

# تأثیر نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با عامل متیل و فلئور بر عملکرد تماس دهنده‌های غشایی پلی‌پروپیلنی

پریا امیرعابدی<sup>۱</sup>، علی اکبری<sup>۲\*</sup>، رضا یگانی<sup>۳</sup>، صبا روشیان<sup>۴</sup>

۱- دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: ali\_akbari@sut.ac.ir

## چکیده

استفاده از تماس دهنده‌های غشایی برای پالایش گازهای اسیدی یکی از پیشرفت‌های مهم در فرایندهای مهندسی و حفاظت از محیط زیست است. با وجود برتری‌های متعدد تماس دهنده‌های غشایی، ترشوندگی غشاها مهم‌ترین مشکل در گسترش این فناوری به‌شمار می‌رود. در راستای کاهش مشکل ترشوندگی، در این پژوهش، غشاهای الیاف توخالی پلی‌پروپیلنی فوق‌آبگریز تهیه و ساختار و عملکرد غشاها، به‌وسیله آزمون‌های مختلف ارزیابی شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس، نشان داد که برای غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل و فلئور اندازه زاویه تماس به‌ترتیب تا  $163^\circ$  و  $155^\circ$  افزایش یافت. همچنین نتایج به دست آمده از نمودار ویلسون نشان داد که مقاومت انتقال جرم غشاهای خالص، پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل و فلئور به‌ترتیب برابر با  $30/78\%$ ،  $18/79\%$  و  $22/45\%$  است. بدین ترتیب غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل از پتانسیل بالایی برای کاربرد در تماس دهنده‌های غشایی برخوردار هستند.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۱/۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۳/۰۶

شماره صفحات: ۸۹ تا ۱۰۰

**کلیدواژه‌ها:** پلی‌پروپیلن،

پوشش‌دهی، فوق‌آبگریز،

تماس دهنده‌های غشایی، نمودار

## ۱. مقدمه

فقر انرژی و دسترسی مشکل به آن، از موضوع‌های چالش برانگیز مورد بحث کشورهای جهان بوده‌است. در این میان ویژگی‌های خاص گاز طبیعی در ابعاد اقتصادی و زیست‌محیطی، این حامل پاک انرژی را به عنوان تأمین‌کننده نیاز گسترش پایدار قرن بیست و یکم معرفی کرده‌است [۱]. ترکیبات گاز طبیعی متفاوت است و با توجه به نوع میدان گازی می‌تواند حاوی ناخالصی‌هایی از جمله

بی‌تردید در سال‌های گذشته، انرژی سهم انکارناپذیری در رشد و گسترش کشورهای مختلف داشته و به‌عنوان یکی از مهمترین عوامل تولید، از پایه‌های اصلی گسترش پایدار به‌شمار است. با این‌وجود،

\* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات جامع غشا

رایج جذب گاز دارند، ولی کاستی‌ها و مشکلاتی هم در رابطه با این تجهیزات مطرح است که مهم‌ترین آن‌ها مشکل ترشوندگی غشاهاست. غشاهایی نظیر غشاهای پلی پروپیلن، پلی تترافلورواتیلن و پلی وینیلیدن فلوراید، که برای جداسازی گاز در تماس‌دهنده‌های غشایی استفاده می‌شوند، معمولاً آبگریزند ولی با این وجود، جاذب‌ها مخصوصاً محلول‌های آبی ترکیبات آلی نظیر آلکانول آمین‌ها، می‌توانند درون بخشی از حفره‌های غشاهای آبگریز نفوذ کنند. در این صورت، حالت ترشدن جزئی اتفاق خواهد افتاد که در اثر آن، حفره‌های غشا به مرور زمان در طول عملیات بلندمدت دچار پدیده ترشوندگی خواهند شد. ترشوندگی جزئی، مقاومت انتقال جرم کلی را افزایش داده، اثر منفی روی پایداری غشا در طی عملیات بلندمدت خواهد داشت. بدین ترتیب با رفع مشکل ترشوندگی در این تجهیزات، قابلیت عملکردی آن‌ها بهبود زیادی خواهد یافت [۱۷-۱۵].

در سال‌های گذشته عمل اصلاح سطح غشا به‌عنوان یکی از اساسی‌ترین تکنیک‌ها به‌منظور ساخت غشاهای آبگریز و غلبه بر مشکل ترشوندگی غشاهای، بررسی و مطالعه شده‌است [۱۸]. فرایند اصلاح سطح برای افزایش خاصیت آبگریزی سطوح، بر مبنای دو اصل اساسی یعنی افزایش زبری سطح و کاهش انرژی آزاد آن برقرار است [۲۰ و ۱۹]. رهبری و همکاران [۱۸] سطح غشای پلی وینیلیدن فلوراید را با استفاده از ماکرومولکول‌های اصلاح‌کننده سطح<sup>۱</sup> اصلاح و غشای تهیه‌شده را در فرایند دفع دی‌اکسید کربن در سامانه تماس‌دهنده غشایی مطالعه کردند که نتایج به‌دست‌آمده حاکی از افزایش شار دفع دی‌اکسید کربن برای غشاهای اصلاح‌شده در مقایسه با غشاهای خالص بود. رضایی و همکاران [۲۱] غشای زمینه مختلط الیاف توخالی پلی وینیلیدن فلوراید را با استفاده از Cloisite 15A و General montmorillonite (به‌عنوان پرکن‌های غیرآلی) تهیه کردند. نتایج به‌دست آمده از کار ایشان، حاکی از افزایش شار جذب دی‌اکسید کربن و افزایش پایداری ترشوندگی برای غشاهای چندسازه‌ای در مقایسه با غشاهای خالص بود.

مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد که باوجود اهمیت زیاد غشاهای پلی پروپیلنی در زمينه پالایش گازهای اسیدی به‌وسیله تماس‌دهنده‌های غشایی، تحقیق‌های محدودی در مورد اصلاح سطح این نوع از غشاهای برای فرایند مورد نظر در دسترس است. در

هیدروکربن‌های سنگین، نیتروژن، دی‌اکسید کربن، اکسیژن و سولفید هیدروژن باشد. گازهای اسیدی باید حذف شوند تا گاز طبیعی حاصل، به مشخصات لازم برای فروش و ایمنی لازم به خطوط انتقال برسد [۳ و ۲].

در این میان، دی‌اکسید کربن یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های موجود در گاز طبیعی است. جداسازی این گاز باعث کاهش حجم گاز انتقال یافته و در نتیجه کاهش قطر لوله‌های انتقال و نیز کاهش هزینه‌های تقویت فشار در مسیرهای طولانی می‌شود. علاوه بر این، بخش عظیمی از گازهای گلخانه‌ای شامل دی‌اکسید کربن می‌شود، بنابراین حذف دی‌اکسید کربن از این جهت که یکی از ارکان گرمایش جهانی است مورد توجه قرار گرفته است [۶-۴]. بدین ترتیب فناوری‌های منعطف و مؤثر که قادر به زدایش گازهای اسیدی در محدوده بالا از نرخ جریان هستند مورد نیاز است.

