

key words

Mixed matrix membrane
gas separation
Iron nickel zinc oxide

Preparation of Mixed-Matrix Membranes containing Iron Nickel Zinc Oxide Nanoparticles for Separation of Carbon Dioxide, Nitrogen, and Methane

Saeed Kalantari¹, Mohammadreza Omidkhah¹, Abtin Ebadi Amooghin^{*2}

1.Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-143, Tehran, Iran

2.Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak 38156-8-8349, Iran

Abstract

Research subject: In recent years, researchers have proposed various methods for gas separation because of rising greenhouse gases in the atmosphere and causing enormous environmental problems. One of the newest and emerging methods is membrane gas separation. In the last decade, mixed matrix membranes (MMMs) have received much attention due to their ability to separate polar gases from mixtures successfully.

Research approach: In this study, a novel two-component mixed matrix membrane was prepared by incorporating the iron nickel zinc oxide nanoparticles into the Pebax polymer matrix. This is owing to combination of the unique features of Pebax copolymer, such as high mechanical strength and gas permeability, with nanoparticle properties, such as considerable permeability and selectivity and appropriate mechanical and thermal stability. The gas permeability test was performed for pristine membrane and MMMs at 35 °C and pressure range from 2 to 10 bar. The fabricated membranes were also evaluated by FESEM, FTIR-ATR, DSC and XRD tests.

Main results: Results demonstrated that in the case of the optimum membrane with 1 wt.% filler loading at 10 bar, the CO₂ permeability increased about %128 and reached 278 Barrer, compared to pristine membrane. However, the CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivities improved by 175 and 183 percent, respectively. The superior results were due to the presence of iron, nickel, and zinc atoms in the filler structure, which resulted in a better interaction with CO₂. On the other hand, the presence of CO₂-friendly segments in the Pebax structure caused much higher CO₂ permeability in comparison with other light gases.

*To whom correspondence should be addressed:
a-ebadi@araku.ac.ir

تهیه غشاهای زمینه‌مخلوط حاوی نانوذرات اکسید آهن نیکل روی به منظور جداسازی گازهای دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان

سعید کلانتری^۱، محمدرضا امیدخواه^۱، آبتین عبادی عموقین^{۲*}

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵
۲- اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی
۳۸۱۵۶-۸-۸۳۴۹

چکیده

در چند سال اخیر به دلیل افزایش گازهای گلخانه‌ای در جو کره‌ی زمین، مشکلات زیست محیطی فراوانی ایجاد شده است. در دهه گذشته، غشاهای زمینه‌مخلوط به دلیل توانایی مناسب در جداسازی گازهای قطبی از غیرقطبی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در این پژوهش، غشای زمینه‌مخلوط دوجزئی جدیدی با افزودن نانوذره ی اکسید آهن نیکل روی به زمینه پلیمری پباکس تهیه شد تا در کنار ویژگی‌های منحصر به فرد این کوپلیمر مانند مقاومت مکانیکی بالا و تراوایی گاز مناسب، از ویژگی‌های نانوذره‌ی مذکور مانند تراوایی و گزینش پذیری قابل توجه و پایداری مکانیکی و گرمایی مناسب آن استفاده شود. آزمون تراوایی گاز بر غشاهای پلیمری خالص و زمینه‌مخلوط دوجزئی در دمای ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشارهای ۲ تا ۱۰ بار انجام شد. همچنین غشاهای ساخته‌شده با آزمون‌های XRD، FESEM، FTIR-ATR، DSC مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج نشان دادند که در غشای بهینه حاوی ۱ درصد وزنی نانوذره در بستر پلیمر، مقدار تراوایی گاز CO_2 نسبت به غشای پلیمری خالص در فشار ۱۰ بار، بیش از ۱۲۸ درصد بهبود یافت و به حدود ۲۷۸ بار رسید و این در حالی بود که گزینش‌پذیری‌های CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 نیز به ترتیب ۱۷۵ و ۱۸۳ درصد بهبود پیدا کردند. دلیل اصلی این بهبود، حضور اتم‌های آهن، نیکل و روی در نانوذره‌ی به کار گرفته‌شده بود که ایجاد برهم‌کنش بهتر غشای ساخته‌شده با گاز CO_2 را موجب شد. همچنین به دلیل وجود بخش‌های CO_2 دوست در ساختار پلیمر پباکس، تراوایی CO_2 در مقایسه با گازهای N_2 و CH_4 ، بسیار بیشتر شد.

