

مطالعه و بررسی عملکرد غشاهای توسعه یافته بر پایه پلی سولفون در فرایند جداسازی هوا

کاظم شفیعی، سید سعید حسینی*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۱۲/۱۲ پذیرش: ۹۴/۷/۱

چکیده

امروزه به دلیل کاربردهای فراوان اکسیژن و نیتروژن به خصوص در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، فرایند جداسازی هوا بیش از پیش مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته است. استفاده از فناوری غشایی به علت مصرف پایین انرژی، صرفه اقتصادی و سایر مزایای دیگر نسبت به سایر روش‌های مرسوم نظیر تقطیر سرمایشی و جذب سطحی از جذابیت بیشتری در جهان برخوردار است. با این وجود، این فرایند در صنایع کشورمان همچنان غالباً با روش تقطیر سرمایشی که بسیار انرژی بر و پرهزینه است انجام می‌پذیرد. پایداری مکانیکی بالا، مقاومت حرارتی و شیمیایی خوب و همچنین عملکرد مناسب جداسازی هوا غشاهای تهیه شده از پلی سولفون باعث شده است که این پلیمر طی سالیان اخیر به ماده‌ای پر کاربرد در ساخت انواع غشا به‌ویژه در حوزه جداسازی هوا تبدیل شود. مقاله پیش‌رو به بررسی روند طراحی، ساخت و توسعه غشاهای بر پایه پلی به منظور استفاده در فرایند جداسازی هوا می‌پردازد.

کلمات کلیدی: جداسازی هوا، فناوری غشایی، غشاهای پلیمری، پلی سولفون، بهبود عملکرد

مقدمه

هوای محیط ترکیبی از گازهای اکسیژن، نیتروژن، آرگون و مقادیر کمی بخار آب و کربن دی اکسید می‌باشد. به طور تقریبی به میزان ۷۹ درصد هوای محیط از گاز نیتروژن و ۲۱ درصد آن از گاز اکسیژن تشکیل شده است. از این‌رو از هوای محیط به عنوان ماده خام برای تولید اکسیژن و نیتروژن با خلوص متفاوت استفاده می‌شود [۱]. البته حجم بسیار زیاد هوای موجود در کره زمین نیز دلیل معتبری برای انتخاب آن به عنوان ماده خام تولید اکسیژن و نیتروژن شده است. البته از منابع دیگری نیز می‌توان برای تولید اکسیژن و نیتروژن استفاده کرد ولی حجم تولید این گازها به روش‌های دیگر به اندازه حجم تولید

*saeid.hosseini@modares.ac.ir

توسط هوای محیط نخواهد بود.

امروزه جداسازی هوا برای تولید اکسیژن و نیتروژن خالص اهمیت زیادی به‌ویژه در صنایع شیمیایی دارد. کاربردهای رایج نیتروژن شامل پوشش‌دهی تجهیزات، پاک‌سازی لوله‌ها و ظروف، به‌عنوان ماده بی‌اثر افزودنی به فرایندهای شیمیایی و حفاری متوازن چاه‌های نفتی می‌باشد. حال آن‌که هوای غنی از اکسیژن عمدتاً برای افزایش راندمان سوخت در کوره‌ها، سلول‌های سوختی، تنفس در موارد پزشکی، غواصی زیر دریا، سوخت هواپیما، زیست‌فناوری، تخریب مواد زائد پرخطر، تبدیل ذغال‌سنگ به گاز، تصفیه پساب، جوشکاری، پرورش ماهی و میگو و خرچنگ و صدف، فرایندهای زیستی و تخمیر و تولید پراکسیدها استفاده می‌شود. بنابراین نیاز به حجم بالای تولید اکسیژن و نیتروژن همواره وجود دارد [۱-۴]. تا کنون از سه روش مهم تقطیر سرمایشی^۱، جذب سطحی با نوسان فشار^۲ و فرایندهای غشایی برای جداسازی هوا به شکل تجاری استفاده شده است [۵]. فرایند جداسازی هوا با روش تقطیر سرمایشی در شرایط دمایی بسیار پایین در حدود ۱۷۰- تا ۱۹۰- درجه سانتی‌گراد عمل می‌کند تا اجزای هوا را بر اساس اختلاف در دمای نقطه جوششان جدا کند. در مقابل فرایند جذب سطحی با نوسان فشار، یک واحد عملیاتی گسترده برای جداسازی و خالص‌سازی گازهاست که بر پایه قابلیت جذب سطحی جامدات و نگه‌داشتن انتخابی گازها عمل می‌کند.

جداسازی گاز با استفاده از غشا در ۲۰ سال اخیر کاربردهای صنعتی زیادی پیدا کرده است. توماس گراهام^۳ اولین فردی بود که در حدود ۲۵ سال پیش شدت تراوایی بسیاری از گازها را اندازه‌گیری کرد. در خلال دهه ۸۰ میلادی شرکت دو^۴ سیستم غشایی جنرون^۵ را عرضه کرد که اولین واحد غشایی صنعتی برای جداسازی نیتروژن از هوا بود. سپس شرکت‌های اوبه^۶ و دوپونت^۷ با ساختن غشاهایی با گزینش پذیری بالا پا به عرصه رقابت گذاشتند و در مجموع در آن زمان نیمی از بازار تولید نیتروژن را فرایندهای غشایی به دست گرفتند. اولین غشایی که برای تولید نیتروژن از هوا مورد استفاده قرار گرفت پلی (۴- متیل ۱- پنتن) و اتیل سلولوز با گزینش پذیری ۴ بود [۶]. لورد رایلی^۸ نخستین کسی بود که تراوایی نسبی اکسیژن و نیتروژن و آرگون را در لاستیک تعیین کرد. همچنین وارد و هدمن^۹ نخستین بررسی را برای استفاده از غشای لاستیکی سیلیکونی برای به دست آوردن جریان غنی از اکسیژن انجام دادند که این هم به علت قابلیت تراوایی بالای این غشای لاستیکی برای اکسیژن و گزینش پذیری متوسط گاز اکسیژن نسبت به نیتروژن بود. تلاش برای دستیابی به مواد با گزینش پذیری و تراوایی بیشتر همچنان ادامه دارد [۷].

¹ Cryogenic distillation

² Pressure swing adsorption (PSA)

³ Thomas Graham

⁴ Dow

⁵ Generon

⁶ Ube

⁷ DuPont

⁸ Lord Rayleigh

⁹ Ward and Hedman

فرایندهای جداسازی غشایی از دهه ۱۹۶۰ کاربردهای صنعتی یافتند و برخی از آنها مانند جداسازی گازها توسط غشا عمری کم‌تر و در حدود ۲۵ سال دارند. در خلال این دوره زمانی این فرایندها کاربردهای متنوعی در صنایع یافته و رشد چشم‌گیری در بازار فروش به‌دست آورده‌اند. به عنوان مثال، متوسط رشد سالیانه بازار فروش فرایندهای غشایی در فاصله زمانی سال‌های ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۱ در آمریکا ۸٪ بوده است [۸]. این روند که آینده روشنی را برای فرایندهای این فناوری نوید می‌دهد، عمدتاً به‌دلیل مزایای ویژه فرایندهای این فناوری در مقایسه با سایر روش‌های قدیمی نظیر جذب با حلال، جذب سطحی، فرایندهای تقطیر سرمایشی و ... می‌باشد.

عمده ترین متقاضیان تحقیقات در زمینه جداسازی غشایی گازها در کشورمان، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی هستند. این صنایع فناوری جداسازی غشایی گازها را برای بازیافت هیدروژن، هیدروکربن‌ها، شیرین‌سازی گازهای ترش، جداسازی هوا و تولید نیتروژن، نم زدایی و جداسازی هلیوم مورد استفاده قرار می‌دهند. در حوزه جداسازی گازها توسط غشا، این فناوری در کشورمان به جز چند مورد محدود، تاکنون مورد استفاده قرار نگرفته است. در صنعت پالایش گاز کشور ایران از فناوری غشایی برای شیرین‌سازی گازهای ترش، نم زدایی، بازیافت هیدروکربن‌ها و تنظیم نقطه شبنم گاز و همچنین جداسازی هلیوم از گاز طبیعی استفاده شده است؛ اما متأسفانه تاکنون برای جداسازی هوا با وجود نیاز بسیار فراوان به حجم بالای مصرف گاز نیتروژن از این فناوری استفاده نشده است و همچنان از روش قدیمی تقطیر سرمایشی که هزینه‌های گزافی نیز دارد استفاده می‌شود.

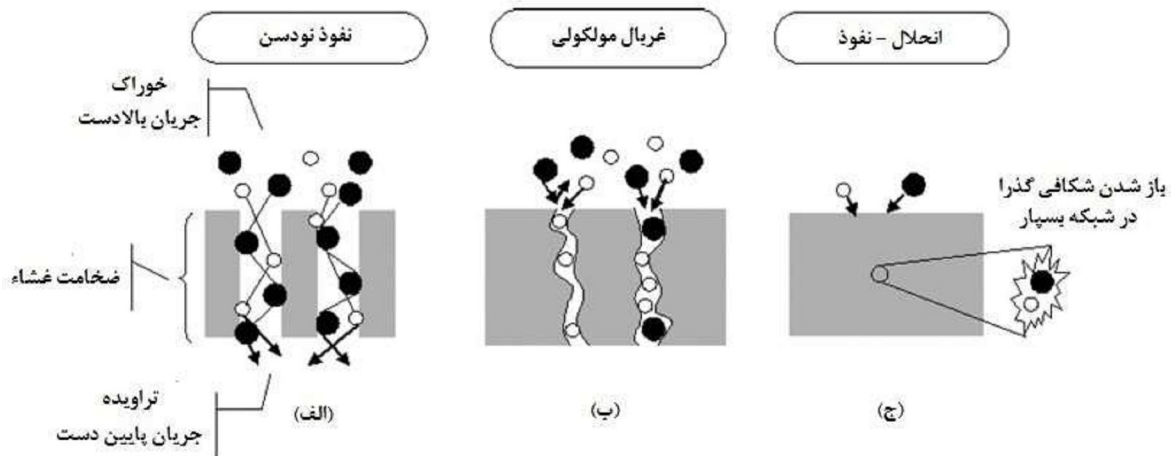
تنها مورد استفاده از فناوری غشایی برای فرایند جداسازی هوا در کشورمان با عنوان مولدهای غشایی گاز نیتروژن ساخت شرکت تگاس^۱ کشور روسیه ارائه شده است. این مولدها هوای محیط اطراف را فشرده کرده و با وارد کردن آن به درون غشاهای الیاف توخالی موجود در درون مدول غشایی، گاز نیتروژن مورد نیاز را تامین می‌کنند. این مولدهای نیتروژن غشایی توانایی تولید گاز نیتروژن تا خلوص ۹۹/۹٪ را با صرف کم‌ترین هزینه دارا می‌باشند و برای تولید نیتروژن گازی به صورت مستقیم از هوای محیط طراحی شده‌اند و در محدوده‌ی دمایی ۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد امکان کاربرد دارند. مولدهای گاز نیتروژن غشایی مدل AMU، به‌صورت کاملاً اتوماتیک عمل کرده و با داشتن امکان کنترل از راه دور دارای اعتماد پذیری بالایی می‌باشند. طول عمر استاندارد برای این پکیج‌های تولید نیتروژن غشایی برابر ۱۸۰۰۰۰ ساعت یا ۲۰ سال می‌باشد. عموماً عمر غشاها در فرایند جدا سازی گازها در صورت عبور خوراک تمیز بیش از ۱۰ سال می‌باشد و مصرف کم انرژی برای جداسازی، سادگی فرایند و حجم و وزن کم تجهیزات از مزایای این تکنولوژی است. همچنین در مناطق دور افتاده که امکان حضور تمام وقت نیروی انسانی وجود ندارد، می‌توان با استفاده از این تکنولوژی بدون نیاز به حضور انسان و یا با حداقل نیروی انسانی بر عملکرد فرایند نظارت کرد.

