی با ویژگی‌های مختلفی از لحاظ تخلخل، ساختار و خواص جداسازی حاصل می‌شوند که ممکن است برای دستیابی به کارایی مورد نظر مناسب نباشند. لذا در بسیاری از موارد، توسط یک عملیات ترموشیمیایی بعد از تفکافت، می‌توان به راحتی اندازه و یکنواختی مورد نظر را در حفرات غشای کربن به وجود آورد [۳]. روش‌های گوناگونی برای دستیابی به ساختار حفره و خواص جداسازی مطلوب غشای کربن وجود دارد که از جمله این روش‌ها می‌توان به اکسایش ثانوی^۱، رانشست بخار شیمیایی^۲، تفکافت ثانوی^۳ و پوشش دادن^۴ اشاره کرد [۳]. این روش‌ها، همچنین، برای برطرف کردن نقص‌ها و شکاف‌های موجود در غشای کربنی نیز مفید می‌باشند [۳].

1. Post-Oxidation
2. Chemical Vapor Deposition (CVD)
3. Post-Pyrolysis
4. Coating

جدول ۲- پارامترهای موثر در عملیات تفکافت

نوع پارامتر	اثر پارامتر
نرخ حرارت دهی	موثر بر نرخ تبخیر مواد فرار از غشای پلیمری، موثر بر تشکیل حفرات بر روی غشاء، معمولاً نرخ حرارت دهی بین ۱ الی ۱۰°C/min متغیر است که نرخ‌های حرارتی پایین برای تولید حفرات ریز، افزایش خاصیت بلورین و افزایش انتخاب پذیری غشاء به کار می‌رود. اما نرخ حرارتی بالا باعث ایجاد ترک، حفرات عمیق، تاول (برآمدگی) و همچنین تغییر شکل غشاء می‌شود (بطور کلی باعث کاهش انتخاب پذیری می‌شود)
محیط تفکافت	تفکافت را می‌توان هم تحت شرایط خلا و هم به کمک یک گاز بی اثر انجام داد. تفکافت تحت خلا باعث افزایش انتخاب پذیری و کاهش تراوش پذیری نسبت به تفکافت به کمک گاز بی اثر (معمولاً نیتروژن) می‌شود.
شدت جریان گاز بی اثر	افزایش شدت جریان گاز، باعث بهبود خاصیت تراوش پذیری می‌شود بدون آنکه تغییر محسوسی بر انتخاب پذیری غشاء داشته باشد.

۱-۵-۲ اکسایش ثانوی

این روش که یکی از پرکاربردترین روش‌های عملیات تصفیه ثانوی در بین محققین است، برای تعیین ساختار حفرات غشای کربنی به کار می‌رود [۳]. بطور کلی از این روش برای افزایش اندازه متوسط حفرات استفاده می‌گردد و می‌توان از مواد گوناگونی برای اکسایش غشاهای کربنی استفاده کرد. [۳].

۲-۵-۲ لایه نشانی بخار شیمیایی

از روش لایه نشانی بخار شیمیایی برای بهبود خواص سطحی غشاء استفاده می‌شود. به طور کلی، انتخاب پذیری یک غشای کربنی را می‌توان با قرار دادن (نشاندن) برخی از ترکیبات آلی درون حفرات غشاء افزایش داد [۳]. در این روش یک لایه از گونه‌های آلی با ترکیب مشابه یا متفاوت از غشاء، در خلال انجام یک واکنش شیمیایی در فاز بخار بر روی غشاء قرار می‌گیرد. از جمله این مواد آلی می‌توان به اتان، پروپان، اتیلن، بنزن و دیگر هیدروکربن‌ها اشاره کرد [۳]. ذرات آلی حاصل از تجزیه این مواد وارد ساختار غشاء می‌شود و موجب افزایش انتخاب پذیری می‌گردد.

۳-۵-۲ تفکافت ثانوی

تفکافت ثانوی عملیاتی است که می‌تواند اندازه حفره‌های غشاء را کاهش دهد. اما به علت آنکه می‌توان در همان عملیات تفکافت اولیه و در یک دمای بالا، حفرات کوچکی ایجاد کرد؛ لذا از این روش به ندرت استفاده می‌شود [۳]. اما به طور کلی می‌توان این روش را بعد از روش اکسایش ثانوی به کار برد. بدین ترتیب که ممکن است در خلال فرایند اکسایش ثانوی، اندازه حفرات بیش از حد افزایش یابد لذا به کمک این روش مجدداً اندازه حفرات را می‌توان کاهش داد [۳]. البته برخی مواقع لازم است که این دو عملیات (اکسایش ثانوی/تفکافت ثانوی) چندین بار متوالی پشت سرهم انجام شوند تا بتوان به توزیع مناسب اندازه حفرات دست یافت [۳]. فرایند دیگری که برای کاهش حجم حفرات به کار برده می‌شود نوعی عملیات حرارتی^۱ است. این فرایند مانع فروپاشی ساختار حفره می‌شود. این فرایند شامل گرم کردن غشای کربن در یک محیط خنثی در دمای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس (معمولاً ۸۰۰ °C)، و راهی برای حفاظت از ساختار حفره است [۹].

۴-۵-۲ پوشش دادن

در این روش، نیز از یک ماده پلیمری برای پوشاندن ترک‌های ایجاد شده بر روی سطح غشای کربنی استفاده می‌شود تا بدین ترتیب مانع از عبور گاز از درون این حفرات شوند [۳]. موادی نظیر پلی دی متیل سیلوکسان^۲، رزین فنول فرمالدهید و پلی-۴-متیل-۱-پنتن^۳ تا کنون در برخی از تحقیقات مورد استفاده قرار گرفته اند [۳].

۳- کاربرد غشاهای کربنی

۱-۳ جداسازی گازها

از مهمترین کاربردهای غشای کربن در جداسازی گازها می‌توان به مواردی چون جداسازی نیتروژن از هوا، بازیابی هیدروژن، خالص سازی متان، جداسازی آلکان-آلکن‌های سبک به ویژه ترکیب پروپان-پروپین اشاره کرد [۱]. در ادامه، مهمترین کاربردهای غشای کربنی در جداسازی گازها بازنگری خواهد شد.

۱-۱-۳ بازیابی هیدروژن

هم اکنون سالانه بیش از ۵ بیلیون متر مکعب هیدروژن در سرتاسر جهان تولید می‌گردد که کاربردهای عمده صنعتی این میزان هیدروژن تولیدی به همراه میزان درصد هیدروژن مصرفی در هر یک از صنایع در جدول (۳) ارائه شده است [۱۰ و ۱۱]. اما آنچه اهمیت تولید هیدروژن را در سال‌های اخیر تحت تاثیر خود قرار داده کاربرد این ماده به عنوان سوختی پاک در وسایل نقلیه است. این موضوع به گونه‌ای در سال‌های اخیر مورد توجه کشورهای صنعتی و پیشرفته قرار گرفته که سالانه سرمایه گذاری‌های هنگفتی بدین منظور صورت می‌گیرد [۱۰].

از میان روش‌های خالص سازی هیدروژن، روش غشایی در سال‌های اخیر به دلایلی مانند سادگی عملیات، عدم وجود بخش‌های متحرک، توانایی خالص سازی هیدروژن به میزانی بیش از ۹۹/۹۵٪ (وابسته به شرایط) و اشغال اندک فضا، بسیار مورد مطالعه و توجه قرار صورت می‌گیرد [۲].