کلمات کلیدی

غشای زمینه‌مخلوط

جداسازی گاز

اکسید آهن نیکل روی

*عهده دار مکاتبات:

a-ebadi@araku.ac.ir

۱- مقدمه

افزایش گازهای گلخانه‌ای مشکلاتی از جمله افزایش دمای جو کره ی زمین، بالاتر رفتن اسیدبندی اقیانوس، بالا آمدن سطح آب دریاها و ذوب شدن یخچال‌های طبیعی را به وجود آورده است. گاز CO_2 یکی از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای است که تولید آن هر سال به میزان ۶٪ افزایش پیدا می‌کند [۱، ۲]. به همین دلیل جداسازی CO_2 از خروجی کارخانه‌ها و عدم ورود آن به جو، بسیار مهم است. از طرفی تلاش برای جداسازی CO_2 از گاز طبیعی به دلیل اهمیت استفاده از گاز طبیعی به عنوان یک منبع انرژی، بسیار مطرح است، زیرا شیرین‌سازی گاز طبیعی (حذف CO_2 از گاز طبیعی استخراج‌شده)، باعث افزایش بازده انرژی شده و ارزش اقتصادی گاز طبیعی را بهبود می‌دهد [۳، ۴]. مطابق با آمار ارائه شده در برخی از چاه‌های گاز، غلظت CO_2 به ۷۰٪ حجمی می‌رسد و این در حالی است که مطابق با استاندارد خطوط لوله انتقال گاز در آمریکا، این مقدار باید به کمتر از ۲٪ حجمی کاهش یابد [۵، ۶]. روش‌های مرسوم جداسازی CO_2 شامل تقطیر، جذب سطحی، استخراج با حلال، سرمازایی و فناوری‌های غشایی هستند که البته روش آخر نسبت به سایر روش‌های مذکور، فناوری نوظهوری است [۷]. در فرآیندهای غشایی، جداسازی گازها از یکدیگر به وسیله ی غشایی تراوا صورت می‌پذیرد. از جمله مزایای فرایندهای غشایی نسبت به سایر روش‌ها می‌توان به مصرف انرژی پایین (به دلیل عدم نیاز به تغییر فاز)، سرعت زیاد عملیاتی (به دلیل ضخامت کم غشا)، هزینه طراحی پایین، سازگاری با محیط زیست و غیره اشاره کرد. با این وجود، هنوز فرایندهای غشایی نسبت به روش‌های مرسوم دیگر جداسازی مانند تقطیر بازده پایین‌تری دارد [۷-۹].

در سال‌های اخیر اکثر غشاهای مورد استفاده، غشاهای پلیمری بوده‌اند. در جداسازی گازها از جمله بازیابی H_2 در تولید آمونیاک، فراورش هیدروکربن‌ها، خالص‌سازی گاز طبیعی، تولید N_2 از هوا و تصفیه CO_2 ، غشاهای پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند که این به دلیل در دسترس بودن پلیمرها و ویژگی‌های ذاتی این مواد (همچون هزینه ساخت پایین، کاربرد آسان، خواص نسبتاً مناسب جداسازی گاز و اثرات مخرب زیست‌محیطی پایین) است [۷، ۱۰]. پلی‌ایمید (Polyimide)، پلی‌آمید (Polyamide)، پلی‌سولفون (Polysulfone)، سلولز استات (Cellulose Acetate)، لاستیک سیلیکون (Silicon Rubber)، پلی‌فنیلن اکساید (Polyphenylene Oxide)، پلی‌کربنات (Polycarbonate) و کوپلیمر پباکس (Pebax Copolymer) از رایج‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در جداسازی غشایی گازها هستند [۱۱-۱۴].