اما کاربرد غشاها برای جداسازی گازها چالش‌هایی در پیشرو دارد، به طور کلی غشاها را از نظر ساختار به دو

^۱TEGAS

دسته متخلخل و چگال تقسیم می‌کنند. غشاهای متخلخل نفوذپذیری بالا اما گزینش پذیری پایین دارند؛ از طرف دیگر غشاهای چگال، گزینش پذیری بالا و نفوذپذیری پایینی دارند. غشاهای متخلخل را می‌توان در فرایندهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون استفاده کرد و غشاهای غیرمتخلخل (چگال) را می‌توان در فرایندهای جداسازی گازها و تراوش تبخیری به کار برد. البته برخی از غشاهای متخلخل نیز برای جداسازی ایزوتوپ های مختلف مورد استفاده و بهره برداری قرار گرفته اند. دلیل این تقسیم‌بندی، نیاز متفاوت برای استفاده از پلیمرها به‌عنوان غشا می‌باشد. بازدهی غشاهای پلیمری با زمان کاهش می‌یابد که دلیل آن گرفتگی، تراکم، تخریب شیمیایی و ناپایداری حرارتی است. به‌دلیل این محدودیت در پایداری حرارتی و امکان فرسایش و تخریب شیمیایی، غشاهای پلیمری در فرایندهای جداسازی گازهای فعال (از نظر شیمیایی) و دمای بسیار بالا استفاده نمی‌شوند. اما ساخت این‌گونه غشاها در مقیاس بزرگ، آسان‌تر و کم هزینه‌تر است. غشاهای غیرآلی علاوه بر دارا بودن پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب، قابلیت عبور شار بیشتری از گاز را در مقایسه با غشاهای پلیمری دارند. غشاهای غیرآلی قادر به تأمین گزینش پذیری و نفوذپذیری به میزان پنج تا ده برابر بیشتر از مواد پلیمری متداول هستند. اما از طرف دیگر ساخت غشاهای غیرآلی در مقیاس بزرگ با پیچیدگی و هزینه‌های بیشتر روبه‌رو است.

در حالت کلی سه ساز و کار انتقال گاز از میان غشاها وجود دارد که عبارتند از نفوذ نودسن، غربال مولکولی و انحلال - نفوذ که در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به کاربرد عمده غشاهای غیر متخلخل (چگال) برای فرایند جداسازی گاز، به علت ابعاد بسیار کوچک (آنگستروم) مولکول‌های گاز، ساز و کار غالب انتقال گاز از نوع انحلال - نفوذ (شکل ۱ ج)) است که در آن فرض می‌شود که فشار در درون غشا یکنواخت است و گرادیان پتانسیل شیمیایی در عرض غشا به‌عنوان گرادیان غلظت توصیف می‌شود. این ساز و کار شامل سه مرحله جذب در مرز جریان بالادست غشا، نفوذ فعال از میان غشا و دفع یا تبخیر در مرز جریان پایین دست غشامی‌باشد [۹].



شکل ۱. سازوکارهای مختلف نفوذ و انتقال گاز از میان غشا [۹]

در غشاهای چگال جداساز گازها، انتخاب نوع پلیمر مستقیماً عملکرد غشا (گزینش‌پذیری و شار عبوری) را

تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین انتخاب جنس غشا در افزایش بهره‌وری سیستم امری مهم و ضروری محسوب می‌شود. شار نفوذ گاز از میان غشاهای چگال (J_x) طبق قانون اول فیک (معادله ۱) رابطه مستقیمی با اختلاف فشار جزئی جزء نفوذی در محفظه‌های جریان بالادست و جریان پایین دست P_b و P_l و رابطه معکوسی با ضخامت غشا (l) دارد که با اعمال ضریب تراوایی ماده در گاز x (P_x) به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$J_x = P_x \left(\frac{P_b - P_l}{l} \right) \quad (۰۱)$$

ضریب تراوایی بر اساس دو ضریب نفوذ و جذب D_x و S_x به صورت معادله (۲) تعریف می‌شود:

$$P_x = D_x S_x \quad (۰۲)$$

ضریب جداسازی ایده‌آل (α) یا همان گزینش پذیری برای جفت گازهای A و B برابر نسبت ضرایب تراوایی آن‌هاست (معادله ۳) [۳]:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B} \quad (۳)$$

از انواع غشاهای مورد استفاده در جداسازی اکسیژن از هوا می‌توان غشاهای مایع، غشاهای غربال مولکولی کربن، غشاهای سرامیکی تماس یونی و غشاهای پلیمری را نام برد. غشاهای پلیمری به دلیل ویژگی‌هایی مانند استحکام مکانیکی مناسب، مقاومت شیمیایی و فیزیکی مناسب، ارزان و در دسترس بودن بیش از مواد دیگر مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته‌اند. در این میان، غشاهای پلیمری ساخته شده از پلی سولفون^۱ سهم عمده‌ای را در فرایند جداسازی هوا با استفاده از فناوری غشایی دربردارند. با توجه به تراوایی و گزینش پذیری پلی سولفون این پلیمر برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن بسیار نویدبخش و امید دهنده است [۱۰].

معیارهای انتخاب غشاهای جداسازی هوا

قطر سینتیکی مولکول‌های اکسیژن $3/46$ آنگستروم^۲ و مولکول‌های نیتروژن $3/64$ آنگستروم است. اختلاف ناچیز بین قطر سینتیکی مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن جداسازی هوا را با پیچیدگی‌های خاصی روبرو نموده است [۳]. بنابراین غشایی که اندازه حفراتش بین اندازه قطر سینتیکی مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن باشد می‌تواند توسط ساز و کار غربال مولکولی عملیات جداسازی مولکول‌های هوا را به طور مناسبی انجام دهد ولی در عمل، طراحی و ساخت غشاهایی با این اندازه حفرات بسیار مشکل یا حتی غیرممکن است. از سوی دیگر گاز نیتروژن نسبت به تمام مواد شیمیایی دیگر در فرایندهای مختلف بی‌اثر عمل کرده و تقریباً

^۱ Polysulfone

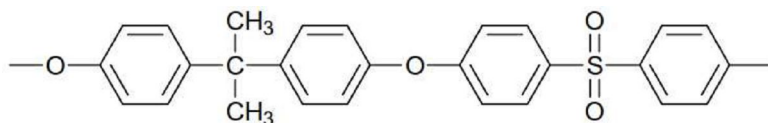
^۲ Angstrom (Å)

راهی برای زدودن نیتروژن وجود ندارد، اما امکان این که گاز اکسیژن نسبت به موادی تمایل یا گرایش داشته باشد وجود دارد. بنابراین ساخت غشایی پلیمری که پلیمر آن نوعی تمایل و یا گرایش به مولکول‌های اکسیژن داشته باشد مورد توجه واقع شده است. در سال‌های اخیر از حامل^۱ های گاز اکسیژن که معمولاً از جنس فلز هستند و به مولکول گاز اکسیژن گرایش دارند برای فرایند جداسازی هوا با فناوری غشایی استفاده شده است. در این روش حامل‌های گاز باید به طور یکنواخت در کل شبکه غشای پلیمری توزیع شوند.

یکی دیگر از تفاوت‌های گاز اکسیژن با گاز نیتروژن این است که مولکول‌های اکسیژن خاصیتی پارامغناطیسی دارند یعنی در حضور میدان مغناطیسی خارجی خاصیت مغناطیسی از خودشان بروز می‌دهند ولی مولکول‌های نیتروژن در حضور میدان مغناطیسی خارجی هیچ واکنشی نشان نمی‌دهند. بنابراین پیش بینی می‌شود طراحی و ساخت غشایی مغناطیسی امکان جداسازی مناسب هوا را فراهم نماید [۳]. با توجه به ابعاد بسیار کوچک مولکول‌های گاز غشای پلیمری ساخته شده باید ساختاری چگال داشته باشد که این امر توسط استفاده از پلیمرهای شیشه‌ای بهتر از پلیمرهای پلاستیکی یا نرم صورت می‌گیرد. با این که این غشاها تراوایی کمتری نسبت به غشاهای متخلخل دارند ولی گزینش پذیری قابل ملاحظه‌شان، امتیازی گران بهاست و نحوه‌ی عملکردشان را مناسب می‌کند.

روند توسعه غشاهای بر پایه پلی سولفون

در سال ۱۹۷۰ میلادی شرکت مونسانتو^۲ نخستین دستگاه جداساز گاز را برای جداسازی هوا بر مبنای غشای ترکیبی متشکل از پلی سولفون و لاستیک سیلیکونی طراحی و پیاده سازی کرد. پلی سولفون قابلیت تراوایی گاز رضایت‌بخش و گزینش پذیری قابل قبولی دارد. این خواص و هزینه نسبتاً کم آن باعث شده است که پلی سولفون به عنوان ماده پر مصرف غشا مورد استفاده قرار گیرد [۱۱]. واحد تکراری این پلیمر در شکل ۲ نشان داده شده است. به طور کلی می‌توان غشاهای تهیه شده از پلی سولفون را به دو دسته غشاهای تخت و الیاف توخالی تقسیم کرد.