2. PDMS
3. PMP

1. Sintering

جدول ۳- کاربردهای متداول هیدروژن [۱۰ و ۱۱]

درصد اختصاص یافته در کل جهان	نوع کاربرد
۵۰	تولید آمونیاک از H_2 و N_2 به کمک فرایند هابر به عنوان کود
۳۷	پالایش نفت
۸	تولید متانول (متیل الکل)
۴	صنایع شیمیایی و متالوژی (نظیر هیدروژن دار کردن روغن‌های خوراکی و کاهش کانه‌های اکسید برای تولید برخی فلزات)
۱	سایر کاربردها (مانند استفاده به عنوان سوخت موشک، سوخت در انواع جوشکاری‌ها نظیر جوشکاری هیدروژن اتمی و ساخت اجزای الکترونیکی)

نتایج بهتری را در جداسازی و انتخاب پذیری گازها از خود نشان دهد. به عنوان نمونه با تولید یک غشای کربن به شکل الیاف توخالی، از تفکافت یک ماده حاصل از ترکیب سه ماده پلیمری تری متیل فنیلین، بی فنیل تترا کربوکسیلیک اسید انیدرید و ایزو بنزوفوران دیون می‌توان به انتخاب پذیری بین ۴۰۰ تا ۵۲۰ برای هیدروژن نسبت به متان، ۱۱۰ برای هیدروژن نسبت به نیتروژن و ۲/۱ نسبت به دی اکسید کربن دست یافت [۱۳]. بطور مشابه، ترکیب رزین فنولیک و رزین اپوکسی با یکدیگر و تفکافت آن در یک ساختار لانه زنبوری، انتخاب پذیری هیدروژن نسبت به نیتروژن، و هیدروژن نسبت به دی اکسید کربن را به ترتیب به ۲۵۴ و ۵/۸ افزایش می‌دهد [۱۴]. مزیت اصلی ساختار لانه زنبوری در مقایسه با ساختارهای متداول را می‌توان چگالی بالا، عدم نیاز به پایه، افزایش میزان تراوش و انتخاب پذیری و همچنین بهبود خاصیت شکنندگی در حد بسیار مطلوب دانست [۱۴].

تفکافت ترکیبی از سلولوز و اکسیدها و نیترات‌های فلزی (MeO & MeN) مانند کلسیم، منیزیم، آهن III، سیلیس، نقره و مس نتایج بهتری را برای انتخاب پذیری هیدروژن آشکار می‌سازد، که از این میان، ترکیب نیترات‌های نقره و مس با سلولوز دارای نتایج بهتری برای تراوش هیدروژن است. همچنین استفاده از اکسیدهای فلزی در ساختار غشاهای کربنی باعث جذب سطحی بسیار قوی مولکول‌ها می‌گردد که مشکلاتی را هنگام بازیابی این نوع از غشاها ایجاد می‌کند. لذا بهتر است برای عدم مواجهه با چنین مشکلی اولاً از فلزاتی استفاده شود که دارای گرمای جذب کمتری باشند، ثانیاً عملیات غشایی در دماهای بالاتر انجام گردند [۱۵].

کاشت کریستال‌های زئولیت NaA و silicalite-1 بر روی پوسته غشای کربنی و رشد آن در شرایط کنترل شده، و تولید غشای ترکیبی (کربن-زئولیت) از روش‌های مناسب دیگری است که می‌توان برای افزایش انتخاب پذیری هیدروژن در مخلوط‌های گازی به کار برد [۱۶]. این شیوه که در آن از غشای کربنی به عنوان پایه استفاده می‌شود شامل دو مرحله کاشت زئولیت بر روی پوسته غشاء و سپس رشد آن بر روی سطح غشاء است. شکل (۷) تصاویری عرضی و سطحی از غشای ترکیبی (کربن-زئولیت) (silicalite-1) را نشان می‌دهد.

رائو و سیرکار در بین سال‌های ۱۹۹۳ تا ۱۹۹۶ مطالعات بسیاری بر روی جداسازی هیدروژن از انواع هیدروکربن‌ها انجام دادند. آنها با استفاده از تفکافت پلی وینیلیدین کلراید بر روی یک ساختار متخلخل تخت با پایه، موفق به تولید غشاهای کربنی با اندازه حفرات متوسط گردیدند که مکانیزم اصلی جداسازی در آن به جای غربال مولکولی، مکانیزم نفوذ سطحی بود [۱۲]. لذا آنان نام این نوع از غشاهای کربنی را غشاهای انتخاب پذیر جریان سطحی^۱ نامیدند [۱۲]. همان طور که قبلاً نیز اشاره گردید، انتخاب یک ماده اولیه مناسب جهت تفکافت، تاثیر مستقیم بر عملکرد غشای کربن خواهد داشت که این امر سبب کارهای بسیاری در بخش انتخاب ماده اولیه مناسب توسط محققان گردیده است.

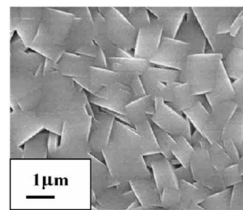
اما برخی مواقع ترکیب چند ماده پلیمری با یکدیگر یا ترکیب یک ماده پلیمری با زئولیت و یا ترکیباتی از این قبیل، توانسته است

1. SSFTM

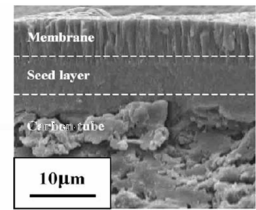
جداسازی هیدروژن از نیتروژن، دی اکسید کربن از نیتروژن و اکسیژن از نیتروژن از خود نشان می‌دهد. اما اصلی‌ترین مزیت غشاهای تولیدی از تفکافت این ماده نسبت به مواد پلی‌ایمید متداول، نتایج بسیار مطلوبی است که در جداسازی اکسیژن از نیتروژن ظاهر می‌کند. مانند تمامی غشاهای کربنی، غشاء تولید شده از تفکافت این ماده نیز وابسته به شرایط عملیاتی تفکافت مانند دما می‌باشد بگونه‌ای که مطابق مطالعات ژانگ و همکارانش با تفکافت این ماده در دمای 800°C می‌توان به بالاترین میزان انتخاب پذیری برای هیدروژن نسبت به نیتروژن (۲۷۸/۵)، دی اکسید کربن نسبت به نیتروژن (۲۳۱/۸) و اکسیژن نسبت به نیتروژن (۲۷/۵) دست یافت [۱۹].

کاهش مصرف انرژی و عدم ایجاد ترک‌های سطحی دو مورد از مهمترین مزایای غشاهای کربنی تولید شده توسط ویی و همکارانش در سال ۲۰۰۷ است. آنها در ابتدا محلولی از رزین (نولاک فنول-فرمالدهید) و مقدار کمی هگزامین را بر روی پایه‌ای لوله‌ای شکل از همان جنس قرار دادند، سپس به کمک هوا و در دمای اتاق، آن را به مدت دو روز خشک کردند. سپس پایه پوشش داده شده در معرض هوای 150°C و به مدت ۱ ساعت و با نرخ انتقال گرمای $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار داده شد و بعد از آن در دمای 800°C توسط گاز آرگون تحت عملیات تفکافت قرار گرفت. تنها یکبار استفاده از عملیات پوشش دادن و تفکافت، مهمترین نوآوری آنها در زمینه تولید غشاهای کربنی نسبت به سایر روش‌های تولیدی متداول است. این روش جدید، که به طور همزمان، غشاء به همراه پایه اش تفکافت می‌شود نهایتاً منجر به تولید یک غشای کربنی نامتقارن شامل دو بخش میکرو متخلخل به ضخامت ۳۶ میکرومتر و ماکرو متخلخل می‌گردد که دارای خواص انتخاب پذیری بالایی برای جداسازی هیدروژن از نیتروژن، هیدروژن از متان، اکسیژن از نیتروژن و دی اکسید کربن از متان است [۲۰].

افزودن مقدار اندکی نیترات مس II (حداکثر ۶ درصد وزنی) به سلولوز و سپس تفکافت آن محلول در دمایی بین $650-550^{\circ}\text{C}$ درجه سلسیوس برای تولید غشای کربن، نتایج بسیار مناسب تری را برای جداسازی هیدروژن از متان و دی اکسید کربن نسبت به غشای کربنی حاصل از تفکافت سلولوز تنها ارائه می‌کند. این موضوع، مخصوصاً در مواقعی که غلظت هیدروژن در مخلوط گازی اندک بوده



(ب)



(الف)

شکل ۷- نمایشی از عرض (الف) و سطح (ب) غشای ترکیبی کربن-ژئولیت (silicalite-1) [۱۷].

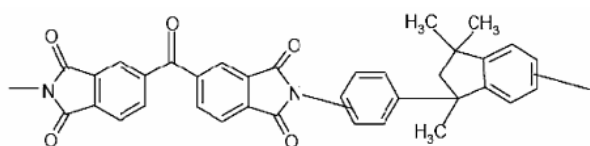
جداسازی هیدروژن از نیتروژن و هیدروژن از پروپان با ضرایب جداسازی ۲۴/۷ برای هیدروژن نسبت به نیتروژن و ۳۲/۲ برای هیدروژن نسبت به پروپان مقادیری است که می‌توان به کمک این ترکیب به آن دست یافت [۱۶]. برای کاشت دانه‌های ژئولیت، محلول سوسپانسیونی از اتانول و دانه‌های ژئولیت را بر روی سطح غشاء پهن می‌کنند و سپس اجازه می‌دهند تا اتانول آن تبخیر شود. از مهمترین ویژگی غشاهای تولیدی به کمک این روش می‌توان به خواص تراوش پذیری مناسب آنها اشاره کرد. البته می‌توان با تعویض نوع محلول، نوع دانه‌ها و همچنین شرایط عملیاتی سنتز، خواص این نوع از غشاها را بهبود بخشید [۱۶].

