

مروری بر مهم‌ترین غشاهای پلیمری در تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی گاز-مایع به منظور زدایش گازهای اسیدی

مسعود خواجه نوری^۱، مرتضی اصغری^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
^۲ استادیار گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه پژوهشی فرایندهای جداسازی (SPRG)، دانشکده مهندسی،
دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

دریافت: ۹۱/۰۹/۰۱ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۸

چکیده

در این مقاله، مروری بر مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده در سال‌های ۱۹۷۵ تا ۲۰۱۳ درباره تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی گاز-مایع و مهم‌ترین غشاهای پلیمری به کاررفته در این فناوری ارائه شده است. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها عمدتاً توسط ساختار شیمیایی تعیین می‌شود که شامل انعطاف-پذیری زنجیره‌ای و واکنش‌های زنجیره‌ای می‌باشد. به‌طور کلی، عواملی که T_g یا T_m یا بلوری بودن غشا را افزایش می‌دهند، می‌توانند پایداری شیمیایی و گرمایی را افزایش دهند. مهم‌ترین پارامترها در این فناوری برای زدایش گازهای اسیدی، از جمله آب‌دوستی و آب‌گریزی مواد جذب‌کننده در غشا و مدل‌های مختلف تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی بررسی شده است. همچنین معایب و مزایا، وضعیت نامطلوب فناوری تماس‌دهنده غشای گاز-مایع در جداسازی گازهای اسیدی بررسی شده و مقایسه‌ای با شیوه‌های رایج این جداسازی صورت گرفته است. همچنین موقعیت کنونی و جهت‌گیری آینده این فناوری ترسیم و پیشنهاداتی برای پژوهش‌های آینده جهت تجاری‌سازی این فناوری ارائه شده است.

کلمات کلیدی: غشاهای الیاف توخالی، گازهای اسیدی، تماس‌دهنده غشایی، آب‌دوستی و آب‌گریزی، غشاهای پلیمری

مقدمه

بایستی مد نظر قرار گیرند. همچنین، در حال حاضر کشور ما در صنعت عظیم پتروشیمی، طراحی‌های خلاقانه و روش‌های توسعه فرآیند با هدف کاهش اندازه تجهیزات، استفاده از منابع انرژی، پیشگیری از هدررفت این منابع و مصرف کمتر مواد اولیه و انرژی، و تولید پسماند حداقلی حفظ آن برای نسل‌های آینده، و تامین منابع انرژی جدید،

* asghari@kashanu.ac.ir

بالاتر توسعه یافته‌اند. در سال‌های اخیر، غشاهایی با حفره‌های ریز برای رفع این مشکلات مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

با استفاده از یک ساختار غشای مناسب مانند الیاف توخالی، دوسیال می‌توانند در دو طرف غشا تماس داشته باشند و سطح تماس گاز-مایع در دهانه هر حفره غشا شکل گیرد. مزیت‌های غشاهای تماس‌دهنده گاز-مایع نسبت به دستگاه‌های تماس‌دهنده رایج عبارتند از: مساحت سطح بالا در واحد حجم تماس‌دهنده، کنترل غیرمستقیم سرعت جریان گاز و مایع بدون کمترین طغیان، چکه کردن، کف کردن، انباشتگی و سایر مشکلات، اندازه کوچک، شناخت بخش‌های مختلف گاز-مایع. این مزیت‌ها باعث شد تا راه‌هایی برای کاربرد فناوری غشا در زدایش گازهای اسیدی از گازهای دودکش، گازهای طبیعی و فرایندهای گازی مهم مورد توجه و بررسی قرار بگیرد. غشاهای ریز حفره برای جداسازی گاز از مایع اولین بار با استفاده از غشای آب‌گریز پلی تترا فلورو اتیلن^۱ برای جداسازی اکسیژن بکار گرفته شد [۱]. زدایش دی اکسید کربن^۲ به عنوان گاز گلخانه‌ای از جریان‌های گازی با استفاده از غشا از سال ۱۹۸۰ انجام شده است، برای این کار، پژوهشگران چندین فاکتور از جمله جذب محلول‌ها، مواد غشا، مدول، غشا و ... را مورد بررسی قرار دادند [۲ و ۳]. توسعه تکنیکی که بتوان به واسطه آن گازهای اسیدی مانند دی اکسید گوگرد^۴، دی اکسید کربن و سایر اجزا سولفوریکی ناشی از سوختن سوخت‌های فسیلی، موجود در گازهای طبیعی، گازهای صنعتی و گازهای خروجی از فرایندهای طبیعی کاهش داد، خیلی مهم به نظر می‌رسد. این مواد ذکر شده می‌بایست از جریان‌های گازی بنا به دلایل طبیعی، اقتصادی و محیط‌زیستی زوده شوند.

رشد پروژه‌های تعریف شده در حوزه بازار گاز طبیعی بسیار زیاد است، پیش‌بینی می‌شود که مصرف گاز بین سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۲۵ تقریباً دو برابر شود. انگیزه اقتصادی برای تصفیه گاز