کوپلیمر پباکس گروه جدیدی از پلیمرهای لاستیکی گرمانرم به شمار می‌رود که در ساخت آن از پلیمری لاستیکی و نرم همچون پلی‌اتر (مانند پلی‌اتیلن اکساید) (PEO) (Poly(ethylene oxide)) و پلی‌تترامتیلن اکساید (PTMO) (Poly(tetramethylene oxide)) و پلیمری سخت و شیشه‌ای همچون پلی‌آمید (مانند نایلون ۶ (PA6)) (Nylon ۶) و نایلون ۱۲ (Nylon ۱۲)) استفاده می‌شود [۱۵-۱۸]. بخش سخت پلی‌آمیدی کم‌تراوا بوده و باعث کشش مکانیکی مناسب در غشاهای پلیمری می‌شود و خاصیتی بلورین به غشا می‌دهد و بخش نرم پلی‌اتری در پباکس به دلیل تحرک بالای زنجیرها به‌عنوان فاز تراوا عمل می‌کند [۱۶]. ویژگی‌های کوپلیمر پباکس مانند مقاومت شیمیایی در برابر حلال، کشش مکانیکی و همچنین ویژگی‌های تراوایی قابل توجه به ویژه برای گازهای قطبی همچون CO_2 و H_2S ، منجر به مطالعه گسترده محققین بر این کوپلیمرها شده است [۱۹]. یکی از پرکاربردترین گونه‌های (Grades) پباکس، گونه ۱۶۵۷ است که در ساخت آن از ۶۰ درصد وزنی پلی‌اتر و ۴۰ درصد وزنی پلی‌آمید استفاده می‌شود [۱۶]. غشاهای پلیمری در کنار ویژگی‌های مثبت، دارای مشکلاتی نیز هستند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به عدم تعادل بین قابلیت تراوایی و گزینش‌پذیری این نوع غشاها و همچنین گزینش‌پذیری و تراوایی نه‌چندان بالای آن‌ها اشاره کرد [۷، ۱۰]. برای افزایش عملکرد غشاهای پلیمری روش‌های گوناگونی مطرح شده که مرسوم‌ترین آن‌ها استفاده از نانوذرات معدنی و یا آلی در ساختار غشای پلیمری است [۷، ۱۰، ۲۰]. غشاهای ساخته‌شده به این روش، که غشاهای زمینه‌مخلوط (Mixed matrix membranes (MMMs)) نامیده می‌شوند، اغلب دارای خواص ویژه انتقال گاز نانوذرات و فرایندپذیری خوب پلیمرها هستند و همین موضوع سبب شده که در سال‌های اخیر محققان زیادی از این غشاها در جداسازی گاز CO_2 از گازهای سبک دیگر (مانند CH_4 ، N_2 ، H_2 ، O_2 و غیره)، استفاده کنند [۲۱-۲۳]. در غشاهای زمینه‌مخلوط، انتخاب نانوذره نقش کلیدی را در جداسازی گاز ایفا می‌کند که همین عامل سبب شده محققان از نانوذرات مختلفی در پژوهش‌های خود استفاده کنند و بهترین نتایج به دست آمده، اغلب متعلق به چارچوب‌های فلزی-آلی (Metal-organic frameworks (MOF))، زئولیت‌ها و اکسیدهای فلزی بوده است.

تائو لی و همکارانش [۲۴] غشاهای زمینه‌مخلوطی متشکل از نانوپرکن‌های ZIF-7 و پلیمر پباکس ۱۶۵۷ ساختند که در ۸ درصد وزنی نانوذره، دمای ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۳/۷۵ بار، تراوایی CO_2 ، CH_4 و N_2 را به ترتیب ۱۴۵، ۶/۳ و ۲/۱۳ بار و همچنین گزینش‌پذیری