ترکیب نانوذرات سیلیس با غشای کربن حاصل از تفکافت الکل پلی‌فورفوریل در یک ساختار دیسکی با پایه از جنس فولاد ضد زنگ، روش تهیه غشاء کربنی جدیدی بود که راجاگوپالان و همکارانش برای جداسازی انواع گازها از آن استفاده کردند. افزایش چشم گیر شار عبوری بدون کاهش انتخاب‌پذیری، مهمترین ویژگی غشای تولید شده در این روش است. آنها که از این غشاء برای جداسازی هیدروژن از هلیوم، دی اکسید کربن، اکسیژن، مونواکسید کربن، متان و نیتروژن استفاده کرده بودند توانستند به جداسازی ۲/۰۶ برای هیدروژن نسبت به هلیوم، ۵/۰۴ نسبت به دی اکسید کربن، ۱۷/۳۴ نسبت به اکسیژن، ۳۴/۸۳ نسبت به مونواکسید کربن، ۵۸/۵۰ نسبت به متان و ۹۶/۰۳ نسبت به نیتروژن دست یابند [۱۸].

سنتز برخی مواد پلیمری جدید و استفاده از آنها در تولید غشای کربن توسط محققین در سال‌های اخیر، نتایج مطلوبی را برای جداسازی گازها به همراه داشته است. یکی از مهمترین این مواد پلی فتالازینون اتر سولفون کتون^۱ نام دارد که خواص بسیار مطلوبی در

1. PPESK

بسیاری از آنها مخصوصاً در سال‌های دهه ۹۰ تنها از یک ماده پلیمری به منظور تهیه غشاهای کربنی استفاده می‌کردند. تفکافت رزین (فنول- فرمالدهید) و همچنین پلی پیرولون برای تهیه غشای کربن به شکل لوله برای جداسازی هیدروژن از نیتروژن [۱۷]، تهیه غشای کربنی به شکل دیسک از جنس فولاد ضد زنگ از تفکافت الکل پلی فورفوریل به منظور جداسازی هیدروژن از متان و نیتروژن و همچنین تفکافت پلی ایمید برای تهیه یک غشای کربنی جهت جداسازی هیدروژن از مونواکسید و دی اکسید کربن [۱۷]، تنها بخشی از تحقیقات انجام شده در این ارتباط است.



شکل ۸- ماده پلیمری Matrimide 5218 [۲۲].

۲-۳- جداسازی نیتروژن از هوا

جداسازی نیتروژن از هوا یا به عبارتی جداسازی نیتروژن از اکسیژن را شاید بتوان از مهمترین کاربردهای غشاهای کربنی در صنعت دانست [۱]. تولید ارزان و بسیار خالص نیتروژن از هوا مهمترین مزیتی است که محققان را واداشته است تا تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه انجام دهند که برخی از مطالعات صورت گرفته در این زمینه در بخش قبل ذکر گردید و در ادامه به برخی دیگر از نتایج تحقیقات انجام شده در این زمینه اشاره خواهد شد.

هاتوری و همکارانش در سال ۱۹۹۲ با استفاده از یک غشاء کربنی که از تفکافت پلی ایمید نوع کاپتون در دمای 800°C آماده کرده بودند به بررسی جداسازی اکسیژن از نیتروژن پرداختند. آنها در بررسی خود از غشای کربنی به دو شکل تخت با پایه و بدون پایه استفاده کردند و توانستند به میزان انتخاب پذیری $4/2$ برای اکسیژن نسبت به نیتروژن دست یابند [۱].

طول عمر بالا، بهبود بسیار مطلوب خواص جذب و نفوذ مولکول‌ها، نتایجی است که هایشی و همکارانش توانستند با استفاده از غشای کربنی حاصل از تفکافت محلول

و یا خالص سازی بسیار بالای هیدروژن، مورد نیاز باشد بسیار حائز اهمیت است. انتخاب پذیری بسیار بالایی در حدود 11500 برای هیدروژن نسبت به متان و همچنین تراوشی معادل 454 Barrer برای هیدروژن، نتایجی است که گر/ینگر و هاگ توانسته اند به کمک این غشاء به آن دست یابند [۲۱].

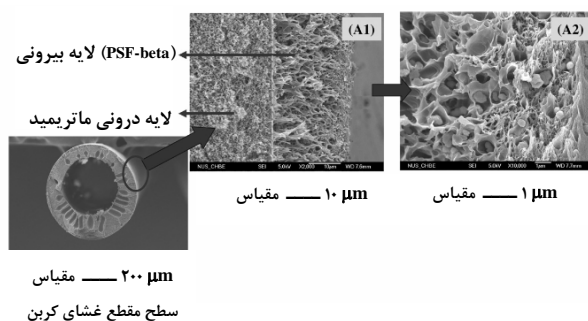
با توجه به نتایج مطلوبی که محققین در زمینه ترکیب مواد برای تهیه ماده اولیه مورد استفاده در تفکافت دست یافته اند، همچنان گسترش مطالعات و تحقیقات در این زمینه ادامه دارد که از جمله تازه ترین کارهای صورت گرفته در این زمینه، می‌توان به کار حسینی و چانگ در سال 2009 اشاره کرد آنها ترکیبات متفاوت پلی ایمید با پلی بنزایمیدازول^۱ را در درصدهای مختلفی از این مواد با هم تحت آزمون قرار داده و بیان نمودند. تفکافت مخلوطی از پلی بنزایمیدازول و ماتریمید^۲ 5218 برای تهیه غشای کربن در ساختار تخت و متراکم، بهترین گزینه بمنظور جداسازی گازهاست به گونه‌ای که این ترکیب، کاندیدای بسیار مناسبی برای جداسازی هیدروژن از دی اکسید کربن است [۲۲]. ساختار فضایی ماتریمید 5218 در شکل (۸) نشان داده شده است. آنها همچنین نشان دادند که تفکافت در دماهای بالا نهایتاً منجر به تولید غشای کربنی با خواص جداسازی مطلوب تر می‌گردد. همچنین آنها وجود یک مرحله عملیات پیش تصفیه شیمیایی قبل از عملیات تفکافت را بسیار مهم و موثر در بهبود خواص جداسازی هیدروژن از نیتروژن و دی اکسید کربن می‌دانند. بدین منظور آنها در ابتدا مخلوطی از پلی بنزایمیدازول و ماتریمید را در محلول 10% وزنی پارازایلین دی آمین در متانول به مدت 5 و 10 روز غوطه ور کردند، سپس آن را در یک مرحله نهایی توسط متانول خالص شستشو داده در آن به مدت یک شبانه روز قرار دادند تا کاملاً خشک شود. انتخاب پذیری 97 برای هیدروژن نسبت به نیتروژن و $3/88$ نسبت به دی اکسید کربن و همچنین تراوشی معادل $27/16$ Barrer برای هیدروژن در صورت استفاده از ماده ماتریمید 5218 ، نیز ارقامی است که توسط این افراد گزارش شده است [۲۲].

با وجود تمایل زیاد اغلب محققین به استفاده از مواد ترکیبی برای تهیه غشاهای کربنی، تمام کارها و مطالعات انجام شده در مورد جداسازی گازها تنها به کمک تفکافت مواد ترکیبی نبوده بلکه

1. PBI
2. Matrimide 5218

دیوید و اسماعیل در سال‌های ۲۰۰۱ و ۲۰۰۳ از ماده پلیمری پلی اکریلونیتریل برای تولید غشای کربنی جهت جداسازی اکسیژن از نیتروژن بهره جستند. آنها در تحقیقات خود عملیات تفکافت را معمولاً در محدوده دمایی ۸۰۰-۲۵۰ درجه سلسیوس و با نرخ انتقال گرمای (۹ °C/min) و به کمک استفاده از یک گاز بی اثر (معمولاً نیتروژن) انجام دادند. همچنین آنها که شکل الیاف توخالی را برای غشای کربنی خود در نظر گرفته بودند، میزان انتخاب پذیری ۳/۷۴-۱/۲۸ را برای اکسیژن نسبت به نیتروژن گزارش داده‌اند [۲۵].