مقرون به صرفه و پاک قرار دارد. یکی از موثرترین روش‌ها برای نیل به این اهداف، استفاده از فرآیندهای مدرن غشایی است. فرآیندهای غشایی دارای مزیت‌های فراوانی نسبت به بسیاری از روش‌های مرسوم جداسازی (نظیر تقطیر، استخراج، جذب، و جذب سطحی) می‌باشند. در فرآیندهای غشایی هیچ‌گونه تغییر فازی، که معمولاً بسیار انرژی‌بر هستند، رخ نمی‌دهد، از جاذب‌های گران‌قیمت استفاده نمی‌شود، و لزوم استفاده از حلال‌هایی که کار کردن با آنها آسان نیست نیز وجود ندارد. این در حالی است که این فرآیندها بسیار فشرده بوده و به راحتی قابلیت افزایش مقیاس دارند، کاملاً خودکار بوده و دارای هیچ جزء متحرکی نمی‌باشند. در همین راستا و با توجه به اهمیت فرآیندهای جداسازی به روش‌های غشایی و نیاز مبرم کشور به استفاده از این فناوری به‌روز و راهبردی، و همچنین مشکلات موجود در زمینه تامین این فناوری‌ها از خارج از کشور، یکی از اهداف اصلی و بلندمدت، دستیابی به فناوری‌های ساخت انواع مختلف غشاها، فناوری‌های مربوط به مدول کردن این غشاها، و توسعه فرآیندهای مختلف غشایی در کشور بوده و می‌باشد. یکی از اصلی‌ترین و مهم‌ترین انواع غشاهای پلیمری، غشاهای الیاف توخالی^۱ می‌باشند. برای زدایش گازهای صنعتی از تجهیزاتی مانند برج‌های پر شده^۲، برج‌های پاششی^۳، تمیز کننده‌های اسکروبر^۴ و ستون‌های حبابی^۵ استفاده می‌شود. در این تجهیزات با پراکنده کردن فاز گاز در یک فاز مایع سطح تماس و در نتیجه نرخ انتقال جرم افزایش می‌یابد. اگرچه این روش‌ها بسیار رایج هستند، اما تخمین دقیقی از سطح انتقال جرم در آنها وجود ندارد. به علت محدودیت‌های فرایندی در سرعت مایع و گاز معمولاً برای جداسازی گازها از غشاهای پلیمری غیر متخلخل استفاده می‌شود. استفاده از غشاهای جامد برای زدایش گازها به علت پایین بودن ضریب جداسازی و تراوایی پایین دارای محدودیت می‌باشد. برای رفع این مشکل، غشاهایی با انتخاب پذیری بالا و مقاومت گرمایی

1. Hollow Fiber
2. Packed Towers
3. Spray Towers
4. Venture Scrubbers

5. Bubble Column
6. Poly Tetra Fluoro Ethylene
7. CO₂
8. H₂S

جدول ۱: اجزا و ترکیب درصد یک گاز طبیعی مخزن و استاندارد گاز جاری در خطوط لوله [۴]

ترکیبات	شاخص خوراک (mol%)	خصوصیات پایدار (mol%)
CH ₄	۷۰-۸۰	۹۰
CO ₂	۵-۲۰	<۲
C ₂ H ₆	۳-۴	۳-۴
C ₃ تا C ₅ و بالاتر	~۳	~۳ ۰/۵-۱
N ₂	~۱-۴	<۴
H ₂ S	<۱۰۰ ppm	<۴ ppm
H ₂ O	اشباع شده	<۱۰۰ ppm

جدول ۲: سطح ویژه تماس دهنده غشای الیاف توخالی

مرجع	تماس دهنده (m ² /m ³)	سطح ویژه
[۳]	تماس دهنده‌های غشایی	۱۵۰۰-۳۰۰۰
[۱۲]	ستون‌های پاششی	۱-۱۰
[۱۲]	ستون‌های همزن دار	۵۰-۱۵۰
[۱۳]	ستون‌های پر شده	۱۰۰-۸۰۰

غشاهای ریزحفره آب‌دوست به‌طور گسترده در فرایندهای جداسازی جذب گاز استفاده شده‌اند [۱۱]. در جدول ۲، سطح تماس در واحد حجم تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی برخی از رایج‌ترین تجهیزات مقایسه شده است.

غشاهای رایج موجود در تماس‌دهنده‌های جدول ۲ از پلیمرهای آب‌گریزی تهیه شده که تراوایی بالایی دارند. ضخامت این غشاها ۱۰-۳۰۰ μm بوده، میکروفیلتری با اندازه حفره ۱-۰٫۱ μm می‌باشند. پارامتر مهم دیگر در جذب گاز، پایداری گرمایی غشا می‌باشد. غشاهای الیاف توخالی به‌طور سنتزی از مواد مختلفی که به دو گروه آلی (پلیمری) و غیر آلی (غالباً شیشه و سرامیک) طبقه بندی می‌شود، ساخته می‌شوند. مواد آلی پلیمری مهم‌ترین گروه مواد غشایی به‌خصوص در فناوری الیاف توخالی می‌باشند. جنس این غشاها معمولاً از مواد پلی‌اتر سولفون، پلی‌سولفون، پلی‌پروپیلن، پلی

طبیعی بسیار زیاد است. بنابراین فناوری‌های منعطف و موثر که قادر به زدایش گازهای اسیدی در محدوده گسترده‌ای از عملیات فرایندی و محدوده بالا از نرخ جریان هستند مورد نیاز است. جدول ۱، اجزا موجود در گاز مخازن همراه با ترکیب درصد اجزا در مخازن در کنار سطح مجاز از ترکیب درصد گازها برای انتقال توسط خطوط لوله را نشان می‌دهد.

همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، دی‌اکسید کربن یکی از رایج‌ترین آلودگی‌های موجود در گاز طبیعی است. این گاز می‌تواند با آب ترکیب شود و اسید کربنیک خورنده را تشکیل دهد. این موضوع لوله‌های آلیاژی خاصی می‌طلبد که به صورت قابل ملاحظه‌ای هزینه انتقال را می‌افزاید [۴]. اولین بار ایده استفاده از غشاهای الیاف توخالی برای بهبود زدایش دی‌اکسید کربن با استفاده از ریز حفره‌های غشایی پلی پروپیلن مرطوب نشده^۱ توسعه یافت که محلول هیدروکسید آبی در آن به‌عنوان جاذب بکار رفته بود [۵]. پژوهشگران غشاهای پلی اولفین را به همراه مایعات جدید جذب برای زدایش دی‌اکسید کربن از گازها به‌کار گرفتند [۶و۸]. اخیراً برخی از پژوهشگران زدایش دی‌اکسید گوگرد از جریان‌های گازی با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی، کاربردها، فواید و معایب تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی را با جزئیات بیشتر بررسی کرده‌اند [۹]. جذب دی‌اکسید کربن با استفاده از حلال‌های شیمیایی نیز در تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی بررسی شده است [۱۰]. در بررسی‌های اخیر، جنبه‌های مهم زدایش گازهای اسیدی با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشای گاز-مایع الیاف توخالی مانند جاذب‌های مایع، ترکیبات غشایی-جذب، مدول‌های غشای الیاف توخالی و توسعه مدل‌های غشاهای الیاف توخالی بررسی شده است. همچنین فواید و معایب فناوری، مدول‌های رایج و جهت‌گیری آینده تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع برای زدایش گاز اسیدی مورد توجه قرار گرفته است.