رایج‌ترین فرایند حذف گاز دی‌اکسید کربن، استفاده از برج جذب آمین است؛ اما در چندین سال گذشته، استفاده از فناوری‌های نوینی همچون فرایندهای غشایی در زمينه حذف گاز، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. فرایندهای غشایی مختلفی در زمينه جداسازی گازها وجود دارد که در این میان تماس‌دهنده‌های غشایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۹-۷]. در حقیقت یک تماس‌دهنده غشایی وسیله‌ای است که انتقال جرم مایع/ مایع و گاز/ مایع را بدون توزیع یک فاز در دیگری میسر می‌سازد و این امر با عبور جداگانه سیالات در دو سمت یک غشای متخلخل انجام می‌شود [۱۰]. همچنین لازم به ذکر است که فرایند پالایش گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی یک‌روش ترکیبی جهت پالایش گاز ارائه می‌دهد که این روش، تلفیقی از روش جداسازی گاز با استفاده از غشاهای برج‌های جذب است. بدین ترتیب در تماس‌دهنده‌های غشایی با ترکیب دو روش جداسازی می‌توان به برتری‌های هر دو روش به‌طور همزمان دست‌یافت [۱۱].

تماس‌دهنده‌های غشایی سطح ویژه بسیار بالا، مشخص و ثابتی دارند و نیز برخلاف سامانه‌های جذب متداول صنعتی، در این سامانه‌ها به‌آسانی می‌توان به یک عملیات انعطاف‌پذیر بدون مشکلات چکه‌کردن، ماندگی، طغیان و کف‌زائی دست‌یافت [۱۴-۱۲]. از سوی دیگر باید توجه داشت که اگرچه تماس‌دهنده‌های غشایی، برتری‌های زیادی نسبت به سامانه‌های

## ۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌ها

### ۲-۲-۱ ساخت غشای الیاف توخالی پلی پروپیلنی

برای ساخت غشای الیاف توخالی پلی پروپیلنی، ابتدا پلی پروپیلن به مدت شش ساعت زیر دمای  $75^{\circ}\text{C}$  قبل از فرایند ساخت، خشک شد. سپس محلول همگنی از ۲۵٪ وزنی از پلی پروپیلن درون پارافین مایع در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  تهیه شد. پس از آن، محلول به دست آمده درون مخزن دستگاه ساخت غشا ریخته و در حدود یک ساعت فرصت داده شد تا عمل هواگیری تکمیل شود. پس از تنظیم طول فاصله هوایی، نرخ ریزش سیال سوراخ کننده، سرعت خروج محلول بسیاری از نازل، دمای نازل و سرعت رسیدن، مطابق آنچه که در جدول ۱ نشان داده شده است، محلول بسیاری به صورت الیاف نازک توخالی از دستگاه خارج شد. برای انجام فرایند جدایش فازی، محلول خارج شده مستقیماً وارد حمام آب شد. پس از این مرحله، غشاهای ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت درون استون قرار گرفتند تا پارافین باقی مانده در ساختار داخلی آن‌ها به طور کامل استخراج شود.

### جدول ۱. شرایط عملیاتی برای ساخت غشاهای

#### الیاف توخالی پلی پروپیلنی.

مقادیر	شرایط رسیدن
۲۵	دمای حمام انعقاد ( $^{\circ}\text{C}$ )
۳	نرخ ریزش سیال سوراخ کننده (ml/min)
۱۵	سرعت رسیدن (rpm)
۱	طول فاصله هوایی (cm)
۴	سرعت خروج محلول بسیاری از نازل (ml/min)
۱۷۰	دمای نازل ( $^{\circ}\text{C}$ )
پارافین مایع	نوع سیال داخلی

### ۲-۲-۲ پوشش دهی غشای الیاف توخالی پلی پروپیلنی

با توجه به این نکته که پلی پروپیلن بسیاری غیر قطبی است بنابراین برای شروع عملیات پوشش دهی سطح این نوع غشا، مطابق کار

این میان، برتری‌های متعدد غشاهای پلی پروپیلنی از جمله قیمت بسیار پایین و تولید انبوه در داخل کشور و همچنین مقاومت شیمیایی و حرارتی مطلوب، جاذبه‌ای بود که تحقیق پیش رو را به استفاده از این نوع بسیار برای ساخت غشاهای مورد استفاده در تماس دهنده‌های غشایی سوق داد [۲۲-۲۴]. در کار پیش رو از روش سل-ژل برای هم‌نهشت نانوذرات و از تترااورتوسیلیکات<sup>۱</sup> به عنوان آغازگر و متیل تری اتوکسی سیلان<sup>۲</sup> و نیز پرفلئورواکتیل تری اتوکسی سیلان<sup>۳</sup> به عنوان گروه‌های اصلاح کننده نانوذرات استفاده شد. لازم به ذکر است که نوآوری اصلی این کار، ساخت غشاهای الیاف توخالی پلی پروپیلنی پوشش دهی شده با نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی فلئور برای کاربرد در تماس دهنده‌های غشایی و همچنین مقایسه این نوع غشاها با غشاهای الیاف توخالی پلی پروپیلنی پوشش دهی شده با نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل است. همچنین استفاده از نمودار ویلسون برای یافتن مقاومت انتقال جرم غشاهای فلئوردار شده و بررسی رفتار تشریحی آن‌ها در مقایسه با غشاهای دیگر نیز، نوآوری دیگر این پژوهش است.

## ۲. تجربی

### ۲-۱ مواد

پلی پروپیلن (MFI = ۰/۳۵ g/۱۰ min) به عنوان ماده به کار رفته در ساخت غشا، از شرکت پتروشیمی اراک خریداری شد. پارافین مایع به عنوان رقیق کننده، استون به عنوان استخراج کننده، اسید سولفوریک<sup>۴</sup> و هیدروژن پراکسید<sup>۵</sup> به عنوان مواد به کار رفته در تهیه محلول پیران<sup>۶</sup> و متانول<sup>۷</sup>، آمونیوم هیدروکساید<sup>۸</sup>، تترااتیل اورتوسیلیکات، پرفلئورواکتیل تری اتوکسی سیلان و متیل تری اتوکسی سیلان به عنوان مواد استفاده شده برای هم‌نهشت نانوذرات، ایزوبوتانول برای انجام تست تخلخل و مونواتانول آمین<sup>۹</sup> به عنوان جاذب شیمیایی از شرکت مرک<sup>۱۰</sup> خریداری شدند.

1. TEOS
2. MTES
3. PFOTEOS
4.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
5.  $\text{H}_2\text{O}_2$
6. Piranha
7. MeOH
8.  $\text{NH}_4\text{OH}$
9. MEA
10. Merck

انجام شده در مقالات قبلی [۱۷ و ۲۵]، محلول پیرانا با نسبت حجمی ۳ به ۱ از  $H_2SO_4$  به  $H_2O_2$  تهیه شد. غشاهای به دست آمده به مدت ۳ ساعت در داخل محلول پیرانا غوطه‌ور و پس از شستشو با آب مقطر، در دمای محیط خشک شدند. با این روش چگالی گروه هیدروکسیل<sup>۱</sup> بر روی سطح غشا افزایش یافت و به موجب آن عملیات پوشش‌دهی نانوذرات بر روی سطح غشا بهتر انجام شد.