برای اولین بار یک غشای کربنی دو لایه به شکل الیاف توخالی توسط ژیانگ و همکارانش تولید گردید. این غشاء دو لایه که حاصل تفکافت یک لایه درونی از جنس ماتریمید و یک لایه بیرونی از جنس (بتا-پلی سولفون زئولیت) (PSF-beta) در دمای ۸۰۰ °C است، نتایج مطلوب تری در جداسازی گازها نسبت به یک غشای کربنی تک لایه حاصل از تفکافت ماتریمید از خود نشان می‌دهد و به عنوان یک روش جدید در تولید غشاهای کربنی به شکل الیاف توخالی شناخته می‌شود. مطالعات آنها در مورد جداسازی اکسیژن از نیتروژن و دی اکسید کربن از متان به کمک این نوع غشاء دو لایه نیز موید همین موضوع است بگونه ای که آنها توانستند به انتخاب پذیری ۹/۳ برای اکسیژن نسبت به نیتروژن و ۱۵۰ برای دی اکسید کربن نسبت به متان دست یابند. شکل (۹) نمایی اجمالی از این نوع غشاء را نشان می‌دهد [۲۶].



شکل ۹- غشای کربنی دو لایه ای به شکل الیاف توخالی [۲۶].

همان طور که در بخش قبل نیز اشاره شد، ترکیبی از انواع مختلف پلی ایمیدها با پلی بنزایمیدازول، اساس ماده اولیه ای بود که حسینی و چانگ در تحقیقات خود از آنها استفاده کردند.

(اکسید آنیلین- بی فنیل تترا کربوکسیلیک دی انیدرید)^۱ به آن دست یابند. آنها محلول نام برده را بر روی پایه ای متخلخل از جنس آلومین قرار دادند سپس عملیات تفکافت را در دمای ۵۰۰-۹۰۰ °C و به کمک یک گاز بی اثر انجام دادند. آنها غشای کربنی تولید شده را برای جداسازی اکسیژن از نیتروژن، دی اکسید کربن از نیتروژن و دی اکسید کربن از متان آزمایش کردند و بیان نمودند که در حالی که انتخاب پذیری اکسیژن نسبت به نیتروژن با استفاده از این غشای کربنی ۹/۷ می‌باشد این مقدار را می‌توان تنها با انجام یک مرحله عملیات تصفیه ثانوی به روش لایه نشانی بخار شیمیایی به ۱۴ افزایش داد. همچنین غشای کربنی تولید شده توسط آنها انتخاب پذیری بسیار بهتری را در جداسازی اتان از اتیلن و پروپان از پروپیلن در مقایسه با غشاهای پلیمری نشان می‌دهد [۲۳].

پلی اتر ایمید^۲ از جمله موادی است که علاوه بر ارزان بودن، در صورت استفاده از آن در تولید غشای کربنی نتایج مشابه محلول (اکسید آنیلین- بی فنیل تترا کربوکسیلیک دی انیدرید) را از خود نشان می‌دهد. این مطلب را فیوتز و سننانو در مطالعات خود عنوان کردند و توانستند با استفاده از غشای کربنی حاصل از تفکافت پلی اتر ایمید در یک ساختار تخت با پایه، به میزان انتخاب پذیری معادل ۷/۴ برای اکسیژن نسبت به نیتروژن در دمای ۲۵ °C دست یابند [۲۴].

مشکل عدم توانایی در تولید غشای کربنی به تعداد زیاد (عدم قابلیت تکثیر) با ارائه روشی جهت تهیه غشاهای کربنی با پایه، اولین بار توسط آچاریا و فولی بررسی شد و تا حد بسیار زیادی مرتفع گردید. آنها با استفاده از روش پوشش افشانه ای توانستند محلول الکل پلی فورفوریل در استون را بروی یک پایه تخت از جنس فولاد ضد زنگ قرار دهند. هرچند که غشای تولیدی آنها دارای عملیات تولید بسیار ساده و موثر بود و همچنین در جداسازی اکسیژن از نیتروژن نتایج بسیار مطلوبی را از خود بروز می‌داد اما استفاده از این غشای کربنی، نتایج نسبتاً ضعیفی را در جداسازی هیدروژن دربردارد [۵]. آنها همچنین توانستند با استفاده از این غشاء به انتخاب پذیری معادل ۴ برای اکسیژن نسبت به نیتروژن و تراوشی معادل $10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ برای اکسیژن دست یابند.

1. BPDA/ODA
2. PEI

حسینی و چانگ در سال ۲۰۰۹ در بررسی‌های خود نشان دادند که ترکیبی از PBI و ماتریمید ۵۲۱۸، بهترین گزینه بمنظور جداسازی گازهاست. آنها با استفاده از ترکیب درصدهای مختلف این ترکیب، به بررسی جداسازی اکسیژن از نیتروژن نیز پرداختند [۲۲]. جدول (۴) میزان انتخاب پذیری و تراوش اکسیژن و نیتروژن را در ترکیب درصدهای مختلف نشان می‌دهد [۲۲].

جدول ۴- میزان انتخاب پذیری و تراوش اکسیژن و نیتروژن

در سه ترکیب درصد متفاوت [۲۲]

تراوش (Barrer)		انتخاب پذیری $\alpha(O_2 / N_2)$	ترکیب درصد وزنی ماده غشاء (PBI / ماتریمید)
نیتروژن	اکسیژن		
۰/۳۹۲	۲/۶۱۵	۶/۶۷	۷۵/۲۵
۰/۱۷۲	۰/۸۲۶	۴/۸۰	۵۰/۵۰
۰/۱۰۹	۰/۳۵۷	۳/۲۸	۲۵/۷۵

به هر تقدیر، با توجه به حجم بالای کارهای تحقیقاتی در این زمینه، تخمین زده می‌شود که ۳۰ درصد از کل نیتروژن مصرفی جهان با استفاده از فناوری غشایی تولید می‌گردد.

۳-۱-۳ جداسازی هگزا فلوراید گوگرد از گازهای خروجی

واحد تولید برق

صنایع برق یکی از بزرگترین عوامل انتشار و تولید گاز هگزا فلوراید گوگرد (بصورت ترکیبی با گازهای دیگر) می‌باشند. در سال‌های اخیر، نگرانی‌ها از اثرات گلخانه ای این گاز (SF_6) بر روی جو زمین، سبب شده است تا تحقیقات و فعالیت‌هایی در جهت بازیابی و جداسازی این گاز از هوا انجام گردد [۱]. لازم بذکر است که این گاز ۲۳۹۰۰ بار اثرات گرم کنندگی بیشتری نسبت به دی اکسید کربن دارد و همچنین ماندگاری این گاز در جو زمین حدود ۳۰۰۰ سال تخمین زده می‌شود. به علت اختلاف زیاد اندازه مولکول هگزا فلوراید گوگرد با مولکول‌های هوا، غشاهای کربنی با مکانیسم غربال مولکولی گزینه مناسبی برای جداسازی در این مورد می‌باشند [۱]. هر چند که تحقیقات در زمینه این نوع جداسازی توسط محققین،

نسبت به سایر جداسازی‌های گازی به کمک غشاهای کربنی، کمتر مورد توجه قرار گرفته است اما می‌توان به چند مورد زیر اشاره کرد: هسی در سال ۱۹۹۰ مروری جامع بر جداسازی انواع مختلفی از گازها توسط غشاهای معدنی از جمله غشاهای کربنی ارائه کرد. وی که در گزارشهای خود به بررسی جداسازی هگزا فلوراید از هوا نیز پرداخته بود میزان ضریب جداسازی ایده آل نیتروژن نسبت به هگزا فلوراید را ۴، میزان ضریب جداسازی ایده آل هلیوم نسبت به هگزا فلوراید را در محدوده ۲۰ تا ۴۰ و میزان ضریب جداسازی ایده آل اکسیژن نسبت به هگزا فلوراید را بیش از ۱۷۰ گزارش کرده است [۱]. هاگ در سال ۲۰۰۰ به بررسی جداسازی اکسیژن از هگزا فلوراید در دو نوع غشای کربنی تولیدی از تفکافت سلولوز و تفکافت یک نوع پلی ایمید خاص در محدوده‌های مختلف دمایی پرداخت. تفکافت غشای کربنی اول در دمای $700^{\circ}C$ و با استفاده از یک گاز بی اثر انجام شد؛ در حالی که تفکافت غشای کربنی دوم در شرایط خلأ و در دمای $550^{\circ}C$ انجام شده بود. وی که تحقیقات خود را علاوه بر جداسازی اکسیژن از هگزا فلوراید بر روی طیف وسیع دیگری از گازها نیز انجام داده بود، عنوان کرد که برای جلوگیری از پدیده انسداد حفرات در طی عملیات جداسازی گازها، باید عملیات‌های جداسازی ترجیحاً در دماهایی بیش از $200^{\circ}C$ انجام شوند [۲۷]. همان طور که در بخش‌های قبل نیز اشاره شد، لی و هاگ در سال ۲۰۰۵ انواع غشاهای کربنی حاصل از مواد ترکیبی سلولوز و اکسیدها و نیترات‌های فلزی را تولید کردند و تحقیقات خود را در زمینه جداسازی گازها بر روی این گونه از غشاهای کربنی متمرکز نمودند. آنها در حالی که میزان تراوش هگزا فلوراید گوگرد در حالت استفاده از غشای کربنی حاصل از تفکافت سلولوز خالص را برابر 0.63 Barrer گزارش کردند، توانستند این مقدار را در صورت استفاده از غشای کربنی حاصل از تفکافت ترکیبی از (سلولوز-اکسید کلسیم)، تا میزان $4/8$ افزایش دهند [۱۵].