شکل ۲. ساختار شیمیایی واحد تکراری پلیمر پلی سولفون [۱۲]

غشاهای تخت

• غشاهای سنتزی

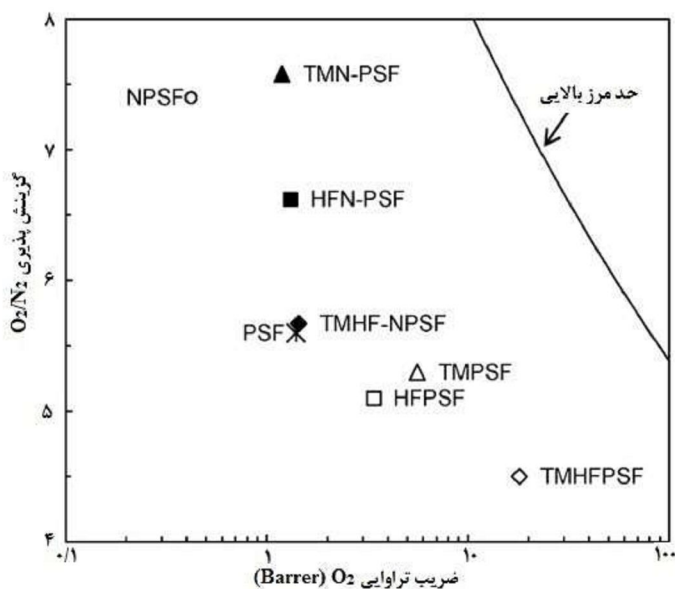
کاماچو و همکارانش^۳ کوپلیمرهای پلی سولفونی تترا متیل (TM-NPSF)، هگزافلورو

^۱Carrier

^۲Monsanto

^۳Camacho et al

(HF-NPSF) و تترا متیل هگزا فلورو (TMHF-NPSF) را توسط تک پارهایشان سنتز کرده و سپس آن‌ها را با حل کردن در حلال کلروفرم و ریخته‌گری محلول به صورت غشا درآورده و خواص انتقال گازشان را بررسی کردند [۱۳]. با مشاهده افزایش دمای انتقال شیشه‌ای این نوع کوپلیمرهای پلی سولفونی سنتز شده نسبت به پلی سولفون‌های دیگر، به این نتیجه رسیدند که استحکام مکانیکی بهتری حاصل شده است. از بین این سه کوپلیمر سنتز شده بالاترین ضریب تراوایی گازها برای غشای TMHF-NPSF به دست آمد که به علت مقادیر بالاتر حجم آزاد متوسط این نوع کوپلیمر نسبت داده شد. همچنین کم‌ترین گزینش پذیری گاز O_2/N_2 نیز برای آن به دست آمد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود کوپلیمرهای پلی سولفونی سنتز شده نسبت به پلی سولفون‌های دیگر به منحنی معروف حد مرز بالای روبسون^۱ نزدیک‌ترند لذا خواص جداسازی هوای بهتری ارائه می‌کنند. با توجه به این که ضریب تراوایی گازها با حاصل ضرب ضریب نفوذ و ضریب حلالیت آن‌ها رابطه مستقیم دارد، آزمایش‌های انجام شده حاکی از این است که ضرایب نفوذ گاز اکسیژن برای این سه کوپلیمر برابر بوده اما ضرایب حلالیت TMHF-NPSF از بقیه کمی بیش‌تر بوده که منجر به افزایش ضرایب تراوایی شده است [۱۳].



شکل ۳. مقایسه گزینش پذیری و ضریب تراوایی گاز اکسیژن برای کوپلیمرهای پلی سولفونی سنتز شده و سایر پلی سولفون‌ها [۱۳]

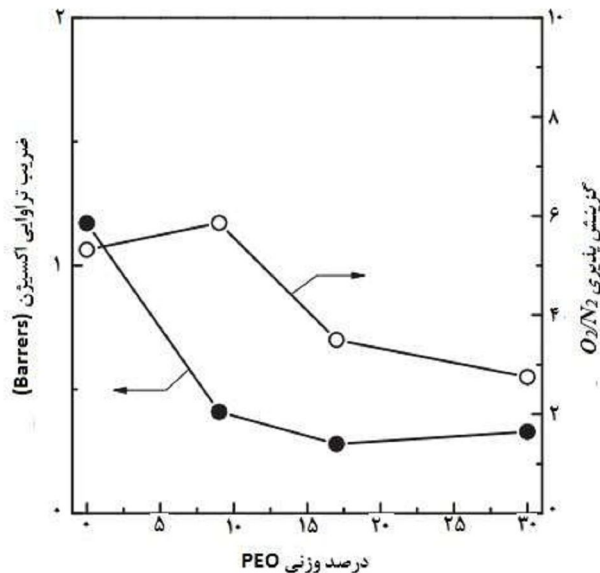
در پژوهشی مشابه کیم و همکارش^۲ کوپلیمری متشکل از پلی سولفون - پلی اتیلن اکساید^۳ را سنتز کرده و از آن غشاهایی با ترکیب درصدی مولی ۵ تا ۲۰ پلی اتیلن اکسید تهیه نمودند [۱۴]. آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی این غشاها نشان داد که در این غشاها هیچ جدایش فازی (مشاهده‌ی تنها یک T_g در

^۱Robeson upper-bound limit

^۲Kim et al

^۳PSF-PEO

همه نمونه‌ها) رخ نداده است. با افزایش محتوای پلی اتیلن اکساید در غشای کوپلیمری حاصل، بر خلاف انتظار میزان تراوایی گاز اکسیژن کاهش یافت (شکل ۴) زیرا از آنجایی که تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس از غشاهای کوپلیمری، ساختار بی‌نظم غشاها را نشان داده بود انتظار می‌رفت که با افزایش محتوای پلی اتیلن اکساید در غشا، میزان ضریب تراوایی گازها نیز افزایش یابد. این رفتار به درجه جدایش فازی کم‌تر به علت سازگاری مناسب بین پلی سولفون و پلی اتیلن اکساید در سیستم کوپلیمری و همچنین کم‌تر بودن میزان حلالیت گازها در پلی اتیلن اکساید نسبت داده شد [۱۴].



شکل ۴. تغییرات گزینش پذیری و ضریب تراوایی گاز O₂ با افزایش محتوای PEO در غشای کوپلیمری حاصل در دمای ۳۵°C [۱۴]

• آمیزه پلیمری

در زمینه آمیزه‌های پلیمری، کاپانتایداکیس و همکارانش^۱ تراوش گازها را از میان غشاهای تخت متشکل از آمیزه پلیمری پلی سولفون و پلی ایمید^۲ بررسی کردند [۱۱]. در این پژوهش انحلال پذیری و سازگاری کامل دو پلیمر از طریق آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی آمیزه پلیمری به اثبات رسید. نتایج حاصل از تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن در آمیزه پلیمری نشان داد که این گازها هیچ برهم‌کنشی با شبکه پلیمری نداشته و ضرایب تراوایی‌شان به طور یکنواخت بین مقادیر ضرایب تراوایی گازها در حالت غشاهای متشکل از پلیمرهای خالص تغییر می‌کنند. گزینش پذیری گاز اکسیژن به نیتروژن برای غشاهای آمیزه پلیمری بین اعداد ۴/۵ تا ۵ متغیر بود که البته کمی بهتر از مقادیر گزینش پذیری برای غشاهای پلیمر خالص است

^۱Kapantaidakis et al

^۲Polyimide (Matrimid 5218)

[۱۱].

• غشای شبکه ترکیبی

وانگو همکارانش^۱ غشای شبکه ترکیبی متشکل از پلی سولفون و نانو بلورهای زئولیت^۲ 4A سنتز شده را برای جداسازی هوا طراحی کردند [۱۵]. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در غشاهای محتوی ۱۵ و ۲۵ درصد وزنی نانو بلور نسبت به پلی سولفون، نانوبلورها به خوبی درون فاز پلیمر توزیع شدند و سطح این غشاها بسیار صاف بود. اما برای غشای محتوی ۳۰ درصد وزنی یا بیش تر نانو بلورها فازهای جدا شده‌ای مشاهده شد که احتمالاً ناشی از تنش انقباضی شبکه پلیمر به علت خروج حلال در حین تبخیر بوده است. نتایج جداسازی هوا برای این غشاها در جدول ۱ نشان داده شده است. افزایش تراوایی گاز مشاهده شده در این جدول با افزایش محتوای نانو بلورها به صورت نظری امری غیرعادی است که این رویداد به علت سازگاری مناسب فصل مشترکی بین نانو بلورهای زئولیت و پلی سولفون و عدم وجود فضاهای گزینش ناپذیر بیان شده است [۱۵].

جدول ۱. نتایج عملکرد جداسازی هوا برای غشاهای پلی سولفون و شبکه ترکیبی آن با نانو بلور زئولیت 4A [۱۵]

پلیمر	درصد وزنی نانو بلور	تراوایی O_2 (Barrer)	تراوایی N_2 (Barrer)	گزینش پذیری O_2/N_2
پلی سولفون	۰	۱/۳	۰/۲۲	۵/۹
پلی سولفون	۱۵	۱/۵	۰/۲۳	۶/۴
پلی سولفون	۲۵	۱/۸	۰/۲۳	۷/۷

در پژوهشی دیگر در این حوزه، کیم و همکارانش^۳ با استفاده از سیلیکای MCM-48 مزومتخلخل سنتز شده و پلی سولفون غشای شبکه ترکیبی ساختند [۱۶]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از غشای حاصل نشان داد که پلیمر با ذرات MCM-48 سنتز شده به خوبی چسبیده بوده و هیچ فضای گزینش ناپذیری پیرامون ذرات MCM-48 وجود نداشت. نتایج به دست آمده از ضرایب تراوایی گازها حاکی از این بود که با افزودن ۱۰ درصد وزنی ذرات MCM-48 به غشای پلی سولفونی تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن ۸۵ درصد افزایش یافته و گزینش پذیری خیلی کم افزایش یافت. اما با افزودن ۲۰ درصد وزنی ذرات MCM-48 به غشای پلی سولفونی تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن ۳/۲ برابر افزایش یافته و گزینش پذیری کمی کاهش یافت. از آنجایی که ذرات MCM-48 نقش پرکن غیرقابل تراوا را در ساختار غشای پلی سولفونی ایفا کرده و بین زنجیره‌های پلیمر قرار گرفته‌اند باعث افزایش تعداد گذرگاه‌های پیوسته در فاز غشای پلیمری شده‌اند. مطابق شکل ۵، به علت افزایش میزان گذرگاه‌های پیوسته، نفوذ مولکول‌های گاز اکسیژن و نیتروژن در غشای محتوی ۲۰ درصد وزنی MCM-48 می تواند راحت تر از غشای محتوی ۱۰ درصد وزنی آن صورت گیرد [۱۶].