مشخصات غشا

در دهه‌های اخیر، تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع با

1. Non-Wetted
2. CORAL

جدول ۳: دمای انتقال شیشه ای برای پلیمرهای رایج [۱۵ و ۱۳].

پلیمر	T_g (°C)
پلی تترافلورواتیلن (PTFE)	۱۲۶
پلی پروپیلن (PP)	-۱۵
پلی اتیلن (PE)	-۱۲۰
پلی اترسولفون (PES)	۲۳۰
پلی سولفون (PS)	۱۹۰
پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)	-۴۰
پلی ایمید (کاپتان)	۳۰۰

جدول ۴: ویژگی های غشاهای الیاف توخالی

مرجع	تخلخل %	اندازه حفرات (μm)	OD (μm)	ID (μm)	غشا
[۷]	-	۰٫۰۵	۴۰۰	۲۰۰	پلی سولفون (PS)
[۱۳]	$۰٫۴۵ <$	۰٫۳۰ - ۰٫۲۰	۴۴۲	۳۴۴	پلی پروپیلن (PP)
[۱۶]	-	-	۸۵۰	۴۶۰	پلی اتیلن سولفون (PES)
[۱۷]	۰٫۵۲	۰٫۶۹	۱۶۰۰	۹۰۰	پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF)
[۱۷]	۰٫۶۵	۰٫۸ - ۰٫۶	۶۳۰	۳۳۰	پلی پروپیلن (PP)
[۱۸]	۰٫۸۲	-	۷۰۶	۴۸۲	پلی اتیلن (PE)
[۱۹]	۰٫۴۰	-	۱۷۰۰	۱۰۰۰	پلی تترافلورواتیلن (PTFE)

در تماس دهنده های غشایی ارائه شده است. دمای انتقال شیشه ای پلیمر عمدتاً توسط ساختار شیمیایی اش تعیین می شود که شامل قابلیت انعطاف پذیری زنجیره ای و واکنش های زنجیره ای می باشد. به طور کلی، عواملی که T_g یا T_m یا بلوری بودن غشا را افزایش می دهند، می توانند پایداری شیمیایی و گرمایی را افزایش دهند. اصولاً انواع مختلف غشا مانند غشاهای نفوذپذیر آب گریز متقارن یا غشاهای نامتقارن همراه با لایه های بسیار نازک می توانند به عنوان تماس دهنده های غشایی گاز-مایع مورد استفاده قرار گیرند [۱۵]. جدول ۴ ویژگی های غشاهای الیاف توخالی را نشان می دهد که در تماس دهنده های غشای جذب گاز مورد استفاده قرار می گیرند.

وینیلیدین فلوراید، مخلوط سلولز استات و مواد ترموپلاستیک، پلی اکریلونیتریل، پلی وینیل کلراید، پلی اورتان است. پلیمر مناسب برای ساخت غشا باید تراوش پذیری بالا برای افزایش عملکرد دوجزیی که از هم جدا می شوند. اگرچه در این صنعت مواد پلیمری زیادی در بازار مورد استفاده قرار می گیرد، اما پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی اترسولفون^۱، پلی وینیلیدین فلوراید، پلی وینیل پیرولیدین^۲ رایج ترین مواد مورد استفاده در ساخت غشاهای الیاف توخالی می باشند [۱۴]. تغییر در ماهیت غشا بستگی به دمای انتقال شیشه ای T_g برای پلیمرهای لاستیکی یا بستگی به نقطه ذوب T_m برای پلیمرهای بلوری دارد. بالاتر از این دماها، ساختار پلیمرها به طور قابل توجهی تغییر می یابد. در جدول ۳ دمای انتقال شیشه ای برخی از پلیمرهای مورد استفاده

1. PES

2. PVP

خصوصیات رطوبتی ترکیب مواد جذب کننده غشا

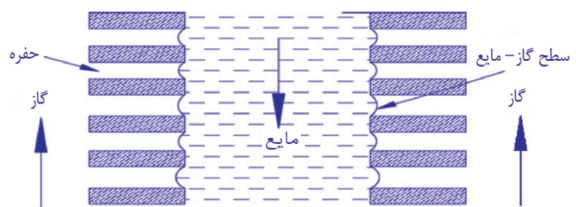
بر اساس مواد غشا و ویژگی‌های آب‌گریزی و آب‌دوستی آنها، حفرات غشا می‌توانند با گاز یا مایع برای مواد پر شوند. در عملیات روش مرطوب نشده (شکل ۱ الف) حفرات غشا کاملاً از گاز پر شده‌اند. این روش مرطوب نشده است که برای غشاهای آب‌گریز اتفاق می‌افتد. برای غشای آب‌دوست حفرات غشا کاملاً در طول زمان عملیات، پر از مایع می‌باشند (شکل ۱ ب). در روش مرطوب نشده می‌توان مقاومت نفوذ کمی در حفرات غشا به دست آورد [۱۰]. با وجود اینکه غشایی که در جذب گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد، به شدت آب‌گریز می‌باشد و می‌تواند در برابر رطوبت مواد جذب کننده مقاومت کند (شکل ۱ ج) محلول‌های جاذب مانند ترکیبات آبی آلکانولامین‌ها می‌توانند به درون حفرات غشای آب‌گریز نفوذ کرده، باعث رطوبت‌جزیی غشا شوند [۳ و ۱۲، ۲۰]. حفرات غشا به تدریج در طی مدت زمان طولانی عملیات مرطوب خواهند شد. روش رطوبت‌جزیی باعث می‌شود مقاومت انتقال جرم غشا به سرعت افزایش یابد و به طور قابل توجهی روی پایداری عملیات طولانی مدت تاثیر می‌گذارد [۲۱ و ۲۲]. یک الگوی ریاضی از طریق معادله لاپلاس و عملکرد توزیع اندازه حفره غشا بر مبنای مکانیسم رطوبتی توسعه داده شد. برای ساختار و مواد غشایی آب‌گریز، مقدار رطوبت‌جزیی حفرات غشا عمدتاً علاوه بر شرایط عملیاتی بستگی به کشش سطح و زاویه تماس بین مواد جذب کننده و سطح غشا دارد [۹]. کمترین فشاری را که به کار گرفته می‌شود تا وارد حفره غشا شود، می‌توان از طریق معادله‌ی لاپلاس - یانگ^۲ تخمین زد [۲۳ و ۲۴]:

$$\Delta P = (2\gamma \cos\theta) / r_{p,\max} \quad (1)$$

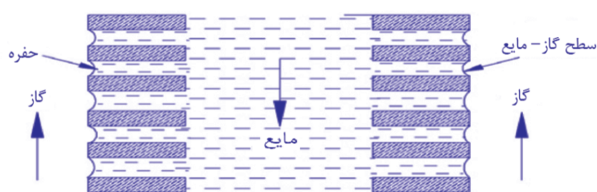
که در آن کشش سطح مایع، زاویه تماس و بیشینه شعاع حفره غشا می‌باشد.

مدول‌های غشایی الیاف توخالی

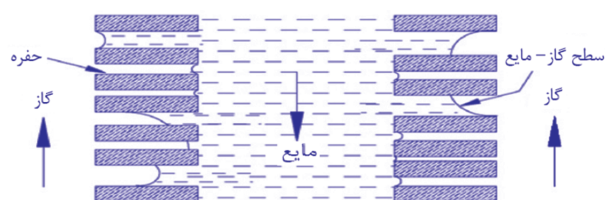
غشاهای لوله ای را می‌توان به سه دسته پوسته و لوله‌ای^۳،



الف) مدل غیر مرطوب شونده



ب) مدل سراسری مرطوب شونده



ج) مدل جزئی مرطوب شونده

شکل ۱: عملیات مدل‌های ریز حفره غشاهای الیاف توخالی و الگوهای مرطوب شونده حفرات [۲۵]

مویینه^۴، و الیاف توخالی تقسیم کرد. انتخاب شکل غشا و چیدن آن در یک سیستم بر پایه پارامترهای دقیق مهندسی برای رسیدن به هدفی خاص و نیز ملاحظات اقتصادی صورت می‌گیرد. برخی از مهم‌ترین این پارامترها شامل آسانی کار کردن، تمیز کردن، نگهداری، تراکم سیستم و امکان تعویض غشا می‌باشند [۲۶ و ۲۷]. اخیراً غشاهای الیاف توخالی بر پایه مواد آلیاژی ساده^۵ و گاهی پیچیده (پلی‌اترآمید، پلی‌بنزومیدازول) مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته‌اند [۲۸]. در غشاهای متخلخل، ساختار درونی، به سه گروه متقارن، نامتقارن و کامپوزیت

1. Gradually Wetted
2. Laplace –Young
3. Shell and Tube

4. Capillary
5. PES/PVP



شکل ۲: مدول جریان موازی الیاف توخالی تماس دهنده غشایی گاز-مایع [۳۱]

باشند. یانگ و کاسلر^۲ ساختار مدول های موازی و جریان عرضی را مورد بررسی قرار دادند. آنها مکانیسم کنترل کننده انتقال جرم غشا در موارد مختلف را توصیف نمودند [۳۱]. تحقیقات آنها مبنایی را برای طراحی مدول های غشایی الیاف توخالی فراهم آورد که برای تماس فاز گاز و مایع در موقعیت های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. این نوع مدول در شکل ۲ نشان داده شده است. سادگی در ساخت این مدول، حرکت سیال در پوسته و لوله، آسان بودن تخمین انتقال جرم غشا مزیت های این مدول می باشد.

۲- مدول جریان متقاطع

به طور کلی، عملیات جریان عرضی تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی ترجیح داده می شوند، زیرا چندین مزیت مانند: ضریب بالاتر انتقال جرم غشا، مجراهای مینیمم و افت فشار پوسته ای در مقایسه با تماس دهنده های جریان موازی را نشان می دهد. جذب فیزیکی گاز در تماس دهنده غشایی گاز-مایع الیاف توخالی با جریان عرضی مستطیل شکل به طور گسترده توسط دین دور و وریستیگ^۳ بررسی شده است [۳۰]. آنها آزمایشاتی را برای بررسی تاثیر پارامترهای مختلف مانند میزان جریان مایع و گاز و تراکم محلول بر روی عملکرد تماس دهنده های غشایی مایع-گاز با جریان عرضی مستطیلی