بررسی تاثیر عملیات آبکافت ماده اولیه، پیش از ورود به مرحله تفکافت موضوع تازه‌ای است که در تحقیقات برخی از محققین در سال‌های اخیر به چشم می‌خورد. به عنوان مثال لی و هاگ با انجام آزمایشهایی در این زمینه نشان دادند که در صورت افزایش مدت عملیات آبکافت، علاوه بر بهبود مشکل کاهش وزن در طی عملیات

۲-۳ دیگر کاربردها

علاوه بر کاربردها و تحقیقات وسیعی که در زمینه استفاده از غشاهای کربنی در جداسازی گازها انجام شده است (جدول (۵))، تحقیقات و مطالعاتی، هر چند اندک، در زمینه استفاده از غشاهای کربنی در جداسازی مایعات نیز انجام شده است که از مهمترین آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

در سال ۲۰۰۸ ساچدوا و کومار به بررسی جداسازی رنگدانه‌ها از پساب‌های خروجی از صنایعی نظیر نساجی، کاغذسازی، پلاستیک و... پرداختند. آنها در تحقیقات خود نشان دادند که می‌توان با استفاده از یک غشای کربنی حاصل از تفکافت ماده اولیه ترکیبی رزین فنول فرمالدهید^۳ و محلول پلی اتیلن گلیکول^۴ در اتانول، مشکل عمده غشاهای کنونی را که همان کاهش سرعت جریان بر اثر مسدود شدن حفرات است، تا حد بسیار زیادی بهبود بخشید [۲۹]. آنها محلول فوق را ابتدا بر روی پایه ای سرامیکی به صورت فیلمی نازک پخش نمودند سپس عملیات تفکافت را در دمای ۵۰۰°C و با استفاده از گاز بی اثر نیتروژن برای تولید غشای کربنی مورد نظر انجام دادند [۲۹].

جداسازی پروتئین یکی دیگر از کاربردهای جدید غشاهای کربنی است که شاه و همکارانش به آن اشاره نموده اند. آنها از یک غشای کربنی حاصل از تفکافت ماده اولیه ترکیبی الکل پلی‌فورفوریل و پلی اتیلن گلیکول به بررسی جداسازی پروتئین‌ها پرداختند [۳۰]. آنها برای بهبود خواص جداسازی، به یک روش جدید، اقدام به ایجاد اصلاحاتی در پایه غشاء نمودند؛ بدین ترتیب آنها در ابتدا حفرات ماکرو متخلخل پایه را که از جنس فولاد ضد زنگ بود را با نانو ذرات سیلیس پوشش دادند و سپس پایه پوشش داده شده توسط گاز آرگون را در دمای بین ۲۰۰°C تا ۶۰۰°C تحت عملیات تفکافت قرار دادند [۳۰]. افزایش قابل توجه جریان (شار) عبوری بعد از این عملیات اصلاحی، مهمترین نتیجه ای است که می‌توان به آن اشاره کرد. البته مزایای دیگری از قبیل افزایش مقاومت شیمیایی در برابر محلول ۳ نرمال سدیم هیدروکسید بدون کاهش شدت جریان عبوری، افزایش قابلیت تحمل دمای بالا و امکان استفاده از بخار در فرایند استرلیزه کردن سیستم نیز به کمک این روش قابل دستیابی است [۳۰].

تفکافت، می‌توان به نتایج مطلوب‌تری در جداسازی دی اکسید کربن از متان نیز دست یافت. لازم بذکر است که ماده اولیه مورد استفاده آنها ترکیبی از سلولوز و تری فلئوئورو استیک اسید^۱ بود [۲۸]. ارائه یک روش ساده، کم هزینه و سریع برای بازیابی غشاهای رسانا و نیم‌رسانا از دیگر مطالعات انجام شده در کنار بررسی جداسازی انواع گازها مانند دی اکسید کربن از متان، هیدروژن از متان و اکسیژن از نیتروژن، در تحقیقات لی و هاگ بود. میزان تراوش معادل Barrer ۰/۶۳ و ۲۱۰۰۰ برای هگزافلوراید گوگرد توسط غشاهای کربنی سلولوزی که به ترتیب ۶ و ۱۴ روز در معرض تری فلئوئورو استیک اسید قرار گرفته بودند از جمله نتایجی است که آنها در گزارشهای خود به آن اشاره داشته اند. [۲۸].

۴-۱-۳ جداسازی هیدروکربن‌های گازی

جداسازی ترکیبات گازی هیدروکربنی با دمای جوش نزدیک مانند اتان (۱۸۴/۵K)، اتیلن (۱۶۹/۴K)، پروپان (۲۳۱/۱K)، پروپیلن (۲۲۵/۴K) و پارافین‌های ایزو و نرمال مثل مخلوط نرمال بوتان (۲۷۲/۷K)، ایزو بوتان (۲۶۱/۳K) در صنعت به طور معمول توسط عملیات تقطیر در دمای پایین^۲ انجام می‌شود [۱]. این عملیات نه تنها هزینه اولیه بالایی دارد بلکه دارای هزینه عملیاتی فراوان (به علت مصرف زیاد انرژی) نیز می‌باشد. بنابراین تحقیقات فراوانی برای بهره برداری از فن‌آوری‌هایی که هزینه کمتری داشته باشند در حال انجام است. از مهمترین این فن‌آوری‌ها فرایندهای غشایی، هم به علت هزینه اولیه پایین و هم مصرف انرژی اندک و همچنین به علت اختیارات زیادی که در زمینه موادی که بایستی جدا شوند به کاربر می‌دهند، بسیار مورد توجه می‌باشند. غشاهای کربنی که از مواد اولیه از قبیل پلی ایمید، سلولوز استات، پلی وینیل الکل و غیره به دست می‌آیند، خواص جداسازی خوبی در زمینه جداسازی هیدروکربنهای گازی ارائه می‌کنند [۱].

علاوه بر موارد فوق، شیرین سازی گاز طبیعی به خصوص جداسازی دی اکسید کربن از متان توسط غشاهای کربنی بسیار مورد توجه محققین بوده است به طوری که حجم بسیار بالایی از تحقیقات انجام شده در مورد جداسازی گازها مربوط به این نوع جداسازی است که به برخی از آنها در بخش‌های قبل نیز اشاره شد. جدول (۵) به طور کامل برخی دیگر از مطالعات صورت گرفته در ارتباط با جداسازی گازها توسط غشاهای کربنی را نشان می‌دهد.

3. PF
4. PEG

1. TFA
2. Cryogenic Distillation

پلیمری پلی اتر کتون^۱ قرار دادند و مشاهده کردند که متناسب با افزایش اندازه مولکولهای الکل، انتخاب پذیری آب نسبت به الکل نیز افزایش می‌یابد.