پس از مرحله عامل‌دار کردن غشا، مقادیر معینی از MeOH، TEOS،  $NH_4OH$  و  $H_2O$  (مطابق جدول (۲)) به مدت یک ساعت درون ظرف شیشه‌ای مناسب و در دمای محیط هم‌زده شدند تا نانوذرات سیلیکا<sup>۲</sup> حاصل شود. به منظور هم‌نشست نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل<sup>۳</sup>، مقادیر معینی از MTES و برای هم‌نشست نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی فلئور<sup>۴</sup>، مقادیر معینی از PFOTEOS، درون ظرف افزوده و محلول به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. پس از آن، غشاهای عامل‌دار شده، به مدت ۳ ساعت در داخل محلول تهیه شده قرار گرفت و محلول به وسیله هم‌زن هم‌زده شد. در پایان غشاهای به دست آمده به مدت ۵ ساعت در داخل آون و در دمای  $70^\circ C$  خشک شدند. در شکل (۱) روند پوشش‌دهی غشاها آورده شده است.

### ۲-۲-۳ آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز<sup>۵</sup>

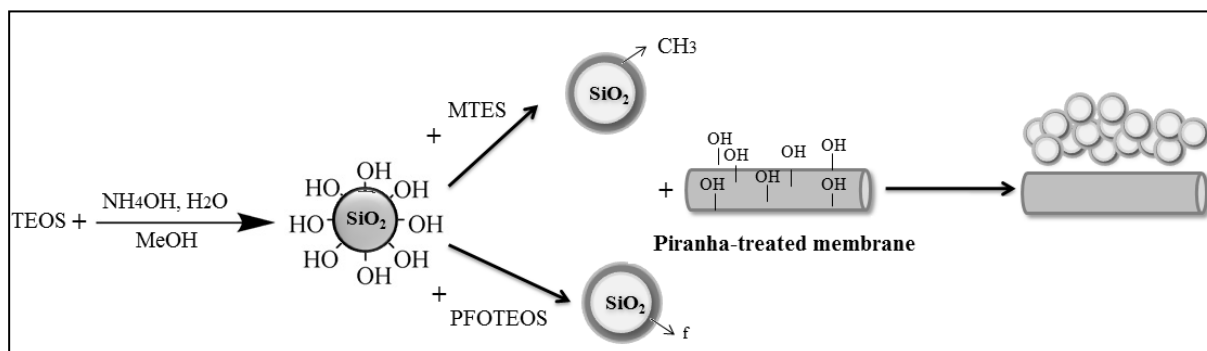
برای بررسی تغییر در ساختار شیمیایی غشاهای تهیه شده از آزمون ATR-FTIR استفاده شد. این آزمون به وسیله دستگاهی با مدل

### ۲-۲-۴ آزمون ریزبین الکترونیکی روبشی گسیل‌میدانی<sup>۶</sup>

برای ارزیابی ساختاری غشاهای تولید شده از دستگاه FESEM با مدل MIRA3 FEG-SEM استفاده شد. بدین منظور ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه‌ای نازک از طلا پوشش داده و سپس تصاویر FESEM از سطح رویی و سطح مقطع غشاها تهیه شد.

### جدول ۲. مواد مورد نیاز برای ساخت نانوذرات.

مقادیر	مواد
۱۰	نسبت مولی ( $H_2O/TEOS$ )
۵	غلظت $NH_4OH$ (M)
۵۰	حجم MeOH (ml)
۴	نسبت مولی (MTES/TEOS)
۴	نسبت مولی (PFOTEOS /TEOS)



شکل ۱. روند پوشش‌دهی غشاها.

1. -OH

2.  $SiO_2$

3.  $CH_3SiO_2$

4.  $fSiO_2$

5. ATR-FTIR

6. FESEM

## ۲-۲-۵ آزمون اندازه زاویه تماس

برای تعیین میزان آبگریزی غشاها، از دستگاه آزمون اندازه گیری زاویه تماس با مدل PGX, Thwing-Albert Instrument Co استفاده شد. برای این منظور، ابتدا غشاهای الیاف توخالی را با استفاده از تیغه با دقت برش داده و سپس از سطح نمونه های تهیه شده، زاویه تماس اندازه گیری شد.

## ۲-۲-۶ ریزبین نیروی اتمی<sup>۱</sup>

تصاویر شکل شناسی و زبری سطح غشاها با استفاده از دستگاه ریزبین نیروی اتمی مدل Nanosurf Mobile S ساخت شرکت Nanosurf مطالعه شد.

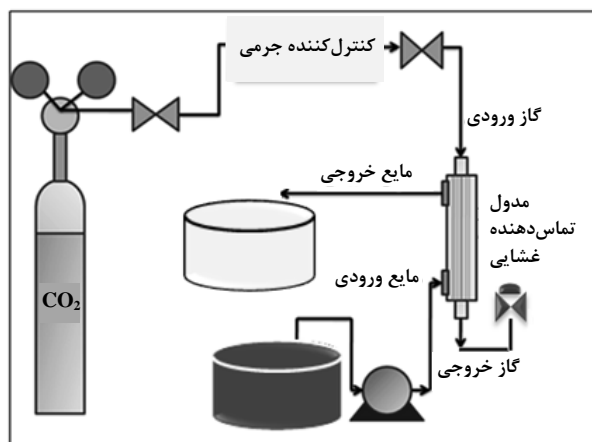
## ۲-۲-۷ آزمون جذب دی اکسید کربن خالص به وسیله تماس دهنده غشایی

به منظور ارزیابی عملکردی غشاها، آزمون جذب دی اکسید کربن در یک سامانه تماس دهنده غشایی انجام شد و شمای فرایند جذب به وسیله سامانه تماس دهنده غشایی در شکل (۲) نشان داده شده است. در این آزمون، از محلول آبی حاوی ۳۰٪ وزنی MEA به عنوان محلول جاذب استفاده شد. در طول آزمون، محلول جاذب از بخش پوسته و گاز CO<sub>2</sub> از بخش داخلی غشاهای الیاف توخالی به صورت ناهمسو جریان یافتند تا بیشترین سطح تماس میان گاز و مایع ایجاد شود. در این میان، برای کنترل جریان محلول جاذب و پمپ کردن آن به داخل پوسته، از پمپ پریستالتیک استفاده شد. همچنین گاز خوراک از یک مخزن دارای گاز فشرده شده CO<sub>2</sub> خالص به داخل غشاهای الیاف توخالی تزریق و سرعت جریان گاز به وسیله کنترل کننده های جرمی مدل HORIBA STEC- SEC- E40 تنظیم شد.

در این آزمون، اثر سرعت مایع، بر روی عملکرد هریک از غشاهای خالص و پوشش دهی شده بررسی شد. همچنین برای اطمینان از پایداری بلند مدت غشاها، آزمون جذب CO<sub>2</sub> در طول مدت ۳۰ روز و هر روز به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. لازم به ذکر است که قطع و وصل شدن های عملیاتی باعث ایجاد تنش مکانیکی در سامانه شده، این امر در توجیه پایداری بلند مدت غشاها امری مثبت تلقی می شود. در این میان، به منظور تعیین مقدار CO<sub>2</sub> جذب شده

1. AFM

در مایع خروجی، روش تیتراسیون به کار گرفته شد [۲۷۲۶]. در جدول (۳) مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی آورده شده است.



شکل ۲. شمای فرایند جذب به وسیله سامانه تماس دهنده غشایی.