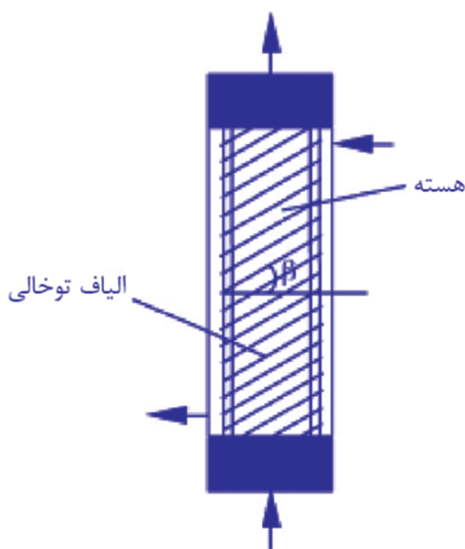
تقسیم می شود [۲۹]. در عملیات تماس دهنده های غشایی گاز-مایع، عملکرد غشا کمتر توسط غشا محدود می شود. بدین معنا که مدول غشا باید نه تنها به لحاظ ساختار شیمیایی غشا، بلکه باید موقعیت جریان و هندسه مدول غشا نیز در نظر گرفته شود. در این ساختار الیاف به طور تصادفی بر روی سطح غشا قرار می گیرند که منجر به توزیع غیریکنواخت الیاف می شود. از این رو ممکن است مجراهای شدید مایعات و کنارگذرهای بر روی قسمت سطح غشا ایجاد شود که منجر به کند شدن روند انتقال جرم در غشا شود [۳۰]. به علاوه محدودیت شدید جریان مایعات با توجه به قطر ورودی کوچک الیاف می تواند انتقال جرم در غشا را محدود کند. عملکرد نامناسب مدول غشایی الیاف توخالی، محدودیت زیادی را برای عملکرد آن در صنعت به وجود می آورد. از این رو بهبود انتقال جرم غشا موضوع مهمی برای پژوهشگران می باشد. به علاوه بسیاری از کارهایی که روی این بهبود تمرکز دارند، اهمیت زیاد ویژگی هایی مانند ترتیب الیاف، تراکم قرار گرفتن الیاف و جهت های نسبی جریان را می توان در مقالات یافت [۳۰، ۳۱].

۱- مدول جریان طولی^۱

در این مدول ها فاز مایع و گاز به طور موازی در دو سمت الیاف جریان دارند. این جریان ها می توانند همسو یا ناهمسو

1. Longitudinal Flow Module
2. Yang and Cussler

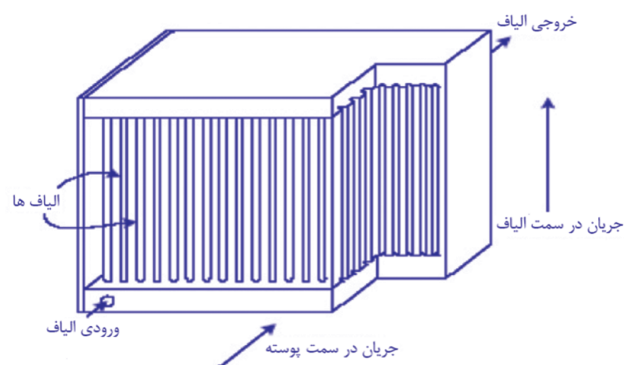
3. Dindore and Versteeg



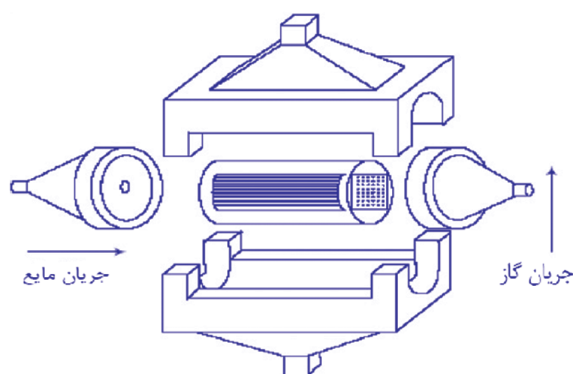
شکل ۴: مدول غشایی الیاف توخالی ماریپیج [۳۷]

۳- مدول ماریپیج

اخیرا به خاطر کاربرد غشاها در فرایندهای اولترافیلتراسیون^۱ و نانو فیلتراسیون^۲، توجه بیشتری به مدولهای ماریپیج شده است [۳۴،۳۱]. در این مدول مجراهای دارای منحنی برای ایجاد جریان ثانویه در مایعات مورد استفاده قرار می‌گیرد از این رو جریان درگیر شده و روند انتقال جرم تشدید می‌شود. یکی از مزیت‌های مهم مدول ماریپیج نسبت به سایر روش‌ها قابلیت هم زمان بودن انتقال جرم غشا هم در طرف پوسته و هم در طرف مجرا می‌باشد. لیو و همکاران^۵ مدول غشایی الیاف توخالی ماریپیج را پیشنهاد کرده، عملکرد انتقال جرم غشا را برای جداسازی اکسیژن حل شده در آب مورد آزمایش قرار دادند [۳۵]. آنها دریافتند که در مقایسه با مدولهای رایج، انتقال جرم غشا هم در پوسته و هم در لوله الیاف توخالی ماریپیج می‌تواند به طور قابل توجهی افزایش یابد. عملکرد مناسب انتقال جرم غشا می‌تواند به خاطر ایجاد جریان ثانویه در داخل الیاف ماریپیج و ناآرامی و درهمی زیاد بر روی پوسته باشد. مولین و همکاران^۶ مدول غشایی الیاف توخالی ماریپیج را در عملیات اکسیژنه شدن با جریان آب در داخل لوله را بررسی کردند [۳۶].



(الف)



(ب)

شکل ۳: مدولهای جریان عمودی تماس دهنده غشایی [۳۲]

شکل انجام داده‌اند.

شکل ۳ دو نوع مدول جریان عرضی را نشان می‌دهد. مدول الف توسط تنو و میپ^۱ فراهم شد و مدول ب توسط دین دور و ورستینگ پیشنهاد شد [۳۳]. وایک و همکاران^۲ نیز عملکرد مختلف تماس دهنده‌های غشایی مایع-گاز با جریان عرضی و جریان موازی را بر مبنای جریان یکسان در هر منطقه غشایی و جریان یکسان با مقادیر مختلف مدول مورد بررسی قرار دادند و در هر دو مورد مدولهای غشایی با جریان عرضی را موثرتر از مدولهای جریان موازی یافتند [۲۳].