ماب و همکارانش در مطالعاتی به بررسی جداسازی آب از انواع الکل‌ها با استفاده از غشای ترکیبی (کربن- پلیمر) پرداختند [۳۱]. آنها یک لایه نازک غشای کربنی با ضخامت تقریبی ۴۰۰ nm را که از تفکافت ماده اولیه ماتریمید "۵۲۱۸" تولید شده بود بر روی ماده

جدول ۵- غشاهای کربنی مورد استفاده در جداسازی گازها [۱]

ماده اولیه	شکل غشاء کربنی	مورد جداسازی	محقق و سال تحقیق
سلولوز	الیاف توخالی و تخت (فیلم) با پایه	(H ₂ /CH ₄)	سوفر و همکاران-۱۹۸۹
انواع پلیمرها	-	(He/O ₂)، (He/CO ₂)، (He/N ₂)، (He/SF ₆) (H ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)، (O ₂ /SF ₆)، (N ₂ /SF ₆)	هسی - ۱۹۹۰
پلی ایمید	الیاف توخالی	(H ₂ /CH ₄)	یوشیناگا و همکاران-۱۹۹۱
پلی ایمید نوع کاپتون	تخت با پایه و بدون پایه	(CO ₂ /N ₂)، (N ₂ /O ₂)	هاتوری و همکاران-۱۹۹۲
پلی وینیلیدین کلراید	تخت با پایه	هیدروکربن (H ₂ /Hydrocarbon)	راتو و سیرکار ۱۹۹۳-۱۹۹۶
BPD/ODA	لوله ای با پایه	(CO ₂ /CH ₄)، CO ₂ /N ₂ ، O ₂ /N ₂	هایاشی و همکارانش ۱۹۹۵-۱۹۹۷
پلی ایمید	الیاف توخالی	(O ₂ /N ₂)، (H ₂ /N ₂)	گیسلر و کاروس-۱۹۹۶
فنول فرمالدهید	تخت	(H ₂ /N ₂)	وانگ و همکاران-۱۹۹۶
BPD-pp'ODA	فیلم با پایه	(CO ₂ /N ₂) اتیلن/اتان (پروپیلین/پروپان)	هایاشی و همکاران-۱۹۹۶
رزین (فنول-فرمالدهید)	لوله ای	(O ₂ /N ₂)، (H ₂ /N ₂)	کیتا و همکاران-۱۹۹۷
(BPDA-ODA/DAT)	فیلم با پایه	(CO ₂ /CH ₄)	یاماموتو
پلی ایمید نوع کاپتون	لوله مویینه	(H ₂ /N ₂)	پیترسن و همکاران-۱۹۹۷
پلی ایمید نوع کاپتون	فیلم	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (H ₂ /N ₂)	سودا و هارایا - ۱۹۹۷
پلی ایمید	الیاف توخالی	(H ₂ /CH ₄)	کیو سوکی و همکاران-۱۹۹۷
پلی پیرولون	فیلم	(CO ₂ /CH ₄)، (H ₂ /N ₂)، (H ₂ /CH ₄) (O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)	کیتا و همکاران-۱۹۹۷
پلی اتر ایمید	فیلم با پایه	(CO ₂ /CH ₄)، (CO ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)	فیوتز و سنتانو-۱۹۹۸
رزین کوپنا (COPNA)	-	(CO ₂ /N ₂)	کوزاکابه و همکاران-۱۹۹۸
(BPDA-pPDA)	فیلم با پایه	(CO ₂ /CH ₄)، (O ₂ /N ₂)	فیوتز و سنتانو-۱۹۹۸
ذغال قیر مانند	تخت	(H ₂ /N ₂)، (H ₂ /O ₂)	لیانگ و همکاران -۱۹۹۹
الکل پلی فورفوریل	دیسکی	(H ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)، (H ₂ /CH ₄) (N ₂ O/N ₂)، (H ₂ /CO ₂)	فولی و همکارانش ۱۹۹۹-۲۰۰۱
(BPDA-pPDA)	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	فیوتز و سنتانو-۱۹۹۹
پلی ایمید نوع کاپتون	-	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)	لاپکین-۱۹۹۹
کاپتون و ماتریمید	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	فیوتز و همکاران-۱۹۹۹
پلی اتر ایمید	فیلم با پایه	(H ₂ /CH ₄)، (CO ₂ /CH ₄)	صدیق و همکاران-۱۹۹۹
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)، (CO ₂ /N ₂)	سنتانو و فیوتز - ۱۹۹۹

ماده اولیه	شکل غشاء کربنی	مورد جداسازی	محقق و سال تحقیق
پلی آمیک اسید	الیاف توخالی	(CO ₂ /CH ₄)	اوگاوا و ناکانو-۱۹۹۹
پلی ایمید	الیاف توخالی	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)	اوکاماتو و همکاران-۱۹۹۹
پلی ایمید	-	(H ₂ /N ₂)	تانیهارا و همکاران-۱۹۹۹
پلی ایمید	فیلم با پایه	O ₂ /N ₂	قوسال و کاروس-۲۰۰۰
سلولوز پلی ایمید	-	(H ₂ /HCl)، (O ₂ /Cl ₂)، (O ₂ /N ₂)، (O ₂ /SF ₆) (HCl/N ₂)، (H ₂ /N ₂)، (Cl ₂ /N ₂)	هاگ-۲۰۰۰
PDMS	-	(Cl ₂ /H ₂)، (Cl ₂ /N ₂)، (Cl ₂ /O ₂)، (O ₂ /N ₂)	هاگ-۲۰۰۰
الکل پلی فورفوریل	فیلم با پایه	(H ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄) (H ₂ /CO ₂)، (CO ₂ /N ₂)	وانگ و همکاران-۲۰۰۰
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	فیوتز-۲۰۰۰
پلی آمیک اسید	الیاف توخالی	(CO ₂ /CH ₄)	اوگاوا و ناکانو-۲۰۰۰
PVD-CPVC	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	سنتانو و فیوتز-۲۰۰۰
PDMS	فیلم با پایه	(H ₂ /N ₂)	لی و تیسای-۲۰۰۱
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	سنتانو و فیوتز-۲۰۰۱
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	فیوتز-۲۰۰۱
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (CO ₂ /CH ₄)	منندز و فیوتز-۲۰۰۱
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(CO ₂ /CH ₄)، (H ₂ /CH ₄) (O ₂ /N ₂)	ژو و همکاران-۲۰۰۱
فنول فرمالدهید	فیلم با پایه	(CO ₂ /CH ₄)، (H ₂ /N ₂)، (H ₂ /CH ₄) (O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)	وی و همکاران-۲۰۰۲
رزین فنولیک	فیلم با پایه	(CO ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)	فیوتز و منندز-۲۰۰۲
(6-FDA/BPDA-DAM)	الیاف توخالی	(CO ₂ /CH ₄)	ویو و همکاران-۲۰۰۲
فیلم	الیاف توخالی	(CO ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)، (H ₂ /CO ₂)، (H ₂ /N ₂)	بارسما و همکاران-۲۰۰۲
پلی ایمید	فیلم	(H ₂ /CO ₂)، (H ₂ /CO)	هاتوری و همکارانش-۲۰۰۴
پلی ایمید	فیلم	(CO ₂ /CH ₄)	تین و همکاران-۲۰۰۴
رزین فنولیک و رزین اپوکسی	آرایش شش گوشه ای	(CO ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)، (H ₂ /CO ₂)، (H ₂ /N ₂)	لاگورس و همکارانش-۲۰۰۵
سلولوز به همراه اکسیدها و نیترات‌های فلزی	فیلم	(H ₂ /CH ₄)، (O ₂ /N ₂)، (H ₂ /CO ₂) (CO ₂ /CH ₄)	لی و هاگ-۲۰۰۵
پلی ایمید ماترامید و زئولیت KY	-	(CO ₂ /CH ₄)	تین و همکاران-۲۰۰۵
(BTDA-ODA)	فیلم با پایه	(O ₂ /N ₂)، (CO ₂ /N ₂)، (He/N ₂)	کیم و همکاران-۲۰۰۵
PPESK	فیلم	(CO ₂ /N ₂)، (O ₂ /N ₂)، (H ₂ /N ₂)	ژانگ و همکاران-۲۰۰۶