جدول ۳- مشخصات ماژول تماس دهنده غشایی.

مقادیر	مشخصات
۰/۶	قطر خارجی الیاف (mm)
۰/۴	قطر داخلی الیاف (mm)
۱۸	طول موثر الیاف (cm)
۱۰	تعداد الیاف
۱۰	قطر داخلی مدول (mm)
۲۴	طول مدول (cm)
پلکسی گلاس	جنس ماژول

## ۲-۲-۸ مدل مقاومت های سری

ضریب کلی انتقال جرم در فاز مایع (K<sub>OL</sub>) به وسیله مدل مقاومت های سری بیان می شود که در رابطه (۱) آورده شده است.

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

$k_l$  و  $k_m$  و  $k_g$  به ترتیب ضرایب انتقال جرم موضعی فاز گاز، غشا و مایع است.  $d_o$ ،  $d_i$  و  $d_{in}$  به ترتیب قطر داخلی، خارجی و متوسط لگاریتمی غشا و  $H$  نیز ثابت هنری است. با توجه به این رابطه، مقاومت کل برابر مجموع مقاومت های فاز گاز، غشا و مایع است.

غشاهای خالص، پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل و پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلئوئور را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهرشده در محدوده عدد موجی  $2700-2950 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H و پیک‌های ظاهرشده در عدد موجی  $1460 \text{ cm}^{-1}$  و  $1376 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاشات خمشی پیوند C-H مربوط به گروه  $\text{CH}_2$  و گروه  $\text{CH}_3$  است [۳۰]. با مقایسه شکل (۳-الف) و شکل (۳-ب) می‌توان دریافت که در اثر پوشش‌دهی سطح، شدت پیک‌های مربوط به پیوند C-H کاهش یافته است. همچنین با دقت در این شکل می‌توان مشاهده کرد که برای غشاهای پوشش داده‌شده، پیک‌هایی در عدد موج‌های  $1090, 799$  و  $565 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به گروه‌های نامتقارن، متقارن کششی و ارتعاشات خمشی Si-O-Si هستند. حضور این گروه‌ها تشکیل ساختار  $\text{SiO}_2$  را بر روی سطح غشاها تأیید می‌کند. پیک مشاهده‌شده در عدد موجی  $1275 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H در گروه  $\text{Si-CH}_3$  است که وجود آن، نشان‌دهنده تشکیل شدن غشای چندسازه  $\text{PP-CH}_3\text{SiO}_2$  است [۳۱]. در شکل (۳-پ) نیز پیک‌های ایجادشده در محدوده عدد موج  $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات مربوط به پیوند C-F است که حضور آن، تشکیل شدن غشای چندسازه  $\text{PP-fSiO}_2$  را تأیید می‌کند [۳۲].

### ۳-۲ بررسی ساختار غشاها

شکل (۴) نشان‌دهنده تصاویر FESEM مربوط به سطح مقطع و سطح رویی غشاهای خالص و پوشش‌دهی شده‌است؛ همان‌گونه که از شکل می‌توان دریافت، تمامی غشاها ساختار سلولی دارند. همچنین این تصاویر وجود نانوذرات را بر روی سطح غشاهای پوشش‌دهی شده و در ساختار داخلی آن‌ها تأیید می‌کنند. نکته دیگری که با دقت در شکل می‌توان دریافت این است که اگر چه توزیع یکنواخت اندازه نانوذرات برای ما امری مطلوب است ولی در مورد غشاهای چندسازه‌ای تهیه‌شده، گستردگی در توزیع اندازه نانوذرات می‌تواند منجر به افزایش زبری سطح شود که در نتیجه آن، اندازه زاویه تماس افزایش خواهد یافت. نتایج به‌دست‌آمده از تصاویر AFM که در ادامه آورده شده است این مطلب را تأیید می‌کند.

در این میان ( $K_{OL}$ ) را می‌توان با استفاده از رابطه (۲) محاسبه نمود که عبارتند از:

$$K_{OL} = \frac{Q_1(C_{l,out} - C_{l,in})}{A_T \Delta C_{l,av}} \quad (2)$$

که غلظت متوسط لگاریتمی با استفاده از رابطه (۳) محاسبه خواهد شد:

$$\Delta C_{l,av} = \frac{(H C_{g,in} - C_{l,out}) - (H C_{g,out} - C_{l,in})}{\ln(H C_{g,in} - C_{l,out}) / (H C_{g,out} - C_{l,in})} \quad (3)$$

که  $Q_1$  شدت جریان مایع جاذب،  $C_{l,in}$  و  $C_{l,out}$  به ترتیب غلظت  $\text{CO}_2$  موجود در فاز مایع ورودی و خروجی از تماس‌دهنده‌ها،  $C_{g,in}$  و  $C_{g,out}$  به ترتیب غلظت  $\text{CO}_2$  موجود در فاز گاز ورودی و خروجی از تماس‌دهنده‌ها و  $A_T$  سطح تماس گاز و مایع موجود در تماس‌دهنده‌های غشایی است [۲۸].

### ۲-۹ نمودار ویلسون

نمودارهای ویلسون روشی مناسب برای تعیین میزان مقاومت غشاها به‌دست می‌دهند. در سامانه تماس‌دهنده‌های غشایی که برای جذب گاز به کار برده می‌شوند می‌توان از مقاومت فاز گاز صرف‌نظر کرد. این در حالی است که مقاومت فاز مایع متناسب با سرعت جاذب می‌باشد. رابطه نمودار ویلسون می‌تواند به صورت مقادیر  $\frac{1}{K_{ol}}$  بر حسب  $v^{-\alpha}$  رسم شود که  $v$  نشان‌دهنده سرعت مایع و  $\alpha$  -مقداری است که بهترین خط مستقیم را ایجاد می‌کند. بدین ترتیب رابطه (۱) را می‌توان به صورت زیر ساده‌سازی کرد:

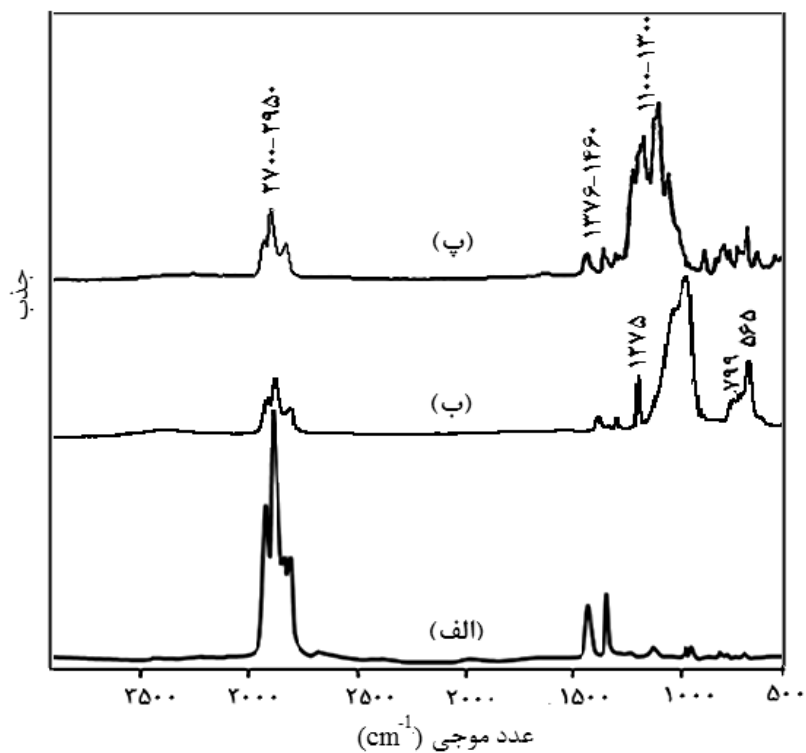
$$\frac{1}{K_{ol}} = C_1 v^{-\alpha} + \frac{H d_o}{k_m d_{in}} \quad (4)$$

با استفاده از این رابطه، مقاومت فاز غشا به وسیله عرض از مبدأ نمودار ویلسون به‌دست می‌آید [۲۹].