1. TNO-MEP
2. Wick et al
3. Ultrafiltration

4. Nanofiltration
5. Liu et al
6. Moulin et al

سیستم‌های رایج جذب گاز مزیت‌های زیادی دارند، ولی معایب و مشکلاتی هم وجود دارد که کار بیشتری می‌طلبد تا به طور صحیح فناوری جذب گازهای اسیدی بررسی شود. وجود خود غشا مقاومت دیگری را برای انتقال جرم غشا به وجود می‌آورد که در ستون‌های جذب با آن مواجه نیستند. این مقاومت می‌تواند بر روی انتقال کلی جرم غشا و انتخاب پذیری تاثیر منفی بگذارد. مقاومت غشا را می‌توان با کاهش ضخامت غشا یا با افزایش نفوذپذیری سطح آن به حداقل رساند. به علاوه اگر غشاها توسط مواد جاذب مایع مرطوب شوند، مقاومت غشا می‌تواند مهم‌تر باشد [۴۰]. ونگ و همکاران [۲۲] تاثیر رطوبت غشا بر روی جذب دی اکسید کربن در تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی را مورد بررسی قرار دادند و نشان داده‌اند که کاهش ضریب کلی انتقال جرم غشا حتی اگر حفرهای غشا ۵٪ مرطوب باشند، ممکن است به ۲۰٪ برسد. رطوبت غشا با مواد جاذب نگرانی عمده ای برای عملکرد این فناوری می‌باشد. پراکندگی غیریکنواخت الیاف می‌تواند باعث مجراهای شدید مایعات و ایجاد کنار گذرهایی بر روی پوسته شود که منجر به کاهش روند انتقال جرم غشا شود. به علاوه محدودیت شدید جریان مایعات با توجه به قطر کم ورودی الیاف می‌تواند باعث محدود کردن انتقال جرم غشا در طرف مجرا شود. این عملکردهای نامناسب اغلب از معایب آن در ترکیب بندی می‌باشند که باعث محدودیت بیشتر استفاده از آن در صنعت می‌شود. از این رو مدول مناسب تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع باید نه تنها شیمی غشا در نظر داشته باشد، بلکه باید ترکیب بندی و هندسه آن مدنظر قرار گیرد. علاوه بر ویژگی‌های غشا و ترکیب بندی مدول و شرایط عملیاتی مانند فشار و دمای جذب مایع، دبی و غلظت جریان مایع و گاز نیز می‌تواند به طور قابل توجهی بر روی عملکرد جذب گاز غشا تاثیر بگذارد. فشار سمت مایع باید بیشتر از فشار سمت گاز باشد تا از شکل گیری حباب در طرف مایع در الیافی توخالی جلوگیری به عمل آورد که منجر به کاهش مولکول‌های گاز و ثبات عملیاتی می‌شود، ولی فشار بالاتر در سمت مایع می‌تواند منجر به رطوبت غشا در عملیات طولانی

نشان داد که وجود گردابه‌ها یا ماریچ‌ها عملکرد بهتری را در شرایط انتقال اکسیژن دارد. بنابراین این نوع مدول می‌تواند به عنوان روش دیگری برای بهبود انتقال جرم غشا باشد. شکل ۴ مدول ماریچ را نشان می‌دهد.

مزیت‌های تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع نسبت به سایر روش‌های جداسازی گاز

در تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع جداسازی غشا نه تنها با روش جذب ترکیب می‌شود، بلکه هر دو روش به طور کامل به درون یک تجهیزات گردآوری می‌شوند. در این روش می‌توان مزیت‌های هر دو روش را به طور کامل به دست آورد.

غشاهای چگال که معمولاً نفوذپذیر نمی‌باشند، برای جداسازی گازهای اسیدی در فشارهای نسبتاً بالا استفاده می‌شوند، ولی بهره برداری تجاری از غشاهای جداسازی گاز هنوز به خاطر تراوایی کم تا حدودی محدود می‌باشد [۳۸]. به علاوه، در غلظت پایین گازهای اسیدی نیروی محرکه برای جداسازی گاز کاهش می‌یابد و مقدار قابل توجهی از گاز در طرف محل نفوذپذیر هدر می‌رود. این مشکل وقتی شدیدتر می‌شود که گازهای اسیدی به طور یکسان از هم جدا شوند. به طور کلی استفاده موفقیت‌آمیز تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع از الیاف توخالی نسبت به روش‌های جذب رایج بستگی به سیستم گاز-مایع، غشای مورد استفاده و شرایط عملیاتی دارد [۱۳]. با استفاده از غشاهای الیاف توخالی برای زدایش گازهای اسیدی، شیوه جذب غشایی گاز چندین مزیت اقتصادی را نسبت به سایر جذب کننده‌های رایج گاز، شامل هزینه سرمایه‌گذاری و قدرت پمپاژ پایین ارائه می‌دهد [۳۹]. اگرچه پژوهش‌های بسیار زیادی بر روی تحلیل اقتصادی فناوری جذب غشایی گاز انجام گرفته، ولی همچنان این فناوری، از فناوری‌های نوین جهانی محسوب می‌گردد.

معایب تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع

اگرچه تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع نسبت به

نیز می‌تواند نقش مهمی برای بهبودی انتقال جرم غشا در سمت گاز و در سمت مایع ایفا نماید. بنابراین توسعه مدول جدید برای بهبودی انتقال جرم غشا می‌تواند موضوع تحقیقات آینده باشد. ۴- به منظور تجاری کردن این فناوری لازم است که جابجایی گاز اسیدی بر مبنای شرایط واقعی بخار گاز به صورت بخار طبیعی گاز تجزیه و تحلیل شود. جذب هم زمان گازهای اسیدی مختلف در دمای بالا یا فشار بالا می‌تواند به طور قابل توجهی بر روی روند جذب در تماس‌دهنده‌های غشایی تاثیر بگذارد، ولی در بیشتر گازهای قبلی یا گاز اسیدی خالص یا ترکیب با نیتروژن^۱ یا اکسیژن^۲ در دمای محیط و فشار پایین به صورت بخار گاز در روند جذب به کار گرفته می‌شود.