¹Huanting et al

²Zeolite 4A nanocrystals

³Kim et al



شکل ۵. تأثیر محتوای افزودنی ذرات MCM-48 بر گذرگاه‌های غشای پلی سولفون: الف) تشکیل گذرگاه ناپیوسته (۱۰ درصد وزنی MCM-48) ب) تشکیل گذرگاه پیوسته (۲۰ درصد وزنی MCM-48) [۱۶]

کیم و همکارانش^۱ در پژوهشی دیگر غشای شبکه ترکیبی متشکل از نانو لوله‌های کربنی تک دیواره عامل‌دار شده^۲ و پلی سولفون تهیه کردند [۱۷]. به منظور انحلال پذیری، SWNT را توسط واکنشی عامل‌دار کردند؛ چرا که SWNT دست‌نخورده اگر درون فاز پلی سولفون قرار بگیرد تجمع می‌کند و توده‌هایی پراکنده در غشای پلی سولفونی ایجاد می‌کند اما SWNT عامل‌دار شده به خوبی می‌تواند در غشای پلی سولفونی توزیع شود. با اندازه‌گیری میزان جذب گازها در غشای شبکه ترکیبی مشاهده شد که با افزایش محتوای SWNT از ۲/۵ تا ۱۵ درصد وزنی، میزان جذب گازهای اکسیژن و نیتروژن افزایش نسبی‌ای داشته که به علت وجود SWNT بوده است. با افزودن ۵ درصد وزنی SWNT عامل‌دار شده به غشای پلی سولفون، تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن تقریباً ۴۰ درصد افزایش یافت. اما اگر محتوای SWNT بیش‌تر از ۱۵ درصد شود این ذرات می‌توانند پیچیدگی‌هایی در مسیر نفوذ مولکول‌های گاز به وجود آورند و تراوایی گاز را کاهش دهند. در ضمن گزینش پذیری غشا با افزایش SWNT تغییر چندانی نکرد و این حاکی از این بود که غشای حاصل برای هوا گزینش پذیر نبوده است [۱۷].

از دیگر فعالیت‌های انجام گرفته در این راستا آن و همکارانش^۳ از پلی سولفون و نانوذرات غیر متخلخل سیلیکای دودی شده^۴ غشایی شبکه ترکیبی ساخته و مورد آزمون قرار دادند [۱۸]. این نانو ذرات وقتی که غلظتشان در غشای شبکه ترکیبی زیاد می‌شود (از ۵ تا ۲۰ درصد حجمی) تجمع کرده و به صورت توده‌هایی از نانو ذرات در فاز پلیمر در می‌آیند. نتایج به دست آمده از مقادیر تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن بیانگر افزایش تراوایی با افزایش درصد حجمی نانو ذرات سیلیکای دودی است (شکل ۶) اما به علت افزایش بیش‌تر تراوایی نیتروژن نسبت به اکسیژن، گزینش پذیری کمی کاهش یافت.

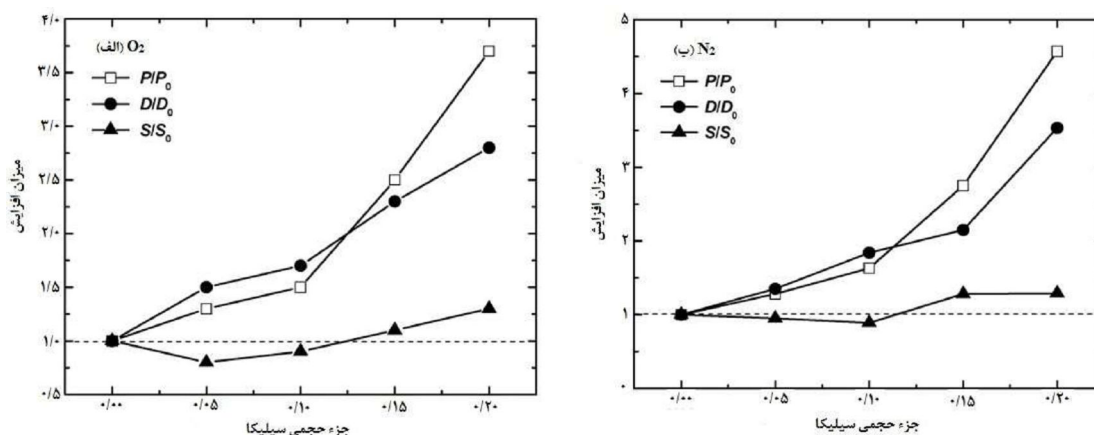
¹Kim et al

²SWNT

³Ahn et al

⁴Fumed Silica

چون افزودن نانو ذرات غیر متخلخل به پلیمرهای شیشه‌ای که حجم آزاد زیادی دارند (مانند پلی سولفون) منجر به افزایش حجم آزاد آن‌ها توسط فاصله انداختن بین بسته‌های زنجیره پلیمری و ایجاد حجم فضاهای خالی بیش‌تر در غشا خواهند شد، در نتیجه گذرگاه‌های فضایی بیش‌تری برای نفوذ مولکول‌های گاز فراهم می‌شود و تراوایی افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۶ برای درصدهای حجمی ۵ تا ۱۰ افزودنی، کاهش کمی در میزان ضریب جذب غشا و برای درصدهای حجمی ۱۵ تا ۲۰ افزایش ضریب جذب مشاهده شده است. زیرا این پرکن به طور ذاتی میزان حجم جذب پلیمر را کاهش داده بود اما در صورت افزایش غلظت آن در غشای نانوکامپوزیت حاصل به میزان بیش از ۱۰ درصد وزنی، افزایش بیش‌تر حجم آزاد اضافی بر میزان کاهش حجم جذب پلیمر غلبه کرده و باعث افزایش ضریب حلالیت و متعاقباً ضریب تراوایی غشاهای نانوکامپوزیت حاصل شد [۱۸].



شکل ۶. روند تغییرات ضرایب تراوایی، نفوذ و حلالیت غشای پلی سولفون با افزایش نانو ذرات سیلیکای دودی شده: (الف) گاز O₂ و (ب) گاز N₂ [۱۸]

در پژوهشی متفاوت که توسط رفیازه و همکارش^۱ انجام گرفت، غشای شبکه ترکیبی از پلی سولفون و نوعی غربال مولکولی کربن تهیه شده از پلی اکریلونیتریل^۲ که توسط محلول ۱ تا ۱۰ درصد وزنی پلی وینیل پیرولیدون کولیدون^۳ در ایزوپروپانول، اصلاح سطحی شده بودند ساخته و ارزیابی کردند [۱۹]. این اصلاح باعث سازگاری پلی سولفون با غربال مولکولی کربن در پی چسبیدنشان و ناپدید شدن فضاهای خالی موجود در فصل مشترک این دو ماده بود. سازگار نبودن غربال مولکولی اصلاح نشده منجر به ایجاد فضاهای خالی گزینش ناپذیر بین فصل مشترک پلیمر با آن و در نتیجه وقوع پدیده جریان نفوذ گاز نودسن از این گذرگاه-ها خواهد شد. بنابراین تراوایی گازهای O₂ و N₂ با افزودن غربال مولکولی کربن اصلاح نشده به بالاترین

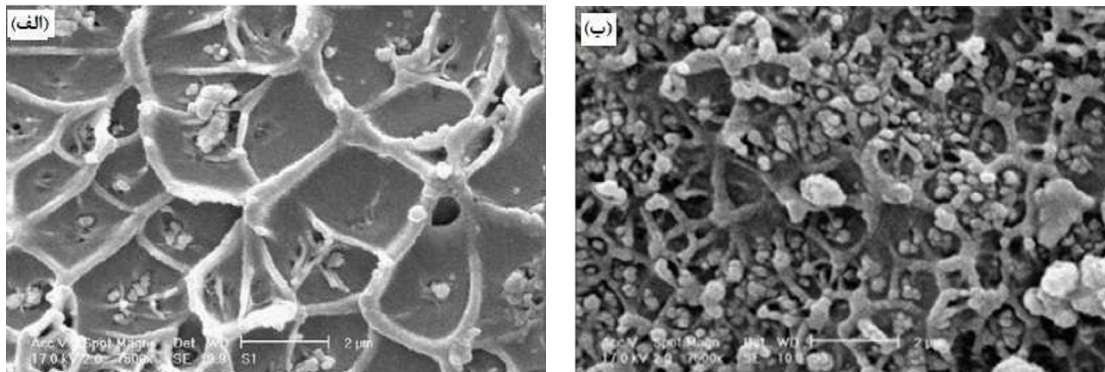
¹Rafizah et al

²PAN

³PVP K-15

میزان رسیده ولی گزینش پذیری را کاهش داده بود. اما تراوایی گازها برای افزودنی غربال مولکولی اصلاح شده زیاد و گزینش پذیری آن $1/7$ برابر غربال مولکولی کربن اصلاح نشده بود [۱۹].