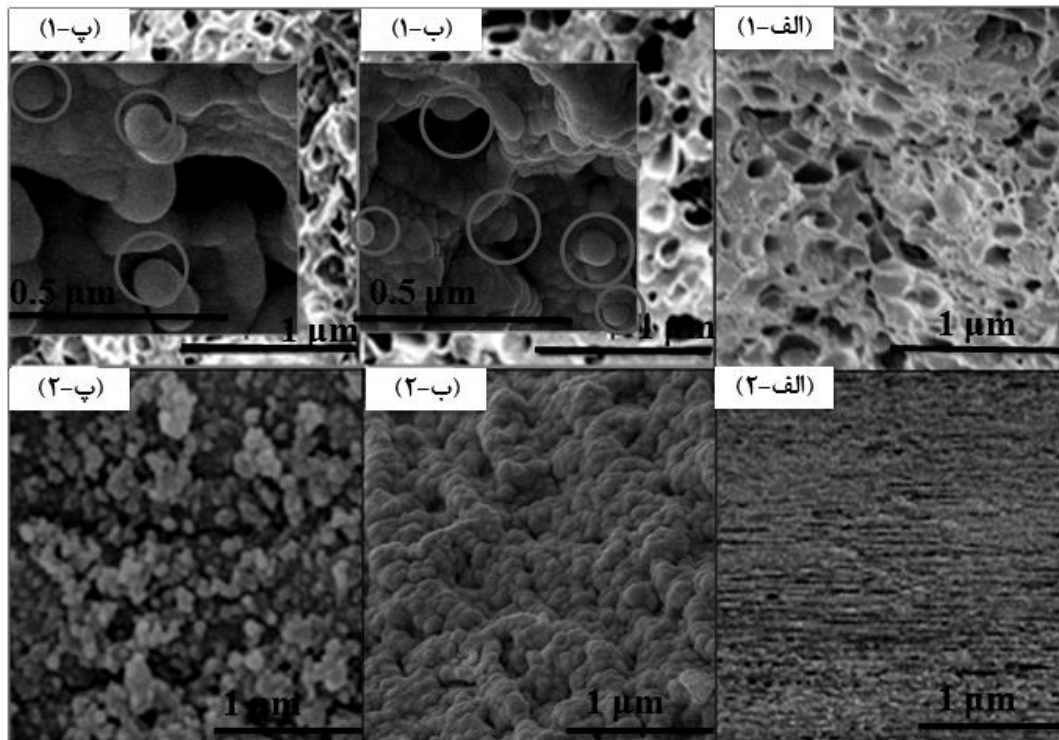
### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی ATR-FTIR

شکل (۳-الف، ب و پ) به ترتیب طیف ATR-FTIR مربوط به



شکل ۳. طیف ATR-FTIR مربوط به (الف) غشای پلی پروپیلنی خالص، (ب) غشای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل و (پ) غشای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلئور.



شکل ۴. تصاویر FESEM مربوط به (الف) غشای پلی پروپیلنی خالص، (ب) غشای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل و (پ) غشای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلئور؛ (۱) سطح مقطع و (۲) سطح رویی غشاهای.

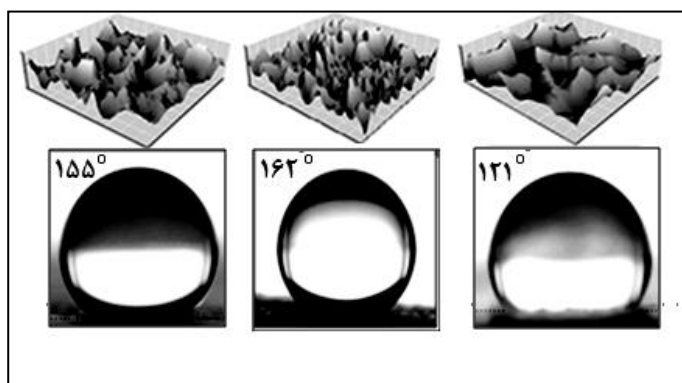
## ۳-۳ بررسی زاویه تماس و ریزبین نیروی اتمی

شکل (۵) میانگین نتایج به دست آمده از اندازه گیری زاویه تماس غشاهای خالص و پوشش دهی شده را نشان می دهد؛ همچنان که از شکل برمی آید، اندازه زاویه تماس غشاهای پوشش دهی شده در مقایسه با غشای خالص پلی پروپیلنی بیشتر است. یکی از دلایل اصلی افزایش اندازه زاویه تماس غشاهای پوشش دهی شده افزایش زبری این نوع از غشاها نسبت به غشای خالص است که به منظور بررسی اثر زبری، از آزمون AFM استفاده شد (شکل (۵)). در این مورد می توان گفت که تراکم بالای نانوذرات بر روی سطح غشاهای پوشش دهی شده موجب افزایش زبری سطح شده و با افزایش زبری سطح، اندازه زاویه تماس افزایش یافته است.

دلیل اصلی دیگر برای افزایش اندازه زاویه تماس غشاهای پوشش دهی شده در مقایسه با غشای خالص، وجود طیف گسترده ای از نانوذرات سیلیکایی اصلاح شده با گروه عاملی متیل (شکل (۵)-ب) و فلونور (شکل (۵)-پ) است؛ زیرا که این نانوذرات به دلیل داشتن انرژی سطحی پایین باعث افزایش اندازه زاویه تماس غشاها شده اند. نکته ای که در این میان حائز اهمیت است بالاتر بودن اندازه زاویه تماس غشاهای پوشش دهی شده با گروه عاملی متیل ( $162^\circ$ ) در مقایسه با اندازه زاویه تماس غشاهای پوشش دهی شده با گروه عاملی فلونور ( $155^\circ$ ) است. در توجیه این پدیده می توان گفت که ترکیبات متیل دار بیشتر از ترکیبات فلونوردار باعث کاهش انرژی آزاد سطح می شود؛ که در نتیجه آن افزایش اندازه زاویه تماس غشاها در اثر پوشش دهی با نانوذرات سیلیکای متیل دار شده بیشتر از گونه دیگر خواهد بود.