ماده اولیه	شکل غشاء کربنی	مورد جداسازی	محقق و سال تحقیق
ماده کربنی به همراه ژئولیت NaA و silicalite-1	لوله ای	(H_2/N_2) ، (H_2/C_3H_8)	ژانگ و همکاران - ۲۰۰۶
PFA و نانو ذرات سیلیس	دیسکی با پایه	(H_2/CO) ، (H_2/O_2) ، (H_2/CO_2) ، (H_2/He) (CO_2/CH_4) ، (O_2/N_2) ، (H_2/N_2) ، (H_2/CH_4) (H_2/N_2) ، (H_2/CH_4) ، (CO/CH_4)	راجاگوبالان و همکارانش ۲۰۰۶
ماتریمید و بتا-پلی سولفون ژئولیت	الیاف توخالی	(CO_2/CH_4) ، (O_2/N_2)	ژیانگ و همکارانش - ۲۰۰۶
سلولوز و TFA	لوله ای	(H_2/CH_4) ، (O_2/N_2) ، (CO_2/CH_4)	لی و هاگ - ۲۰۰۶
پلی فنیلین اکسید	لوله ای	(CO_2/CH_4) ، (He/CH_4)	لی و همکاران - ۲۰۰۶
پلی ایمید نوع کاپتون	لوله ای	(CO_2/CH_4) ، (CO_2/N_2) ، (O_2/N_2) ، (He/N_2)	لیوا و سیو - ۲۰۰۶
رزین (نولاک فنول-فرمالدهید) به همراه هگزامین	لوله ای	(CO_2/CH_4) ، (O_2/N_2) ، (H_2/N_2) ، (H_2/CH_4)	وی و همکاران - ۲۰۰۷
رزین (فنول-فرمالدهید) و پلی اتیلن گلاکول	لوله ای	(CO_2/CH_4) ، (H_2/CH_4) ، (O_2/N_2) ، (H_2/N_2)	ژانگ و همکارانش - ۲۰۰۷
سلولوز و نیترات مس II	فیلم	(H_2/CO_2) ، (H_2/CH_4)	گراینگر و هاگ - ۲۰۰۷
پلیمریک اسید و فنول رزین به همراه ژئولیت (silicalite-1)	لوله ای	(O_2/N_2)	کنگ و همکارانش - ۲۰۰۷
PFA و نانو ذرات سیلیس	دیسکی با پایه	(O_2/N_2)	مریت و همکاران - ۲۰۰۷
پلی فنیلین اکسید (PPO) به همراه TMS	الیاف توخالی	(CO_2/CH_4) ، (O_2/N_2)	یوشیمون و همکاران - ۲۰۰۷
PFA	لوله ای	(CO_2/CH_4) ، (CO_2/N_2)	اندرسون و همکاران - ۲۰۰۸
پلی ایمید و پلی بنزایمیدازول	تخت و متراکم	(O_2/N_2) ، (H_2/CO_2) ، (H_2/N_2) (CO_2/CH_4) ، (N_2/CH_4)	حسینی و چانگ - ۲۰۰۹

در محیط خلأ، غشای کربن را تولید کردند، سپس طی دو مرحله تزریق نیترات (Nox) در دمای 250°C و تزریق هیدرات هیدرازین در دمای 60°C به سطح غشاء کربن، باعث باردار شدن غشاء گردیدند [۳۲]. آنها همچنین افزایش ۲ برابری شار آب عبوری از غشاء بعد از انجام عملیات اصلاحی بر روی آن را یکی از مهمترین نتایج کار خود عنوان کرده‌اند.

یانگ و تیسای در سال ۲۰۰۸ با استفاده از یک غشای کربن حاصل از تفکافت پلی وینیلیدن کلراید^۱ که بروی یک پایه لوله ای از جنس

لذا آنها میزان انتخاب پذیری آب نسبت به متانول را کمتر از اتانول، اتانول را کمتر از نرمال پروپانول و نرمال پروپانول را نیز کمتر از ایزو پروپانول گزارش کردند. همچنین آنها در گزارشهای خود میزان 34000 را برای انتخاب پذیری آب نسبت به نرمال پروپانول ذکر کرده‌اند [۳۱].

در راستای تحقیقات انجام شده بر روی غشاهای باردار، این بار پوگاژنتی و همکارانش مطالعاتی را در زمینه جداسازی کروم از محلول حاوی آن به کمک یک غشای کربنی باردار انجام دادند [۳۲]. آنها ابتدا از تفکافت ماده رزین فنول فرمالدهید در دمای 500°C و

1. PVDC

به کمک غشاهای کربنی را می‌توان در جدول (۵) مشاهده کرد. علاوه بر این، کاربرد رضایت بخش این نوع غشاها در راکتورهای غشایی یکی دیگر از عواملی است که سبب گرایش تحقیقات به این سمت گردیده است [۳]. علیرغم تمام ویژگی‌های مثبت غشای کربنی نسبت به پلیمری، هنوز به علت وجود برخی از مشکلات نظیر شکننده بودن (ظریف بودن)، کنترل سخت و دشوار فرایند تولید و هزینه بالای ساخت، نتوانسته است جایگاه مناسبی در صنعت، در مقایسه با غشاهای پلیمری، پیدا کند. اما از طرفی با توجه به اینکه خصوصیات جداسازی این نوع از غشاها به طرز شدیدی وابسته به نوع ماده اولیه پلیمری، شرایط حاکم در عملیات تفکافت و همچنین نوع فرایند تصفیه اولیه و تصفیه نهایی بکار گرفته شده می‌باشد، می‌توان با بهینه سازی عملیاتی هر یک از مراحل ۵ گانه فرایند تولید غشای کربنی، از انتخاب ماده اولیه تا تصفیه نهایی، علاوه بر مرتفع نمودن مشکلات مذکور، نقش قابل توجهی در کاهش قیمت تمام شده غشای کربنی ایفا کرد.

لذا انتظار می‌رود بخشی از کارهای تحقیقاتی آینده نیز مانند آنچه که در گذشته اما به میزان کمتر مورد توجه بوده است، به سمت پیدا کردن ماده اولیه مناسب، یافتن مناسب ترین دمای تفکافت و انتخاب بهترین عملیات تصفیه نهایی و اولیه اختصاص داده شود. با وجود اینکه برخی از تحقیقات در ارتباط با کاربرد غشاهای کربنی به جداسازی‌هایی نظیر جداسازی (الکان/الکن)، هیدروکربن‌های نرمال از شاخه دار، هوا از هیدروکربن و هیدروژن از هیدروکربن اختصاص یافته است، اما هنوز به علت بازدهی پایین و یا دشوار بودن عملیات، نمی‌توان غشای کربنی را در این نوع از جداسازی‌ها مناسب دانست [۱]؛ که این امر خود باعث جهت‌گیری تحقیقات آتی به این بخش نیز می‌شود. همچنین مطالعات انجام شده در مورد مسمومیت غشای کربنی توسط آب و یا بخار آب، کمتر مورد توجه بوده است به طوری که شاید بتوان از مهمترین کارهای صورت گرفته در این بخش تنها به تحقیقات جونز و کورس در سال ۱۹۹۵ اشاره کرد [۳۴]. از طرفی به علت اهمیت موضوع از جنبه صنعتی و به دلیل اینکه اکثر فرایندهای صنعتی با آب سر و کار دارند ضرورت گسترش بیشتر تحقیقات در این بخش را نیز اجباری می‌سازد. به طور معمول، با افزایش میزان جذب آب، میزان انتخاب پذیری غشای کربنی نیز کاهش می‌یابد [۳۵]، و حتی برخی مواقع، رطوبت موجود

آلومین قرار گرفته بود، به بررسی حذف و جداسازی انواع ناخالصی‌ها از فاضلاب پرداختند [۳۳]. آنها بعد از تفکافت محلول فوق به کمک گاز نیتروژن در دمای 90°C از یک مرحله عملیات تصفیه نهایی نیز استفاده کردند. عملیات تصفیه نهایی بکار گرفته شده توسط آنها، روش لایه نشانی بخار بود که از آن برای رشد الیاف کربنی درون غشاء کربن بهره گرفتند. دستیابی به بازدهی معادل ۷۲٪ برای جداسازی ذرات جامد، ۸۱٪ برای مواد آلی و ۹۲٪ برای ذرات مس از فاضلاب و امکان استفاده مجدد از آب تصفیه شده در بسیاری از کاربردها، مهمترین مزیتی است که با استفاده از این غشاء کربن ترکیبی می‌توان بدست آورد [۳۳].