قطبی به وجود آمد. در کار حاضر تلاش شده است با استفاده از مواد با برهم کنش جذبی بالای CO_2 (کوپلیمر پباکس ۱۶۵۷ و نانوذرات اکسید آهن نیکل روی)، غشای زمینه مخلوط جدیدی ساخته شود که علاوه بر ویژگی های انتقال گازی بسیار مطلوب، از پایداری مکانیکی مناسبی نیز بهره برد. بدین منظور، مقادیر مختلفی از نانوذرات اکسید آهن نیکل روی (۲۰- درصد وزنی) درون زمینه ی کوپلیمر ۱۶۵۷ تعبیه شد. سپس به منظور بررسی اثر این نانوذرات بر عملکرد جداسازی گاز CO_2 از گازهای CH_4 و N_2 ، غشاهای زمینه مخلوط ساخته شده، در فشارهای مختلف (۲-۱۰ بار) و دمای ۳۵ درجه ی سانتی گراد، تحت آزمون تراوایی قرار گرفتند. همچنین به منظور تحلیل نتایج به دست آمده و بررسی ساختار غشاهای ساخته شده، از آزمون های مختلفی همچون XRD، FTIR-ATR، FESEM، استفاده شد.

۲- تجربی

۲-۱ مواد

کوپلیمر پباکس ۱۶۵۷ (شامل ۶۰ درصد وزنی پلی اتیلن اکساید) و ۴۰ درصد وزنی پلی آمید) از شرکت Arkema و نانوذره ی اکسید آهن نیکل روی از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. مایع ۱- بوتانول به عنوان حلال پباکس ۱۶۵۷ از طریق شرکت دکتر مجللی تهیه شد. مخزن های گازهای نیتروژن، متان و دی اکسید کربن نیز با درصد خلوص بیش از ۹۹/۹۹ درصد از شرکت تکنیکال گاز سرویس تهیه شدند.

۲-۲ دستگاه ها و روش ها

۲-۱-۲ ساخت غشا

غشای پلیمری خالص با استفاده از روش ریخته گری محلول ساخته شد، بدین ترتیب که در ابتدا مقدار ۰/۴۸ گرم پلیمر به ۱۵/۵۲ گرم حلال ۱- بوتانول اضافه و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای ۱۱۵ درجه ی سانتی گراد هم زده شد تا محلولی همگن و یکنواخت حاصل شود. سپس به منظور خشک کردن محلول پلیمری، محلول تهیه شده در ظرف پتری دیش ریخته و به مدت سه شبانه روز در دمای محیط نگهداری شد. در ادامه به منظور اطمینان از حذف رطوبت و یا هرگونه حباب، ظرف پتری دیش به مدت یک شبانه روز درون گرم خانه ای با دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد قرار گرفت. در انتها غشای پلیمری ساخته شده، برای آزمایش و بررسی های بعدی در پتری دیش پلی اتیلنی قرار داده شد.

غشاهای زمینه مخلوط با استفاده از روش اختلاط محلول ها ساخته شدند. در این روش، ابتدا دو محلول (محلول پلیمری و محلول تعلیقی نانوذره/حلال) جداگانه

CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 را به ترتیب ۲۳ و ۶۸، به دست آوردند. این نتایج نشان داد که در مقایسه با نتایج مربوط به غشای پلیمری خالص، افزایش بیش از ۱۰۰ درصدی تراوایی CO_2 و افزایش ۶۴ درصدی و ۹۹ درصدی گزینش پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 ، به دست آمد. ژائو و همکارانش [۲۵] نیز با استفاده از نانوذره ی زئولیتی SAPO-34 در زمینه ی پلیمری پباکس ۱۶۵۷، غشاهای زمینه مخلوطی ساختند که با افزایش مقدار بارگذاری نانوذره در بستر پلیمر، تراوایی گازهای CO_2 ، CH_4 و N_2 افزایش یافت در حالی که گزینش پذیری جفت گازها تغییر چندانی نکرد.