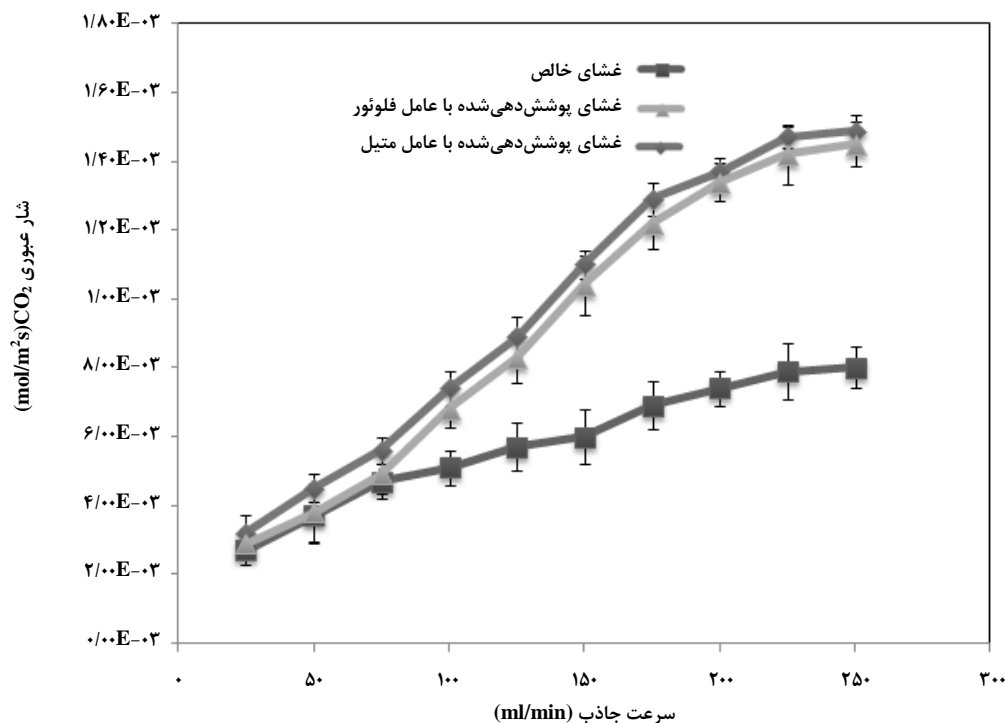
## ۳-۴ بررسی اثر سرعت جاذب

از آنجایی که سرعت جریان جاذب به طور چشمگیری بر روی نرخ انتقال جرم تأثیرگذار است، این مؤلفه به عنوان یکی از مهم ترین مؤلفه های عملیاتی در تماس دهنده های غشایی به شمار می رود [۳۳]. بدین ترتیب در این بخش، اثر سرعت جاذب بر روی شار جذب  $CO_2$ ، با استفاده از غشاهای خالص و پوشش دهی شده بررسی، و در شکل (۶) نشان داده شده است. با دقت در این شکل می توان دریافت که در مورد هر سه نوع غشا، با افزایش سرعت جاذب، شار جذب  $CO_2$  افزایش یافته است. در توجیه این پدیده می توان گفت که با افزایش سرعت فاز مایع، ضخامت لایه مرزی ایجاد شده بر روی سطح غشا کاهش و در نتیجه ضریب انتقال جرم افزایش یافته است. این نتایج، مشابه نتایج به دست آمده به وسیله لی<sup>۱</sup> و همکارانش است [۳۴]. از سوی دیگر با مقایسه شار جذب  $CO_2$  در مورد غشاهای خالص و پوشش دهی شده می توان دریافت که میزان شار در سرعت های پایین جاذب ( $50 \text{ ml/min}$ ) اختلاف چندانی با یکدیگر ندارند در حالی که با افزایش سرعت جاذب، میزان شار غشاهای پوشش دهی شده بیشتر از شار غشای خالص است. دلیل این امر را می توان به احتمال ترشوندگی غشاهای خالص در سرعت های بالای جاذب نسبت داد. به عبارت دیگر در سرعت های بالا، احتمال نفوذ مایع جاذب به داخل حفره های غشا افزایش می یابد و غشای خالص به دلیل داشتن زاویه تماس کمتر ( $125^\circ$ ) تمایل بیشتری برای ترشدن از خود نشان می دهد.



شکل ۵. تصاویر زاویه تماس و AFM مربوط به (الف) غشای پلی پروپیلنی خالص، (ب) غشای پوشش دهی شده با گروه عاملی متیل و (پ) غشای پوشش دهی شده با گروه عاملی فلونور.



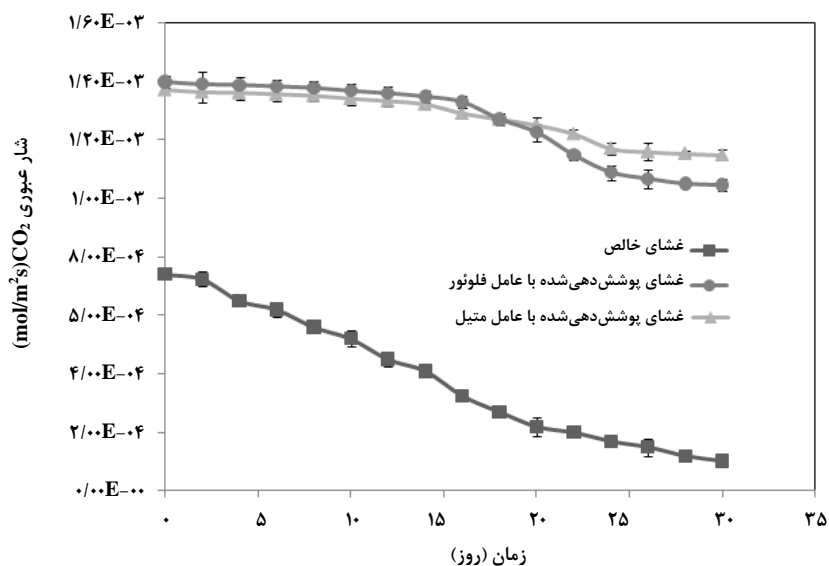


شکل ۶. نمودار شار جذب  $CO_2$  بر حسب سرعت جاذب مربوط به نمونه‌های غشایی الیاف توخالی پلی‌پروپیلنی (سرعت گاز =  $100 \text{ ml/min}$  و فشار عملیاتی =  $1/5 \text{ bar}$ ).

### ۳-۵ ارزیابی پایداری شیمیایی غشاها

مقاومت شیمیایی ماده سازنده غشاها، تأثیر چشمگیری بر روی پایداری بلندمدت فرایندهای غشایی دارد؛ به طوری که می‌توان گفت هرگونه واکنش بین مایع جاذب و غشا، ممکن است باعث تغییرات شدیدی در ساختار داخلی غشا و ریخت‌شناسی سطحی آن شود [۲۵ و ۳۵]. شکل (۷) نتایج حاصل از جذب گاز  $CO_2$  به وسیله محلول MEA با استفاده از غشاهای خالص و پوشش‌دهی شده را به ازای ۳۰ روز کارکرد و هر روز به مدت ۲ ساعت، نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، میزان شار جذب  $CO_2$  به ازای غشاهای پوشش‌دهی شده بیشتر از غشای خالص است. در این مورد می‌توان گفت که در غشای خالص، با نفوذ مایع جاذب به داخل حفره‌های غشا، سطح تماس مؤثر بین فاز گاز و فاز مایع کاهش یافته و در نتیجه افت قابل توجهی در عملکرد این نوع غشا نسبت به غشاهای پوشش‌دهی شده به وجود آمده است. به عبارت دیگر، نانوذرات موجود در غشاهای پوشش‌دهی شده، به عنوان یک عامل محافظ در برابر مایع جاذب عمل کرده، مانع از ترشدن غشا و در نتیجه افت شار در طول مدت زمان عملیات شده‌اند.