درستی و همکاریانش^۱ در دانشگاه تربیت مدرس نیز در همین راستا دست به پژوهشی در این زمینه زده‌اند. غشایی که آن‌ها طراحی کردند متشکل از آمیزه پلیمری پلی سولفون و ماتریمید و افزودنی زئولیت ZSM-5 بود [۲۰]. در این پژوهش مشاهده شد که با افزایش غلظت زئولیت در غشای آمیزه از 10% ($1/4$) افزایش تراوایی O_2 نسبت به حالت بدون افزودنی) به 20% درصد وزنی (34% افزایش تراوایی O_2 نسبت به حالت بدون افزودنی) به علت ناسازگاری فصل مشترکی بین پلیمر و زئولیت و چسبندگی ضعیف بین آن‌ها، تجمع ذرات زئولیت و تشکیل فضاهای خالی گزینش ناپذیر اتفاق افتاده است که قطر این فضاهای خالی بزرگ‌تر از قطر مولکول‌های گازهای اکسیژن و نیتروژن بوده و نقش غربال مولکولی بودن زئولیت را کم‌رنگ کرده است (مطابق با شکل ۷). با این وجود، حضور ذرات زئولیت در ساختمان غشا باعث پایداری گرمایی بهتر این نوع غشاها شده است. همچنین با افزایش غلظت زئولیت تا 20% درصد وزنی مقادیر ضرایب تراوایی گازهای O_2 و N_2 کمی افزایش یافته و گزینش پذیری کاهش یافت که به علت ایجاد فضاهای خالی گزینش ناپذیر در حین افزودن زئولیت به آمیزه بیان شد [۲۰].



شکل ۷. تصاویر SEM از مقطع عرضی غشاهای آمیزه پلیمری PSE/PI (۵۰/۵۰): (الف) 10% وزنی ZSM-5 (ب) 20% وزنی ZSM-5 [۲۰]

در پژوهشی در این زمینه که در دانشگاه فردوسی مشهد صورت گرفته است جومکیان و همکاریانش^۲ ابتدا نانو ذرات سیلیکای مزومتخلخل MCM-48 را سنتز کرده و سپس سطح آن را به وسیله غوطه‌ور نگه‌داشتن آن در دی متیل دی کلروسیلان^۳ مایع به مدت ۳ شبانه‌روز اصلاح کردند و در نهایت از این ماده برای ساخت غشای شبکه ترکیبی با پلی سولفون استفاده کردند [۲۱]. همچنین غشای حاصل را توسط محلول سیلیکونی پوشش دهی کردند. تأثیر اصلاح سطح نانو ذرات در از بین بردن فضاهای خالی گزینش ناپذیر غشای حاصل بوده است. آزمایش‌ها نشان داده که با افزایش محتوای MCM-48 اصلاح شده از 10% تا 40% درصد وزنی در

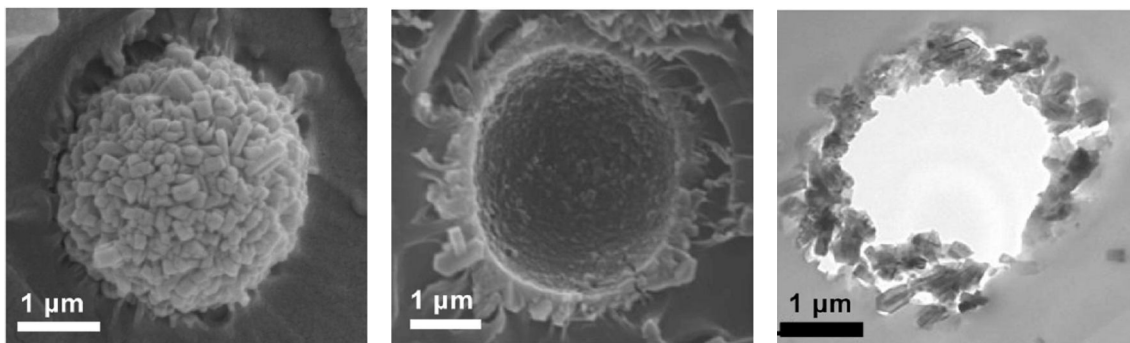
^۱Dorosti et al

^۲Jomekian et al

^۳DMDCS

غشا، ضرایب تراوایی گاز اکسیژن و نیتروژن به ترتیب ۳ و ۴/۴ برابر شد؛ ضمن این که گزینش پذیری کاهش قابل ملاحظه‌ای نداشت. این افزایش تراوایی نیز به علت وجود حفراتی به اندازه ۲۱ آنگستروم در چارچوب MCM-48 بود با در نظر گرفتن این نکته که با افزودن این چارچوب‌ها به غشا، مولکول‌های گاز با مقاومت کم‌تری در طول جریان نفوذشان از میان غشا مواجه خواهند شد قابل بیان است. ضمن این که مولکول اکسیژن به علت کوچک‌تر بودن قطرش نسبت به نیتروژن سریع‌تر نفوذ می‌کند. پس از پوشش دهی غشاها نیز میزان تراوایی گازها کمی کاهش یافته اما گزینش پذیری کمی زیادتر شد؛ زیرا پوشش دهی سطح غشا باعث بر طرف شدن نواقص موجود در سطح آن شده بود [۲۱].

در همین راستا زورنوزا و همکارانش^۱ از گوی‌های ژئولیت توخالی^۲ و پلی سولفون غشایی شبکه ترکیبی طراحی کردند [۲۲]. شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از حضور این گوی‌های توخالی را نشان می‌دهد که به خوبی به علت ویژگی آب‌گریز بودنشان به پلیمر چسبیده‌اند. با افزودن این مواد به غشای پلی سولفون، سختی آن بیش‌تر شده است (افزایش T_g). بهترین ضریب تراوایی گاز اکسیژن و گزینش پذیری برای غشای حاوی ۸٪ وزنی از این گوی‌ها در پلی سولفون به دست آمد. بهبود گزینش پذیری به ایجاد پیوند خوبی بین پلیمر و زبری سطح خارجی گوی‌های ژئولیت توخالی و بهبود در ضریب تراوایی به شکستن زنجیره‌های پلیمر و ایجاد فضای آزاد و همچنین فضاهای خالی موجود در ساختمان این گوی‌ها نسبت داده شد [۲۲].



شکل ۸. تصاویر SEM و TEM از مقطع عرضی یک غشای شبکه ترکیبی حاوی ۸٪ وزنی HZS در پلی سولفون [۲۲]

ساوجی و همکارانش^۳ در پژوهشی جدید غشایی متشکل از پلی سولفون و درشت مولکول‌های اصلاح‌کننده سطح (SMM) که به دو صورت آب دوست (LSMM) و باردار (cSMM) در آمده بودند طراحی کردند [۲۳]. در این مقاله از سه نوع ضد حلال حمام انعقاد به نام‌های متانول، اتانول و ایزوپروپانول استفاده شد. میزان

^۱Zornoza et al

^۲Hollow Zeolite spheres

^۳Savoji et al

تراوش پذیری گازها با افزایش زمان غوطه‌وری غشای پلی سولفون محتوی درشت مولکول آب دوست در ضد حلال کاهش یافته (به علت کم‌تر بودن پارامتر حلالیت LSMM نسبت به پلی سولفون) و برای ضد حلال متانولاین تراوایی بیش‌ترین مقدار بوده است اما مقادیر گزینش پذیری تغییر چندانی نکرده است. همچنین با افزایش زمان غوطه‌وری مشابه با غشای پلی سولفون محتوی درشت مولکول آب دوست، میزان تراوش پذیری گازها در غشای پلی سولفون محتوی درشت مولکول باردار نیز کاهش یافته ولی گزینش پذیری برای ضد حلال ایزوپروپانول به شدت افزایش یافته است. این افزایش گزینش پذیری را مانند LSMM نمی‌توان تنها به پارامتر حلالیت نسبت داد چون cSMM ذراتی باردارند. گروه‌های عاملی سولفونات موجود بر روی ذرات cSMM به سرعت توسط حلال NMP حلال پوشی می‌شوند. چون ثابت دی الکتریک ضد حلال ایزوپروپانول کم‌تر از حلال NMP است میزان حلال پوشی ذرات کاهش یافته و نیروی دافعه الکترواستاتیکی یون‌های سولفونات کم‌تر شده در نتیجه زنجیره‌های پلیمر می‌توانند به هم فشرده‌تر شوند و ساختاری با تراکم بیش‌تر پدید آورند که این یعنی گزینش پذیری غشا افزایش می‌یابد [۲۳].

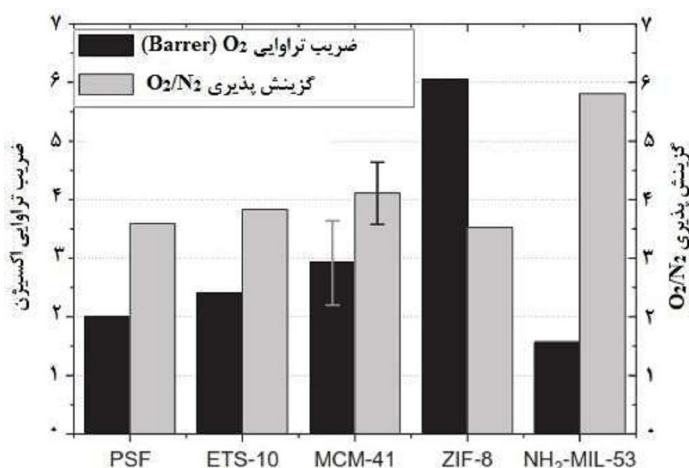
هارولد و همکارانش^۱ از چارچوب‌های آلی-فلزی MIL-101(Cr) سنتز شده به عنوان افزودنی به غشای پلی سولفون استفاده کرده‌اند تا خواص انتقال گاز غشایی شبکه ترکیبی را بسنجند [۱۲]. در این پژوهش چسبندگی خوبی بین شبکه پلیمر و این چارچوب در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شده بود. آزمون تراوایی گازهای O₂ و N₂ نشان داد که ضریب تراوایی اکسیژن تا ۴ برابر برای غشای محتوی ۲۵٪ وزنی MIL-101 افزایش یافت به طوری که گزینش پذیری تغییر چندانی نداشت. با بررسی میزان حجم آزاد موجود در این غشاهای شبکه ترکیبی به این نتیجه رسیدند که افزایش ضرایب تراوایی به علت تغییر در حجم آزاد پلی سولفون نبود بلکه این افزایش به دلیل اضافه شدن حجم آزاد درون ذرات پرکن MIL-101 بیان شد [۱۲].