۴- چشم انداز و نتیجه گیری

هر چند که شاید بتوان از دلایل اصلی رشد روز افزون استفاده از غشاهای کربنی در جداسازی گازها را انتخاب پذیری بالا، مقاومت بالایی شیمیایی و حرارتی، تحمل فشارهای بالا و خواص ضد انسداد مناسب دانست. اما برخی از مزایای غشاهای کربنی نسبت به غشاهای پلیمری (متداول) [۱] مانند:

- تراوش پذیری و انتخاب پذیری بسیار بالا
- استحکام مکانیکی بیشتر و توانایی تحمل اختلاف فشار بالاتر در ضخامت یکسان
- عدم مشکل تورم و فشردگی در مواجهه با فشارهای بالای خوراک
- مستقل بودن خواص عبوردهی از زمان (طول عمر بالا)
- پایین بودن انرژی فعالیت مورد نیاز برای نفوذ در غشاء
- پایداری بالا در حضور بخارات مواد آلی، حلال‌ها و اسیدهای غیر اکسید کننده
- پایداری حرارتی بالا و در نتیجه مناسب برای کارکرد در شرایط دمایی بالا ($500-900^{\circ}\text{C}$)
- توانایی تولید غشاهایی با خواص متفاوت از یک ماده اولیه یکسان
- توانایی در تنظیم اندازه و توزیع حفرات به کمک روش‌های ساده تصفیه ترموشیمیایی
- سبب گسترش بسیار زیاد تحقیقات در این زمینه، در سال‌های اخیر گردیده که خلاصه ای از کارهای صورت گرفته در جداسازی گازها

- for separation of gas mixtures by selective surface flow", *J. Membr. Sci.*, 85, (1993).
- [13] C.W. Jones, W.J. Koros, "Carbon molecular sieve gas separation membranes. Part I. Preparation and characterization based on polyimide precursors", *Carbon*, 1419, (1994).
- [14] Lagorsse. S., Leite. A., Magalhães. F.D., Bischofberger. N., Rathenow. J., Mendes. A., " Novel carbon molecular sieve honeycomb membrane module: configuration and membrane characterization", *Carbon*, 809–819, (2005).
- [15] Lie. J.A., Hagg. M.B., "Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose", *Carbon*, 2600–2607, (2005).
- [16] Zhang. X., Liu. H., Wang. T., Wang. A., Yeung. L. K., "Modification of carbon membranes and preparation of carbon–zeolite composite membranes with zeolite growth", *Carbon*, 501–507, (2006).
- [17] H. Kita, H. Maeda, K. Tanaka, K. Okamoto, "Carbon molecular sieve membrane prepared from phenolic resin", *Chemistry Letters*, 179–180, (1997)
- [18] Rajagopalan. R., Merritt. A., Tseytlin. A., Foley. H.C., "Modification of macroporous stainless steel supports with silica nanoparticles for size selective carbon membranes with improved flux" *Carbon*, 2051–2058, (2006).
- [19] Zhang. B., Wang. T., Zhang. S., Qiu. J., Jian. X., "Preparation and characterization of carbon membranes made from poly(phthalazinone ether sulfone ketone)". *Carbon*, 2764–2769, (2006).
- [20] Wei. W., Qin. G., Huc. H., You. L., Chen. G. "Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol–formaldehyde resin". *Journal of Membrane Science*, 80–85, (2007).
- [21] Grainger. D., Hagg. M.B., "Evaluation of cellulose-derived carbon molecular sieve membranes for hydrogen separation from light hydrocarbons". *Journal of Membrane Science*, 307–317, (2007).
- [22] Hosseini. S.S., Chung. T.S., " Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification " *Journal of Membrane Science*, (2009).
- [23] Hayashi. J., Mizuta. H., Yamamoto. M., Kusakabe. K., Morooka. S., "Separation of ethane/ethylene and propane/propylene system with a carbonized BPDA-pp'ODA polyimide". *Ind Eng Chem Res*, 4176–81, (1996).
- [24] Fuertes. AB., Centeno. TA., "Carbon molecular sieve membranes from polyetherimide". *Microporous Mesoporous Mater*, 23–6, (1998).
- [25] David. L., Ismail. A.F., "Influence of the thermostabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation" *J Membr Sci*, 285–91, (2003).
- در هوا می‌تواند نتایج کاملاً برعکسی از غشای کربنی را بروز دهد [۳]. نتیجه اینکه برای استفاده از غشاهای کربن در جداسازی گازها باید علاوه بر در نظر داشتن محدودیتها، مزایا و شرایط عملیاتی حاکم بر سیستم بر برخی از نکات خاص مانند نامناسب بودن غشاهای کربنی در جداسازی مخلوطهای (گاز- بخار)، نامناسب بودن غشاهای کربنی در جداسازی مخلوطهای (هوا- هیدروکربن) و (هیدروژن - هیدروکربن) و همچنین مشکل بودن جداسازی (ایزو بوتان- نرمال بوتان) به کمک غشای کربن [۱]، نیز توجه کرد؛ تا بتوان به بالاترین بازدهی در جداسازی دست یافت.

مراجع

- [1] Ismail. A.F., David. L.I.B, "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation ", *J Membr Sci*, 1-18, (2001).
- [2] Baker. R.W., "Membrane technology and applications". 2nd Edition, Wiley Ltd. (2004).
- [3] Saufi. S.M., Ismail. A.F., "Fabrication of carbon membranes for gas separation-a review", *Carbon*, 241-259, (2004).
- [4] Robeson. L.M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *J Membr. Sci*, 165-185, (1991).
- [5] Acharya, M., and Foley, H. C. "Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation", *J. Membr. Sci*, 161–5, (1999).
- [6] Steel. K.M., "Carbon membrane for challenging gas separations", University of Texas, Phd Thesis, (1999).
- [7] Kusuki .Y., Shimazaki .H., Tanihara N., Nakanishi S., Yoshinaga T., "Gas perrmeation properties and characterization of asymmetric carbon membranes prepared by pyrolyzing asymmetric polyimide hollow fiber membrane", *J Membr Sci*, 245-53, (1997).
- [8] Vu. D.Q., Koros. W.J., Miller. S.J., "High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes", *Ind Eng Chem Res*, 367–380, (2002).
- [9] Shiflett .M.B., Foley .H.C., "Ultrasonic deposition of high-selectivity nanoporous carbon membranes", *Science*, 1902-1905, (1999).
- [10] Lu. G.Q., Diniz da Costa. J.C., Dukec. M., Giessler. S., Socolowe. R., Williams. R.H., Kreutze. T., "Inorganic membranes for hydrogen production and purification:A critical review and perspective", *Journal of Colloid and Interface Science*, 589-603, (2007).
- [۱۱] چالز مورتیمر. "شیمی عمومی". ترجمه عیسی یآوری. ویرایش ششم. نشر علوم دانشگاهی تهران، (۱۳۷۹).
- [12] Rao. M.B., Sircar. S., "Nanoporous carbon membranes

- [26] Jiang. L.Y., Chung. T.S., Rajagopalan. R., "Dual-layer hollow carbon fiber membranes for gas separation consisting of carbon and mixed matrix layers" *Carbon*, 166–172, (2007).
- [27] Hagg. M.B., " Membrane purification of Cl₂ gas II. Permeabilities as function of temperature for Cl₂, O₂, N₂, H₂ and HCl in perfluorinated, glass and carbon molecular sieve membranes" *Journal of Membrane Science*, 109–128, (2000).
- [28] Lie. J.A., Hagg. M.B., "Carbon membranes from cellulose: Synthesis, performance and regeneration", *Journal of Membrane Science*, 79–86, (2006).
- [29] Sachdeva. S., Kumar. A., "Preparation of Nanoporous Composite Carbon Membrane for Separation of Rhodamine B Dye". *journal of membrane science*, (2008).
- [30] Shah. T.N., Foley. H.C., Zydney. A.L., "Development and characterization of nanoporous carbon membranes for protein ultrafiltration". *Journal of Membrane Science*, 40–49, (2007).
- [31] Maab. H., Shishatskiy. S., Pereira Nunes. S., "Preparation and characterization of bilayer carbon/polymer membranes" *Journal of Membrane Science*, 27–35, (2009).
- [32] Pugazhenthii. G., Sachan. S., Kishore. N., Kumar. A., "Separation of chromium (VI) using modified ultrafiltration charged carbon membrane and its mathematical modeling". *Journal of Membrane Science*, 229–239, (2005).
- [33] Yang. G.C.C., Tsai. C.M., "Preparation of carbon fibers/carbon/alumina tubular composite membranes and their applications in treating Cu-CMP wastewater by a novel electrochemical process" *Journal of Membrane Science*, 232–239, (2008).
- [34] Jones. C.W., Koros. W.J., "Carbon composite membranes:a solution to adverse humidity effects". *Ind Eng Chem Res*, 164–7, (1995).
- [35] Jones. C.W., Koros. W.J., "Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds". *Ind Eng Chem Res*, 158–63, (1995).