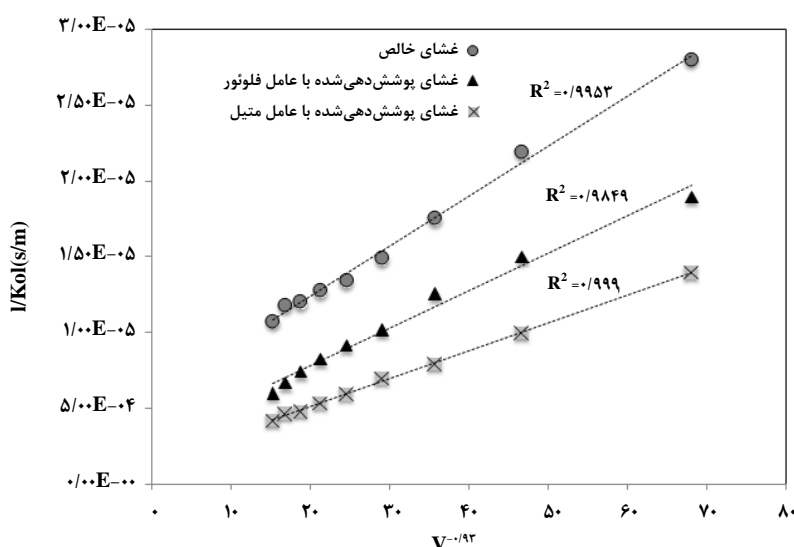
نکته‌ای که در این میان وجود دارد نزدیک بودن میزان شار جذب  $CO_2$  در روز اول عملیات برای غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل نسبت به غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلوتور است ولی به تدریج با گذشت زمان این روند تغییر می‌یابد و غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل میزان شار بالاتری نسبت به غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلوتور از خود نشان می‌دهند. در توجیه این پدیده می‌توان گفت که چون در زمان‌های اولیه عملیات، پایداری شیمیایی غشاها زیاد و در نتیجه احتمال ترشوندگی غشاها کمتر است، بنابراین هر دو نوع غشای پوشش‌دهی شده میزان شار جذب  $CO_2$  مشابهی خواهند داشت، ولی به تدریج و با گذشت زمان، احتمال ترشوندگی غشاها افزایش و به دنبال آن شار جذب  $CO_2$  برای غشاها کاهش می‌یابد که در این میان غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل به دلیل داشتن قدرت آگریزی بالاتر نسبت به غشاهای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلوتور، میزان افت کمتری نیز در شار جذب  $CO_2$  از خود نشان داده‌است.



شکل ۷. نمودار حاصل از بررسی پایداری شیمیایی مربوط به نمونه‌های غشایی الیاف توخالی پلی‌پروپیلنی (سرعت گاز = ۱۰۰ ml/min، سرعت جاذب = ۲۰۰ ml/min و فشار عملیاتی = ۱/۵ bar).

همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره شد، وقتی که حفره‌های غشا به وسیله مایع جاذب، تر می‌شوند، مقاومت فاز غشا افزایش می‌یابد. بنابراین غشاهایی که در مقابل ترشوندگی قدرت بالایی از خود نشان می‌دهند، مقاومت فاز غشا نیز در حین فرایند جذب افزایش چندانی نخواهد داشت. بنابراین اندازه مقاومت فاز غشا نیز برای پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل کمترین مقدار را خواهد داشت.

۳-۶ تعیین مقاومت غشاها با استفاده از نمودار ویلسون شکل (۸) نمودار ویلسون به دست آمده برای غشاهای خالص و پوشش‌دهی شده را نشان می‌دهد. عدد مربوط به توان سرعت طوری تعیین شده است که بهترین خط مستقیم به دست آید. رابطه ویلسون و نیز مقاومت غشاها در جدول (۴) نشان داده شده‌اند. با توجه به مقادیر موجود در جدول، مقاومت غشاهای خالص، پوشش‌دهی شده با گروه عاملی فلونور و پوشش‌دهی شده با گروه عاملی متیل به ترتیب برابر با ۳۰/۷۸٪، ۲۲/۴۵٪ و ۱۸/۷۹٪ است.



شکل ۸. نمودار ویلسون مربوط به نمونه‌های غشایی الیاف توخالی پلی‌پروپیلنی.

جدول ۴. معادلات ویلسون و درصد مقاومت غشاهای نسبت به مقاومت کل.

غشا	رابطه	$(R_m/R_t)^* \%$
پلی پروپیلنی خالص	$y = 3304.9x + 57648$	۳۰/۷۸
غشای پوشش دهی شده با گروه عاملی متیل	$y = 1840.6x + 14674$	۱۸/۷۹
غشای پوشش دهی شده با گروه عاملی فلئور	$y = 2341x + 35760$	۲۲/۴۵

## ۴. نتیجه گیری کلی

در پژوهش پیش رو غشاهای الیاف توخالی پلی پروپیلنی به وسیله نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل و فلئور پوشش دهی و سپس در سامانه تماس دهنده غشایی برای جذب گاز CO<sub>2</sub> بررسی شد. نتایج حاصل از تصاویر FESEM حاکی از وجود نانوذرات بر روی سطح غشاهای پوشش دهی شده و همچنین در ساختار داخلی آنها بود. داده های مربوط به اندازه گیری زاویه تماس نیز نشان داد که غشاهای پوشش دهی شده با گروه عاملی متیل دارای بیشترین اندازه زاویه تماس در مقایسه با غشاهای دیگر هستند. نتایج حاصل از آزمون بلندمدت جذب CO<sub>2</sub> در سامانه تماس دهنده غشایی، حاکی از بهبود چشمگیر در عملکرد غشای پلی پروپیلنی بعد از پوشش دهی با نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل بود. در این میان به منظور تعیین مقاومت غشاهای از نمودار ویلسون استفاده شد که نتایج به دست آمده نشان داد که غشاهای پوشش دهی شده با گروه عاملی متیل دارای کمترین مقاومت فاز غشا هستند. بدین ترتیب می توان ادعا کرد که پوشش دادن سطح غشاهای پلی پروپیلنی به وسیله نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل می تواند گام مهمی به سوی بهبود عملکرد تماس دهنده های غشایی گاز- مایع فراهم کند.