از دیگر تحقیقات انجام شده در این زمینه می‌توان به پژوهش پور افشاری و همکارانش^۲ اشاره کرد [۲۴]. آن‌ها نانو ذرات سیلیکا را سنتز کرده و آن را در پلی سولفون توزیع کرده و غشایی شبکه ترکیبی طراحی کردند. همچنین سه نوع حلال مختلف برای تهیه محلول‌ها به کار رفته است. تصاویر میکروسکوپی از سطوح و مقاطع عرضی غشاهای ترکیبی حاکی از تشکیل توده‌های نانو ذرات سیلیکا در ساختار غشاها بوده است. به علت غیرقابل تراوا بودن این نانو ذرات در غشا به عنوان یک مانع در مقابل جریان نفوذی گازها عمل کرده و با افزودن آن‌ها حتی به میزان ۵٪ وزنی به غشای پلی سولفون با کاهش حجم آزاد غشای پلیمری و ایجاد گذرگاه‌هایی با پیچش زیاد، میزان تراوایی گازها کاهش یافت. همچنین با مقایسه حلال‌ها مشاهده شد که هرچه اندازه مولکولی حلال بزرگ‌تر باشد قابلیت نفوذ گاز در غشای تهیه شده از آن بیش‌تر خواهد شد. این رفتار به این دلیل است که وقتی حلالی با اندازه مولکولی بزرگ‌تر تبخیر می‌شود حجم آزاد بیش‌تری در غشای تهیه شده بر جای می‌گذارد که در نتیجه آن نفوذپذیری غشا افزایش می‌یابد. با افزودن ۵٪ وزنی نانو

¹Harold et al

²Pourafshari et al

ذرات سیلیکا به غشای تهیه شده تنها ۴٪ افزایش گزینش پذیری به دست آمد [۲۴]. بورمن و همکارانش^۱ با استفاده از پلی سولفون و ۴ نوع پرکن مختلف به نام‌های تیتانوسیلیکات (ETS-10)، گوی‌های سیلیکای مزومتخلخل (MCM-41)، چارچوب‌های آلی - فلزی ZIF-8 و NH₂-MIL-53 که همگی سنتز شده بودند، غشایی شبکه ترکیبی به روش پوشش دهی چرخشی ساخته و آن‌ها را با هم مقایسه کرده‌اند [۲۵]. از ویژگی‌های مهم این پرکن‌ها سازگاری مناسب با پلی سولفون بوده که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشاهده شد. طبق شکل ۹ بیش‌ترین میزان ضریب تراوایی برای غشای محتوی ZIF-8 و بالاترین گزینش پذیری برای غشای محتوی NH₂-MIL-53 به دست آمده است. کاهش ضریب تراوایی در غشای محتوی NH₂-MIL-53 به دلیل سفت شدن شبکه پلیمر در حضور این مواد و در نتیجه ایجاد تنش در زنجیره‌های پلیمر در طول تبخیر حلال بود که منجر به کاهش حجم آزاد نزدیک سطح ذره شد. افزایش مقدار ضریب تراوایی غشای محتوی ZIF-8 نیز به علت داشتن ویژگی غربال مولکولی این چارچوب و در نتیجه وجود حجم آزاد بیش‌تر در ساختار غشای حاصل بیان شد [۲۵].



شکل ۹. میزان تراوایی گاز اکسیژن و گزینش پذیری در غشاهای شبکه ترکیبی ساخته شده از پلی سولفون [۲۵]

• غشاهای چند لایه

دو و همکارانش^۲ از پلی سولفون ریز متخلخل به عنوان زیرلایه یک پلیمر سنتزی به نام پلی دی متیل آمینو اتیل متکرلیت^۳ به منظور جداسازی هوا استفاده کردند [۲۶]. این پلیمر سنتزی نوعی پلیمر کاتیونی است که پس از سنتز و ایجاد پیوندهای عرضی در ساختارش دارای بار مثبت خواهد بود. نتایج حاصل از این بود که میزان تراوایی گاز اکسیژن تقریباً یک واحد بیش‌تر از تراوایی گاز نیتروژن بوده اما نسبت به تراوایی گازهای دیگر خیلی کم‌تر بوده‌اند. چون این گازها غیر قطبی‌اند و میزان حلالیتشان در غشای حاصل محدود

¹Burmam et al

²Duet al

³PDMAEMA

است [۲۶].

• غشای اصلاح شده

هاپکینز و همکارش^۱ سطح غشای تخت نامتقارن پلی سولفونی را در یک راکتور پلاسما با استفاده از مخلوط گازی متان و فلئورو تکپار و یک لایه پلیمری پلاسمای متان خالص که از قبل توسط تخلیه تابش گاز کربن تترافلئورید CF_4 مورد عملیات قرار گرفته بود اصلاح کردند [۲۷]. از آنجایی که CF_4 گازی است که قابلیت پلیمری شدن ندارد به شکل ماده پلیمری پلاسما در نمی‌آید، در عوض منجر به پیوند زدن بخش فلئورین آن به سطوح پلیمری می‌شود. بنابراین در حین تخلیه تابش CF_4 غشاها متحمل واکنش فلئوریناسیون می‌شوند. پلیمریزاسیون پلاسمای گاز متان روی غشای نامتقارن پلی سولفون تراوش گازهای اکسیژن و نیتروژن را در آن افزایش داد ولی گزینش پذیری اکسیژن به نیتروژن را نسبتاً کاهش داد. این رفتار متناقض (افزایش تراوایی با افزودن یک لایه بر روی غشا) به علت حلالیت بالاتر ماده تراوش کننده در غشاست. متعاقباً عمل تخلیه تابش CF_4 روی این لایه پلاسما منجر به افت در تراوش گاز حتی نسبت به غشای پلی سولفون دست‌نخورده شد اما گزینش پذیری افزایش یافت [۲۷].

در پژوهشی دیگر نیز رویز-تروینو و همکارش^۲ غشاهای پلی سولفون را توسط آمیختن افزودنی‌های خاصی اصلاح کردند و اثر ساختار مولکولی این افزودنی‌ها را بر روی خواص گرمایی، حجمی و گزینش پذیری غشاها بررسی کردند [۲۸]. این افزودنی‌ها به سه دسته نفتالنی^۳، بیس فنولی^۴ و فلئورنی^۵ تقسیم شده بودند. تجزیه و تحلیل حرارتی پس از افزودن این افزودنی‌ها نشان داد که دمای انتقال شیشه‌ای غشاها افزایش یافت. چون این مواد وقتی وارد غشای پلیمری می‌شوند، بین زنجیره‌های پلیمر قرار گرفته و باعث کاهش تحرک زنجیره‌ها می‌شوند. در پی آن خاصیتی به نام ضد پلاستیکی شدن غشا اتفاق می‌افتد که می‌تواند سفتی غشا را افزایش و حجم آزاد و تراوایی آن را کاهش دهد. نتیجه تجزیه و تحلیل حجمی پس از افزودن افزودنی‌ها بیانگر این بود که افزودنی‌هایی که ساختار فشرده‌تر یا کوچک‌تری دارند در کاهش حجم آزاد جزئی غشای پلی سولفونی موثرتر عمل کرده‌اند. همچنین کم‌ترین حجم آزاد جزئی برای افزودنی فنیل نفتیل آمین (PNA) به دست آمد.

با بررسی تراوایی گازها پس از افزودن افزودنی‌ها به غشای پلی سولفون همان طور که انتظار می‌رفت کاهش در مقادیر تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن مشاهده شد. گزینش پذیری اکسیژن به نیتروژن نیز بین ۴۰ تا ۵۰ درصد افزایش یافت (مطابق با شکل ۱۰). هرچه ماده افزودنی اتم‌های قطبی بیشتری داشته باشد می‌تواند برهم‌کنش قوی‌تری با بخش‌های بدنه زنجیره‌ی پلی سولفون داشته باشد که در نتیجه حجم آزاد جزئی و تحرکات زنجیره را کاهش داده و باعث محدود کردن نفوذ گازها به درون غشای پلی سولفونی اصلاح شده

¹Hopkins et al

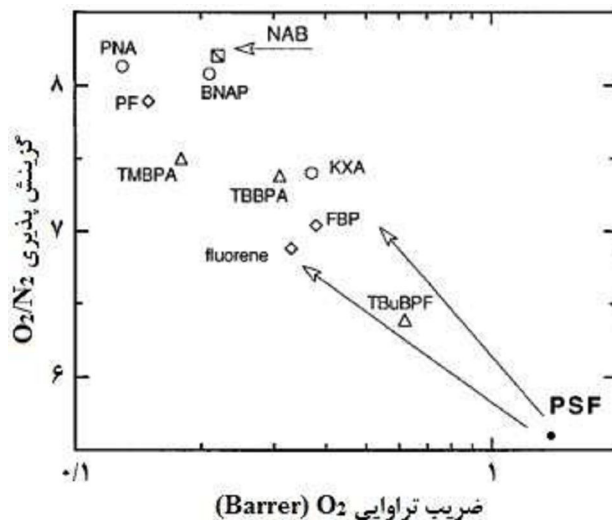
²Ruiz-trevino et al

³Naphthalene series

⁴Bisphenol series

⁵Fluorene series

می‌شود. از همین شکل نیز می‌توان نتیجه گرفت که در میان این افزودنی‌ها، نفتالن‌های قطبی بهترین اثر را بر روی غشای پلی سولفون داشته‌اند [۲۸].



شکل ۱۰. تغییرات گزینش پذیری غشای پلی سولفون با تغییرات تراوایی گاز اکسیژن در اثر افزودن افزودنی‌های مختلف [۲۸]

اصلاح غشا با روش‌هایی متفاوت صورت می‌گیرد از جمله پژوهش‌های انجام گرفته در این زمینه می‌توان به پژوهش بوم پارک و همکارانش^۱ اشاره کرد [۲۹]. آن‌ها غشای پلی سولفون را ابتدا توسط محلول اسید کلروسولفونیک و کربن تتراکلرید (CCl_4) سولفوناته (جانشینی گروه عاملی اسید سولفونیک در ساختار شیمیایی پلیمر) کردند. پس از آن به مدت ۴۸ ساعت درون محلول هیدروکسید فلزی آلکالی غوطه‌ور ماندند تا پروتون موجود در ساختار پلیمر اصلاح شده با کاتیون فلزی جایگزین شود.