نتیجه‌گیری

تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی گاز-مایع روشی نوین برای جداسازی گازهای اسیدی از بخار گاز می‌باشد. این روش مزیت‌های غشا و جذب را با هم تلفیق می‌کند که مزیت‌های زیادی را نسبت به سیستم‌های رایج جذب گاز و غشاهای جداسازی گاز نشان می‌دهد. انتخاب شکل غشا و چیدن آن در یک سیستم بر پایه پارامترهای دقیق مهندسی برای رسیدن به هدفی خاص و نیز ملاحظات اقتصادی صورت می‌گیرد. برخی از مهم‌ترین این پارامترها شامل سهولت کار کردن، سهولت تمیز کردن، سهولت نگهداری، تراکم سیستم و امکان تعویض غشا می‌باشند. پژوهش‌های عمده بر روی تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی گاز-مایع مورد بررسی قرار گرفته است و یافته‌ها به طور برجسته به جنبه‌های مهم این فناوری مانند مزیت‌ها و معایب، مدول‌های غشایی الیاف توخالی و خصوصیات رطوبتی ترکیب مواد جذب‌کننده‌ی غشا به‌طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفته است. تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی گاز-مایع با ویژگی‌های مفید و مزیت‌ها می‌توانند با سیستم غشاهای جداسازی گاز و جذب‌کننده‌های رایج جداسازی گازهای اسیدی رقابت کنند، ولی تلاش جهت توسعه بیشتر تحقیقات تا تجاری کردن این فناوری لازم می‌باشد.

شود [۲۳]. اگرچه افزایش دمای مایع جاذب می‌تواند میزان واکنش را در جذب شیمیایی افزایش دهد، ولی ممکن است کشش سطح مایع را به طور قابل توجهی کاهش دهد که منجر به مرطوب شدن آسان‌تر غشا می‌شود یا می‌تواند در ویژگی‌های غشا در عملیات طولانی تغییر ایجاد کند. بنابراین بهترین عملکرد جذب گاز در غشاهای الیاف توخالی را می‌توان با کنترل کردن پارامترهای عملیاتی در شرایط مطلوب بدست آورد.

موقعیت فعلی و جهت‌گیری آینده

اگرچه تماس‌دهنده‌های جذب گاز با استفاده از غشاهای الیاف توخالی با حفره‌های ریز در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند، ولی هنوز بیشتر پژوهش‌ها در مرحله آزمایشگاهی می‌باشد. همانطور که در بخش‌های پیشین نیز اشاره شد، بیشتر پژوهش‌های فعلی بر روی رطوبت غشا تمرکز دارند. ویژگی‌های مواد غشا و جاذب مایع می‌توانند مشکل پایداری در استفاده‌های صنعتی را برطرف نمایند. بنابراین باید خاطر نشان ساخت که اگرچه بعضی از کاربردهای صنعتی برای زدایش گازهای اسیدی موجود می‌باشد، ولی تلاش بسیار زیادی جهت بررسی جنبه‌های مختلف فناوری باید صورت پذیرد تا به شکل تجاری قابل استفاده باشد. بدین منظور پیشنهادتی وجود دارد که بررسی آنها در پژوهش‌های آینده مهم می‌باشد.

۱- پایداری غشا در عملیات جذب گاز از دیدگاه اقتصادی مهم می‌باشد. برای دستیابی به این هدف بعضی از معیارها مانند توسعه ساختار غشا و مواد ویژگی‌های مواد جاذب مایع باید در پژوهش‌های آینده در نظر گرفته شوند.

۲- به منظور جایگزین کردن سیستم‌های رایج جذب گاز با تماس‌دهنده‌های غشایی گاز-مایع نه تنها تجزیه و تحلیل فنی، بلکه تحلیل اقتصادی از سیستم تماس‌دهنده غشا برای زدایش گازهای اسیدی باید در نظر گرفته شود، ولی کمتر به این نکته در مقالات اشاره شده است.

۳- اگر چه مواد جاذب غشای مایع مهم‌ترین عوامل برای زدایش گاز اسیدی محسوب می‌شوند، ولی ترکیب بندی مدول

1. N₂

2. O₂

منابع

1. Esato, K. and Eiseman, B. Experimental evaluation of Core-Tex membrane oxygenator. *Journal of Thorac. Cardiovascular Surg* vol. 69, 1975, pp.690-697.
2. Feron, P.H.M. Jansen, A.E. and Klaasen, R. Membrane technology in carbon dioxide removal, *Energy Convers. Manage* vol. 23, 1992, pp.421-428.
3. Zhang, H.Y. and R. W, Liang, D.T. and Tay J. H. Theoretical and experimental studies of Membrane wetting in the Membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption. *Journal of membrane science* vol. 308, 2008, pp.162-170.
4. D. W. Wallace, *Crosslinked hollow fiber membranes for natural gas purification and their manufacture from novel polymers*. United States Texas: The University of Texas at Austin, 2004.
5. Qi, Z. and Cussler, E.L. Micro porous hollow fibers for gas absorption. Part1: mass transfer in the liquid. *Journal of membrane science* vol. 23, 1985, pp.321-332.
6. Feron, P. H. M. and Jensen, A. E. CO₂ to resend dedicated absorption liquids: perform prospects. *Tech* vol. 127, 2002, pp.231-242.
7. Ren, J. Wang, R.H.Y. Zhang, Z.Li. Liang, D.T. and Tay, J.H. Effect of PVDF doperheology on the structure of hollow fiber Membranes used for CO₂ capture. *journal of membrane science* vol. 281, 2006, pp.334-344.
8. Lee, H.K. Jo, H.D. Choi, W.K. Park, H.H. Lim, C.W. and Lee, Y.T. Absorption of SO₂ hollow fiber Membrane contactors using various aqueous absorbents. *Desalination* vol. 200x, 2006, pp.334-344.
9. Gabelman, A. and Hwang, S.T. Hollow fiber membrane contactors. *Journal of membrane science* vol. 159, 1999, pp.61-106.
10. Liou, J.L. and Chen B.H. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow Fiber membrane contactors. *Tech* vol 1.4, 2005, pp.109-122.
11. Joao, G. and et al. *Hollow fiber contactors in Membrane processes in separation and purification*. Kluwer Academic Publishers, 1994.
12. Yan, S.P. Fang, M.X. Zhang, W.F. Wang, S.Y. and Cen, K.F. Exper from flue gas using hollow fiber mental study on the separation of CO₂ Membrane contactors without wetting, *Fuel Process. Techno* vol. 88, 2007, pp.109-122.
13. Bottino, A. Capannelli, G. Comite, A. Felice, R.D. and Firpo, R. CO₂ removal from a gas stream by Membrane contactor. *Techno* vol.1. 59, 2008, pp.85-90.
14. Mohammadi T., Saljoghi E., Evaluation of membranes and membrane processes used in blood purification. *Iranian Chemical Engineering*, vol.7, 33, 2009 (Persian).
15. Tcharyawut, S.A, Feng, C. ang, R.W. Jiraratananon, R. and Liang, D.T. Effect of Membrane structure on mass transfer in the Membrane gas-liquid contacting Process using micro porous PVDF hollow fibers. *Journal of membrane science* vol. 285, 2006, pp.85-90.
16. Mansourizadeh, A. and Ismail, A.F. Hollow fiber gas-liquid Membrane contactors for acid gas capture: A review. *Journal of hazardous materials*, vol. 171, 2009, pp.38-53.
17. Singh, D. and Kamalesh, K. Sirkar *Desalination by air gap Membrane distillation using a two hollow-fiber-set Membrane module*. *Journal of membrane science*, 2012, in press.
18. Nishikawa, N. shibashi, M.I. Ohata, H. and Akutsu, N. CO₂ removal by hollow fibers gas-liquid contactor, *Energy Convers. Manage* vol. 36, 1995, pp.38-53.
19. Wang, D. Teo, W.K. and Li, K. Removal of H₂S to ultralow concentrations using a symmetric hollow fiber Membrane module. *Techno* vol. 127, 2002, pp.33-40.
20. DeMontigny, D. Tontiwachwuthikul, P. Chakma, A. Using polypropylene and Polytetrafluoroethylene

- membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption. *Journal of membrane science*, vol. 277, 2006, pp.33-40.
21. Mavroudi, M. Kaldis, S.P. and Sakell, G.P. Reduction of CO₂ emissions by a Membrane contacting process. *Fuel*, vol. 82, 2003, pp.2153-2159.
 22. Wang, R. Zhan, H.Y. Feron, P.H.M. and Liang, D.T. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in micro porous hollow fiber Membrane contactors. *Techno* vol. 146, 2005, pp.2153-2159.
 23. Malek, A. Li, K. and Teo W.K. Modeling of micro porous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions. *Chemicals engineering* vol. 36, 1997, pp.784-793.
 24. Kim, B.S. and Harriott, P. Critical entry pressure for liquids in hydrophobic Membranes. *Journal of colloid Interface science* vol. 115, 1987, pp.784-793.
 25. Lu, J.G., Zheng, Y.F. Cheng, M.D. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption, *Journal of Membrane. Science*. Vol. 308, 2008, pp.180-190.
 26. Sadeghi M, Vafaei Manesh A. *An Introduction to Membranes & Processes*. 1sted. Tehran: Sepahan; 2010 (Persian).
 27. Zheng; Cui, deMontigny, Daid. A review of CO₂ capture using hollow fiber membrane contactors, *Carbon Management*, Vol 4, Number 1, February 2013, pp.69-89.
 28. Hashemi L, Akhbari K, Morsali A. Framework of metal-organic (MOFs) compounds a new class of nanoporous material. *Nanotechnology* 2011, 154 (Persian).
 29. Madaeni SS, Rahimpour A. *Industrial Membrane Processes*. 1st ed. Cheshmeye honar va danesh; 2006 (Persian).
 30. Dindore, V.Y. and Versteeg, G.F. Gas-liquid mass transfer in a cross-flow hollow fiber module: an alytical model and experimental validation. *Heat and mass transfer* vol. 48, 2005, pp.3352-3362.
 31. Yang, M.C. and Cussler, E.L. Designing hollow fiber contactors. *AIChE* vol. 32, 1986, pp.3352-3362.
 32. Dindore, V.Y., Versteeg G.F., Gas-liquid mass transfer in a cross-flow hollow fiber module: analytical model and experimental validation. *Int. Journal. Heat Mass Transfer* vol. 48, 2005, pp.3352-3362.
 33. Wickramasinghe, S.R. Semmens, M.J. and Cussler, E.L. Mass transfer in various hollow fiber geometries. *Journal of membrane science* vol. 69x, 1992, pp.3352-3362.
 34. Mallubhotla, H. Schmidt, M. Lee, K.H. and Belfort, G. Flux enhancement during dean vortex tubular membrane nanofiltration: 13 effects of concentration and solute type. *Journal of membrane science* vol.153, 1999, pp.259-269.
 35. Liu, L. Ding, Z. Ma, R. and Yang, Z. Mass transfer enhancement in coiled hollow fiber membrane modules. *Journal of membrane science* vol. 264, 2005, pp.259-269.
 36. Moulin, P. Rouch, J.C. Serra, C. Clifton, M.J. and Aptel, P. Mass transfer improvement by secondary flows: Dean Vortices in coiled tubular Membranes. *Journal of membrane science*, vol. 114, 1996, pp.235-244.
 37. Liu, L., Li, L., Ding, Z., Ma, R., Yang, Z., Mass transfer enhancement in coiled hollow fiber membrane modules. *Journal Membrane Science*, vol 264x, 2005, pp.235-244.
 38. Klaassen, R. Feron, P. Jansen, A. Membrane contactor applications. *Desalination* vol. 224, 2008, pp.81-87.
 39. Favre, E. Carbon dioxide recovery from post combustion processes: Can gas permeation Membranes compete with absorption? *Journal of membrane science* vol. 294, 2007, pp.81-87.
 40. Wang, K.Y. Chung, T.S. and Gryta, M. Hydrophobic PVDF hollow fiber Membranes with narrow pore sized is attribution and ultra-thins kin for the fresh water production through membrane distillation. *Chemical engineering science* vol. 63, 2008, pp.2587-2594.