## مراجع

- [3] Rahim, N. A., Ghasem, N., Al-Marzouqi, M., "Absorption of CO<sub>2</sub> from natural gas using different amino acid salt solutions and regeneration using hollow fiber membrane contactors", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 26, pp. 108-117, (2015).
- [4] Kumar, S., Cho, J. H., Moon, I., "Ionic liquid-amine blends and CO<sub>2</sub>BOLs: Prospective solvents for natural gas sweetening and CO<sub>2</sub> capture technology— A review", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 20, pp. 87-116, (2014).
- [5] George, G., Bhoria, N., AlHallaq, S., Abdala, A., Mittal, V., "Polymer membranes for acid gas removal from natural gas", *Sep. Purif. Technol.*, 158, pp. 333-356, (2016).
- [6] Ahmadi, R., Sanaeepur, H., Ebadi Amooghin, A., Heydari, A., "Modification of Poly(ether-b-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation", *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 31, pp. 461-474, (2018).
- [7] Albarracin Zaidiza, D., Belaissaoui, B., Rode, S., Favre, E., "Intensification potential of hollow fiber membrane contactors for CO<sub>2</sub> chemical absorption and stripping using monoethanolamine solutions", *Sep. Purif. Technol.*, 188, pp. 38-51, (2017).
- [8] Giordano, L., Roizard, D., Favre, E., "Life cycle assessment of post-combustion CO<sub>2</sub> capture: A comparison between membrane separation and chemical absorption processes", *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 68, pp. 46-63, (2018).
- [9] Vogt, M., Goldschmidt, R., Bathen, D., Epp, B., Fahlenkamp, H., "Comparison of membrane contactor and structured packings for CO<sub>2</sub> absorption", *Energy Procedia*, 4, pp. 1471-1477, (2011).
- [10] Gabelman, A., Hwang, S. -T., "Hollow fiber membrane contactors", *J. Membr. Sci.*, 159, pp. 61-106, (1999).
- [11] Dalane, K., Dai, Z., Mogseth, G., Hillestad, M., Deng, L., "Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 39, pp. 101-117, (2017).
- [1] Faramawy, S., Zaki, T., Sakr, A. A. E., "Natural gas origin, composition, and processing: A review", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 34, pp. 34-54, (2016).
- [2] Faiz, R., Al-Marzouqi, M., "CO<sub>2</sub> removal from natural gas at high pressure using membrane contactors: model validation and membrane parametric studies", *J. Membr. Sci.*, 365, pp. 232-241, (2010).

- [12] Naim, R., Ismail, A., Cheer, N., Abdullah, M., "Polyvinylidene fluoride and polyetherimide hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> stripping in membrane contactor", Chem. Eng. Res. Des., 92, pp. 1391-1398, (2014).
- [13] 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, pp. 275-286, (2017).
- [14] Amirabedi, P., Akbari, A., Yegani, R., "Evaluation of Wetting Behavior of Nanocomposite Polypropylene Hollow Fiber Membrane as a Membrane Contactor for CO<sub>2</sub> Removal", Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), 31, pp. 331-344, (2018).
- [15] Mosadegh-Sedghi, S., Rodrigue, D., Brisson, J., "Wetting phenomenon in membrane contactors – Causes and prevention", J. Membr. Sci., 452, pp. 332-353, (2014).
- [16] Zhang, Y., Wang, R., "Gas-liquid membrane contactors for acid gas removal: recent advances and future challenges", Curr. Opin. Chem. Eng., 2, pp. 255-262, (2013).
- [17] Amirabedi, P., Akbari, A., Yegani, R., "Fabrication of hydrophobic PP/CH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> composite hollow fiber membrane for membrane contactor application", Sep. Purif. Technol., 228, p. 115689, (2019).
- [18] Rahbari-Sisakht, M., Rana, D., Matsuura, T., Emadzadeh, D., Padaki, M., Ismail, A., "Study on CO<sub>2</sub> stripping from water through novel surface modified PVDF hollow fiber membrane contactor", Chem. Eng. J., 246, pp. 306-310, (2014).
- [19] Zhang, Y., Wang, R., Zhang, L., Fane, A., "Novel single-step hydrophobic modification of polymeric hollow fiber membranes containing imide groups: Its potential for membrane contactor application", Sep. Purif. Technol., 101, pp. 76-84, (2012).
- [20] Zhang, Y., Wang, R., "Fabrication of novel polyetherimide-fluorinated silica organic-inorganic composite hollow fiber membranes intended for membrane contactor application", J. Membr. Sci., 443, pp. 170-80, (2013).
- [21] Rezaei, M., Ismail, A. F., Bakeri, G., Hashemifard, S. A., Matsuura, T., "Effect of general montmorillonite and Cloisite 15A on structural parameters and performance of mixed matrix membranes contactor for CO<sub>2</sub> absorption", Chem. Eng. J., 260, pp. 875-885, (2015).
- [22] Lv, Y., Yu, X., Tu, S. T., Yan, J., "Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors", J. Membr. Sci., 362, pp. 444-452, (2010).
- [23] Maroufkhani, M., Ebrahimi, N.G., "Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends", Iran. Polym. J., 24, pp. 715-724, (2015).
- [24] Abadchi, M. R., Jalali-Arani, A., "Synergistic effects of nano-scale polybutadiene rubber powder (PBRP) and nanoclay on the structure, dynamic mechanical and thermal properties of polypropylene (PP)", Iran. Polym. J., 24, pp. 805-813, (2015).
- [25] Amirabedi, P., Yegani, R., Hesaraki, A. H., "Hydrophobicity optimization of polypropylene hollow fiber membrane by sol-gel process for CO<sub>2</sub> absorption in gas-liquid membrane contactor using response surface methodology", Iran. Polym. J., 26, pp. 431-443, (2017).
- [26] Atcharyawut, S., Jiratananon, R., Wang, R., "Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> by using gas-liquid membrane contacting process", J. Membr. Sci., 304, pp. 163-172, (2007).
- [27] Yu, X., An, L., Yang, J., Tu, S. -T., Yan, J., "CO<sub>2</sub> capture using a superhydrophobic ceramic membrane contactor", J. Membr. Sci., 496, pp. 1-12, (2015).
- [28] Rezaei, M., Ismail, A., Hashemifard, S. A., Bakeri, G., Matsuura, T., "Experimental study on the performance and long-term stability of PVDF/montmorillonite hollow fiber mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation process", Int. J. Greenhouse Gas Control, 26, pp. 147-157, (2014).
- [29] Khaisri, S., deMontigny, D., Tontiwachwuthikul, P., Jiratananon, R., "Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor", Sep. Purif. Technol., 65, pp. 290-297, (2009).
- [30] Kumar, M., Lawler, J., "Preparation and characterization of negatively charged organic-inorganic hybrid ultrafiltration membranes for protein separation", Sep. Purif. Technol., 130, pp. 112-123, (2014).
- [31] Wang, S., Guo, X., Xie, Y., Liu, L., Yang, H., Zhu, R., Gong, J., Peng, L., Ding, W., "Preparation of superhydrophobic silica film on Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloy with enhanced corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and sol-gel method", Surf. Coat. Technol., 213, pp. 192-201, (2012).
- [32] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. A., "Introduction to spectroscopy", Cengage Learning, (2008).
- [33] Yan, S. -P., Fang, M. -X., Zhang, W. -F., Wang, S. -Y., Xu, Z. -K., Luo, Z. -Y., Cen, K. -F., "Experimental study on the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas using hollow fiber membrane contactors without wetting", Fuel Process. Technol., 88, pp. 501-511, (2007).
- [34] Li, J. -L., Chen, B. -H., "Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors", Sep. Purif. Technol., 41, pp. 109-122, (2005).
- [35] Fosi-Kofal, M., Mustafa, A., Ismail, A., Rezaei-DashtArzhandi, M., Matsuura, T., "Engineering. PVDF/CaCO<sub>3</sub> composite hollow fiber membrane for CO<sub>2</sub> absorption in gas-liquid membrane contactor", J. Nat. Gas Sci. Eng., 31, pp. 428-436, (2016).