با بررسی تراوایی گازها از میان غشاهای اصلاح شده توسط جانشینی کاتیون فلزی مشاهده شد که تراوایی گازها نسبت به پلی سولفون سولفوناته کاهش یافت. چون جانشینی گروه‌های یونی درون زنجیره‌های پلیمر باعث ایجاد پیوند عرضی الکترواستاتیکی (وابسته به جاذبه و دافعه یون‌ها) و در نهایت کاهش حجم آزاد درون پلیمر می‌شود. البته اگر یون فلزی سه ظرفیتی باشد نسبت به یون‌های فلزی دو یا تک ظرفیتی تراوایی را بیش‌تر کاهش می‌دهند چون ایجاد پیوند عرضی توسط آن‌ها بهتر صورت می‌گیرد. این رفتار برای مقادیر ضرایب نفوذ گازها درون غشا نیز مشاهده شد. چون فاصله بین زنجیره‌های پلیمر به وسیله ایجاد پیوند عرضی کم‌تر شد. ضرایب حلالیت گاز در غشا برای غشاهای اصلاح شده با یون فلزی دو ظرفیتی کم‌تر از یون فلزی تک ظرفیتی بود؛ زیرا یون‌های فلزی تک ظرفیتی وقتی درون ساختار پلیمر قرار می‌گیرند، می‌توانند در مولکول‌های گاز دو قطبی القا کنند و باعث ایجاد برهم‌کنشی بین مولکول‌های گاز دو قطبی القا

¹Bum Park et al

شده با مولکول‌های نخستنی که دوقطبی پایدار دارند شوند که منجر به جذب بیش‌تر گاز می‌شود [۲۹]. در همین راستا دای و همکارانش^۱ غشاهای پلی سولفونی محتوی گروه‌های عاملی هگزاfluورو ایزوپروپیلیدین (6FPSF) و تری متیل سیلیل (TM6FPSF) سنتز کرده‌اند و آن‌ها را با گروه تری متیل سیلیل به شیوه‌های گوناگون دوباره پیوند زده‌اند [۳۰]. با بررسی نتایج به دست آمده از ضرایب تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن و گزینش پذیری مشاهده شد که غشاهای پلی سولفونی 6FPSF-TMS و TM6FPSF-s-TMS سنتز شده بهترین عملکرد را از نظر پارامترهای جداسازی در جداسازی هوا داشته‌اند. افزایش تراوایی گاز مرتبط با افزایش ضریب نفوذ گاز از میان غشاست که خود نتیجه‌ی افزایش حجم آزاد غشا در اثر جانمایی گروه عاملی تری متیل سیلیل در ساختار پلی سولفون بوده است [۳۰].

غشاهای الیاف توخالی

• غشاهای پلیمر خالص

اتونی و همکارش^۲ غشای الیاف توخالی پلی سولفون را طراحی کرده و اثر افزایش فشار گاز خوراک و ترکیب درصد (اکسیژن خالص و هوا) آن را بررسی نمودند. نتایج حاصل طبق انتظار نشان داد که مقادیر تراوایی گاز اکسیژن خالص از میان غشای الیاف توخالی بیش‌تر از مقادیر تراوایی هوا بود. اما مقادیر تراوایی گاز نیتروژن خالص از میان غشا کم‌تر از مقادیر تراوایی هوا بود [۳۱].

در پژوهشی مشابه وانگ و همکارانش^۳ غشای الیاف توخالی پلی سولفون را توسط روش معکوس فازی با سیستم‌های حلالی نرمال متیل پیرولیدون (NMP) به عنوان حلال و آب و اتانول و ۲- پروپانول به عنوان ضد حلال ساختند [۱۰]. غشاهای ساخته شده به وسیله محلول سیلیکون در نرمال پنتان پوشش دهی شدند. با بررسی ارتفاع شکاف هوا (فاصله‌ای که غشا قبل از ورود به حمام انعقاد ضمن تماس با هوای محیط طی می‌کند) به این نتیجه دست یافتند که اگر شکاف هوا از ۲ تا ۵ سانتی متر وجود داشته باشد ضمن کاهش ۱۰ واحدی ضریب تراوایی گاز می‌توان گزینش پذیری غشا را تا ۵ برابر افزایش داد. زمان خشک کردن زیاد (ارتفاع بیشتر شکاف هوا) باعث می‌شود توده‌های پلیمری منعقد شده به علت برهم کنش قوی بین آب و پلی سولفون، بزرگ‌تر شوند و ضریب تراوایی گاز کاهش یابد. اما اگر شکاف هوا بیش‌تر از ۱۰ سانتی متر شود به علت برهم کنش قوی بین آب و پلی سولفون، آب از درون دیواره داخلی الیاف با سرعت به سمت دیواره خارجی نفوذ کرده و به پوسته خارجی غشا صدمه می‌زند و غشای حاصل گزینش پذیری ضعیفی خواهد داشت.

همچنین نتایج حاصل از تأثیر نوع حمام انعقاد نشان داد که حمام انعقاد اگر ترکیبی از ضد حلال‌های اتانول و آب ۵۰/۵۰ یا ۲- پروپانول و آب ۵۰/۵۰ باشد غشای الیاف توخالی حاصل نسبت به حمام انعقاد ضد حلال‌های اتانول یا ۲- پروپانول خالص عملکرد جداسازی گاز بهتری از خود نشان می‌دهد. این نتایج وابسته

¹Dai et al

²Ettouney et al

³Wang et al

به میزان مناسب یا نامناسب بودن ضد حلال نسبت به پلی سولفون می‌باشد. همچنین با کاهش دمای حمام انعقاد از ۲۵ به ۱۰ درجه سانتی گراد، گزینش پذیری غشاها به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. چراکه غشاهای تهیه شده در این شرایط تخلخل سطحی زیادی به علت نرخ بالای معکوس شدن فاز داشتند که توسط پوشش دهی با سیلیکون قابل ترمیم نبوده است [۱۰].

• غشاهای چند لایه

دینگ و همکارانش^۱ غشای الیاف توخالی دو لایه متشکل از پلی سولفون به عنوان لایه داخلی و ماتریمید^۲ به عنوان لایه خارجی ساخته و آن را توسط محلول سیلیکونی پوشش دهی کردند [۳۲]. تصاویر شکل ۱۱ غشای حاصل را نشان می‌دهد. آن‌ها ضمن انجام آزمایش‌ها به این نتیجه دست یافتند که بهترین میزان شکاف هوا ۳ سانتی متر بود؛ زیرا قبل از آن تراوایی کاهش و گزینش پذیری افزایش یافته ولی بعد از آن هر دو کاهش یافتند. همچنین ریسندگی تحت شرایط دماهای بالاتر منجر به کاهش تراوش گازها و افزایش گزینش پذیری شد. زیرا وقتی که دمای ریسندگی افزایش یابد، تبخیر جزئی با فراریت بالا در فاصله شکاف هوا بیشتر از محلول ریسندگی صورت می‌گیرد. بنابراین غلظت پلیمر در پوسته بیرونی بالاتر رفته و باعث ضخیم‌تر و کم عیب شدن آن می‌شود. همچنین با بررسی پدیده سالخوردگی فیزیکی^۳ مشاهده شد که با گذشت تقریباً یک سال از ساخت غشا تراوایی گازها کاهش و گزینش پذیری آن‌ها افزایش یافت [۳۲].

• غشاهای اصلاح شده

فنگ و همکارانش^۴ غشای پلی سولفون الیاف توخالی را توسط محلول سیلیکونی پوشش دهی کردند و خواص تراوش گاز آن را بررسی کردند [۳۳]. در این پژوهش غشاها توسط دو محلول با غلظت ۲ و ۴ درصد وزنی سیلیکون پوشش دهی شدند. بررسی تأثیر دما نشان داد که افزایش دما باعث کاهش گزینش پذیری غشای الیاف توخالی که در محلول ۴ درصد وزنی قرار گرفته بود شد اما در نمونه دیگر افزایش گزینش پذیری رخ داد. افزایش گزینش پذیری با افزایش دما امری غیرعادی است که می‌توان آن را به ایجاد جریان نودسن^۵ نسبت داد. چون بر خلاف ساز و کار انحلال- نفوذ، افزایش دما باعث کاهش تراوایی گاز در ساز و کار نفوذ نودسن خواهد شد [۳۳].

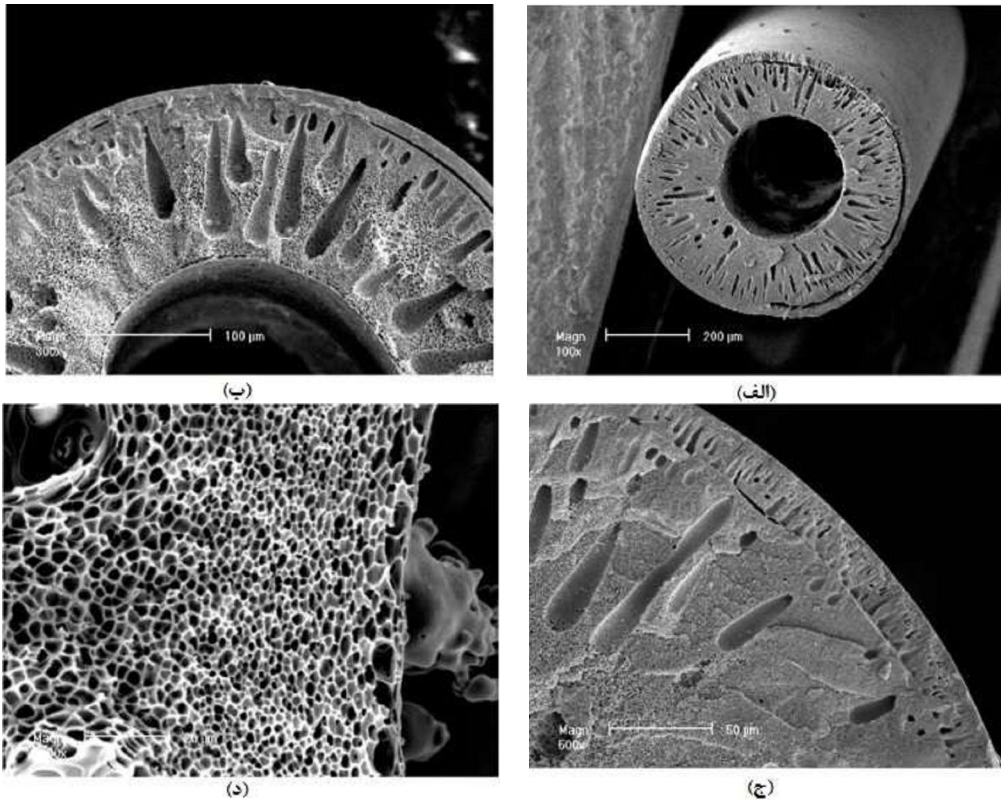
¹Ding et al

²Matrimid®5218

³Physical aging

⁴Xianshe et al

⁵Knudsen flow



شکل ۱۱. تصاویر SEM از غشای الیاف تو خالی در اندازه‌های مختلف: الف) نمای کلی ب) مقطع عرضی ج) لبه بیرونی د) لبه درونی [۳۲]

نتیجه‌گیری

جداسازی گازها به خصوص جداسازی هوا با توجه به مصرف بالای گازهای اکسیژن و نیتروژن بویژه در صنایع نفت و گاز جهان مورد توجه همگان بوده است. فرایند جداسازی هوا به کمک فناوری غشایی به مراتب آسان‌تر و ارزان‌تر از روش تقطیر سرمایشی قابل انجام است که پتانسیل‌های بهره‌برداری زیادی در کشورمان ایجاد می‌نماید. با اینکه غشاهای مبتنی بر پلی سولفون خواص جداسازی هوای قابل قبولی از خود نشان داده‌اند اما هنوز فرصت‌های مناسبی در پیشرو قرار دارد. غشاهای پلیمری محتوی پلی سولفون ساخته شده تا به امروز به چند دسته به نام‌های غشاهای سنتزی، غشاهای آمیزه پلیمری، غشاهای شبکه ترکیبی، غشاهای چند لایه و غشاهای اصلاح شده تقسیم می‌شوند. از میان آن‌ها، غشاهای تخت شبکه ترکیبی به علت ارائه نتایج مطلوب‌تر به مراتب بیش‌تر از دیگر موارد توجه قرار گرفته است.

در به‌کارگیری انواع افزودنی‌ها در غشای پلی سولفون و تهیه غشای شبکه ترکیبی، مهم‌ترین ویژگی سازگاری مناسب بین پلی سولفون و آن افزودنی است که منجر به تشکیل فضاهای خالی گزینش‌ناپذیر پیرامون ذرات افزودنی نگردد چون وجود این فضاها باعث افت میزان گزینش‌پذیری غشا خواهد شد. در میان انواع افزودنی‌های به‌کار رفته می‌توان ادعا نمود که افزودنی با ساختار متخلخل عمدتاً به علت افزایش دادن میزان حجم آزاد در غشای پلیمری تأثیر مضاعفی بر ضریب تراوایی غشاء داشته است. اما افزودنی با

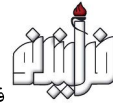
ساختارهای غیر متخلخل یا غیرقابل تراوا با ایجاد سدی در برابر جریان نفوذ گازها باعث افزایش میزان گزینش پذیری در غشا شده است. پس از غشاهای شبکه ترکیبی، دسته غشاهای اصلاح شده بیشترین کاربرد را داشته است. در این راستا اصلاح به دو روش شیمیایی و فیزیکی صورت گرفته است که اصلاحات شیمیایی غشا نسبت به اصلاحات فیزیکی موثرتر واقع شده است. غشاهای آمیزه پلیمری نیز می‌تواند گزینه مناسبی باشد اما این روش به علت ویژگی‌های پلیمرهای مورد استفاده تنها قابلیت افزایش یکی از پارامترهای ضریب تراوایی یا گزینش پذیری را دارد که به نوعی ضعف آن محسوب می‌شود. از این رو کم‌تر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در زمینه غشاهای الیاف توخالی پلی سولفونی بر خلاف غشاهای تخت غشاهایی شبکه ترکیبی طراحی نشده است اما در این راستا اصلاح غشاهای الیاف توخالی و پوشش دهی آن باعث رسیدن به نتایج مطلوب شده است.

منابع

1. Campo M. C., Magalhães F. D. and Mendes A., Separation of nitrogen from air by carbon molecular sieve membranes, *Journal of Membrane Science*, 350, 2010, pp 139-147.
2. Wu F., Xu Z., Wang Z., Shi Y., Li L. and Zhang Z., Membrane-based air separation for catalytic oxidation of isolongifolene, *Chemical Engineering Journal*, 158, 2010, pp 426-430.
3. Murali R. S., Sankarshana T. and Sridhar S., Air separation by polymer-based membrane technology, *Separation and Purification Reviews*, 42, 2013, pp 130-186.
4. Castro-Domínguez B., Leelachaikul P., Takagaki A., Sugawara T., Kikuchi R. and Oyama S. T., Perfluorocarbon-based supported liquid membranes for O₂/N₂ separation, *Separation and Purification Technology*, 116, 2013, pp 19-24.
5. Kansha Y., Kishimoto A., Nakagawa T. and Tsutsumi A., A novel cryogenic air separation process based on self-heat recuperation, *Separation and Purification Technology*, 77, 2011, pp 389-396.
6. Baker R. D., *membrane technology and applications*, John Wiley and sons Ltd, 2004.
7. Ltd B. G., *Effective industrial membrane processes: benefits and opportunities*, Elsevier Applied Science, 1991.
8. <http://chemistryengineer.mihanblog.com/post/27>, 1391.
9. Bitter J. G. A., *Transport mechanisms in membrane separation processes*, Springer Science, Business Media, LLC, 1991.
10. Wang D., Teo W. K. and Li K., Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 204, 2002, pp 247-256.
11. Kapantaidakis G. C., Kaldis S. P., Dabou X. S. and Sakellaropoulos G. P., Gas permeation through PSF-PI miscible blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 110, 1996, pp 239-247.
12. Jeazet H., Koschine T., Staudt C., Raetzke K. and Janiak C., Correlation of Gas Permeability in a Metal-Organic Framework MIL-101(Cr)-Polysulfone Mixed-Matrix Membrane with Free Volume Measurements by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS), *Membranes*, 3, 2013, pp 331-353.
13. Camacho-Zuñiga C., Ruiz-Treviño F. A., Hernández-López S., Zolotukhin M. G., Maurer F. H. J. and González-Montiel A., Aromatic polysulfone copolymers for gas separation membrane applications, *Journal of Membrane Science*, 340, 2009, pp 221-226.



14. Kim H. W. and Park H. B., Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone-poly(ethylene oxide) random copolymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 372, 2011, pp 116-124.
15. Wang H., Holmberg B. A. and Yan Y., Homogeneous polymer-zeolite nanocomposite membranes by incorporating dispersible template-removed zeolite nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2002, pp 3640-3643.
16. Kim S., Marand E., Ida J. and Gulians V. V., Polysulfone and Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Chemistry of Materials*, 18, 2006, pp 1149-1155.
17. Kim S., Chen L., Johnson J. K. and Marand E., Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment, *Journal of Membrane Science*, 294, 2007, pp 147-158.
18. Ahn J., Chung W.-J., Pinnau I. and Guiver M. D., Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 314, 2008, pp 123-133.
19. Rafizah W. A. W. and Ismail A. F., Effect of carbon molecular sieve sizing with poly(vinyl pyrrolidone) K-15 on carbon molecular sieve-polysulfone mixed matrix membrane, *Journal of Membrane Science*, 307, 2008, pp 53-61.
20. Dorosti F., Omidkhah M. R., Pedram M. Z. and Moghadam F., Fabrication and characterization of polysulfone/polyimide-zeolite mixed matrix membrane for gas separation, *Chemical Engineering Journal*, 171, 2011, pp 1469-1476.
21. Jomekian A., Mansoori S., Monirimanesh N. and Shafiee A., Gas transport behavior of DMDCS modified MCM-48/polysulfone mixed matrix membrane coated by PDMS, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 2011, pp 2069-2075.
22. Zornoza B., Esekhi O., Koros W. J., Téllez C. and Coronas J., Hollow silicalite-1 sphere-polymer mixed matrix membranes for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 77, 2011, pp 137-145.
23. Savoji H., Rana D., Matsuura T., Soltanich M. and Tabe S., Influence of novel surface modifying macromolecules and coagulation media on the gas permeation properties of different polymeric gas separation membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 2012, pp 2300-2310.
24. Pourafshari Chenar M., Rajabi H., Pakizeh M., Sadeghi M. and Bolverdi A., Effect of solvent type on the morphology and gas permeation properties of polysulfone-silica nanocomposite membranes, *Journal of Polymer Research*, 20, 2013, pp 1-9.
25. Burmann P., Zornoza B., Téllez C. and Coronas J., Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation, *Chemical Engineering Science*, 107, 2014, pp 66-75.
26. Du R., Feng X. and Chakma A., Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 279, 2006, pp 76-85.
27. Hopkins J. and Badyal J. P. S., CF₄ Glow Discharge Modification of CH₄ Plasma Polymer Layers Deposited onto Asymmetric Polysulfone Gas Separation Membranes, *Langmuir*, 12, 1996, pp 4205-4210.
28. Ruiz-Treviño F. A. and Paul D. R., Modification of polysulfone gas separation membranes by additives, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1997, pp 1925-1941.
29. Bum Park H., Yong Nam S., Won Rhim J., Min Lee J., Kim S. E., Ran Kim J. and Moo Lee Y., Gas-transport properties through cation-exchanged sulfonated polysulfone membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2002, pp 2611-2617.
30. Dai Y., Guiver M. D., Robertson G. P., Kang Y. S., Lee K. J. and Jho J. Y., Preparation



and Characterization of Polysulfones Containing Both Hexafluoroisopropylidene and Trimethylsilyl Groups as Gas Separation Membrane Materials†, *Macromolecules*, 37, 2004, pp 1403-1410.

31. Ettouney H. and Majeed U., Permeability functions for pure and mixture gases in silicone rubber and polysulfone membranes: Dependence on pressure and composition, *Journal of Membrane Science*, 135, 1997, pp 251-261.

32. Ding X., Cao Y., Zhao H., Wang L. and Yuan Q., Fabrication of high performance Matrimid/polysulfone dual-layer hollow fiber membranes for O₂/N₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 323, 2008, pp 352-361.

33. Feng X., Shao P., Huang R. Y. M., Jiang G. and Xu R.-X., A study of silicone rubber/polysulfone composite membranes: correlating H₂/N₂ and O₂/N₂ permselectivities, *Separation and Purification Technology*, 27, 2002, pp 211-223.