نانوذرات اکسید فلزی در علوم فیزیک، شیمی و مواد، از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند و در زمینه های زیادی از جمله ساخت مدارهای میکروالکترونیک، حسگرها، تجهیزات پیزوالکتریک، پیل های سوختی، کاتالیزگر ها و غشاهای به کار می روند. اکسیدهای فلزی یکی از پرکاربردترین نانوذرات به کار رفته در ساختار غشاهای زمینه مخلوط هستند که به دلیل شرایط عملیاتی و گزینش پذیری بسیار خوب، جایگاه ویژه ای در بسیاری از فرایندهای جداسازی گازی پیدا کرده اند [۲۶]. نانوذره های اکسید فلزی می توانند با مولکول های گازهای غیر قطبی که دارای پیوند قطبی هستند مانند CO_2 (الکترونگاتیوی اتم های کربن و اکسیژن به ترتیب ۲/۵۵ و ۳/۴۴ است) و SO_2 (الکترونگاتیوی اتم های گوگرد و اکسیژن به ترتیب ۲/۵۸ و ۳/۴۴ است) از طریق گروه های قطبی سطحی شان، برهم کنش کنند. از جمله اکسید فلزها می توان به Fe_3O_4 ، ZrO_2 ، MgO و ZnO اشاره کرد. احمدپور و همکاران [۲۷] با استفاده از پباکس ۱۶۵۷ و نانوذره ی TiO_2 ، غشای زمینه مخلوطی ساختند که تراوایی CO_2 را ۱۵ درصد و گزینش پذیری CO_2/CH_4 را ۶۳ درصد افزایش داد. در مطالعه دیگری عزیززی و همکاران [۱۶] موفق شدند با افزودن ZnO به پباکس ۱۰۷۴ غشای زمینه مخلوطی بسازند که تراوایی CO_2 و گزینش پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 را به ترتیب ۳۷، ۲۲ و ۲۴ درصد بهبود دهد. همچنین در کار دیگری دای و همکاران [۲۸] با استفاده از نانوذرات LmGO و پباکس ۱۶۵۷، غشای زمینه مخلوطی ساختند که تراوایی CO_2 و گزینش پذیری CO_2/N_2 را نسبت به غشای پلیمری خالص، به ترتیب ۶ درصد و ۱۹/۷ درصد ارتقا داد و این در حالی بود که گزینش پذیری CO_2/CH_4 اندکی کاهش یافت.

در این پژوهش از نانوذرات اکسید آهن نیکل روی، بعنوان نانوذراتی پیشرفته از خانواده ی نانوذرات اکسید آهن با اکسیدهای نیکل و روی، ساخته شد و به دلیل حضور هم زمان چند گروه فلزی (آهن، نیکل و روی)، برهم کنش بسیار مطلوبی بین این نانوذره و گازهای

جدول ۱. ترکیب درصد غشاهای ساخته شده
Table 1. Composition of fabricated membranes

Membrane code	Polymer (wt.%)	Filler (wt.%)	Solvent (wt.%)
P	3	0	97
P/0.5% NP	2.985	0.5	97
P/1% NP	2.97	1	97
P/1.5% NP	2.955	1.5	97
P/2% NP	2.940	2	97

تشخیص دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و ساختار بلورین غشاها از تحلیل گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) در دستگاه NETZSCH 200F3 در بازه‌ی دمایی ۱۰۰- تا ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و نرخ گرمایش ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه تحت نیتروژن استفاده شد. از طرفی به منظور شناسایی ساختار بلورین نانوذره‌ی مورد استفاده، غشاهای خالص و زمینه مخلوط ساخته شده از تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD) با جریان ۳۰ میلی‌آمپر و ولتاژ ۴۰ کیلووات در طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، بازه ۱۰ تا ۹۰ درجه (θ) و افزایش گام ۰/۰۲ درجه بر ثانیه استفاده شد. این تحلیل با دستگاه X²Pert wide-angle X-ray diffractometer (Philips PANalytical, the Netherlands) انجام پذیرفت. مدول یانگ برخی از غشاهای ساخته شده، با استفاده از دستگاه سنجش پایداری مکانیکی با مارک Zwick/Roell Z100 در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. آزمون انجام شده، در سرعت ۱۲/۵ میلی‌متر بر دقیقه، نیرویی معادل با ۵ کیلونیوتن و طول نمونه‌ی ۲ سانتی متر به انجام رسید.

۲-۲-۳ تراوایی گاز

سامانه به کارگرفته شده برای بررسی تراوایی غشاهای ساخته شده، سامانه‌ای حجم ثابت- فشار متغیر است که قابلیت اندازه‌گیری تراوایی در دما و فشارهای مختلف را داراست. نحوه‌ی عملکرد سامانه‌ی مذکور بدین صورت است که غشا بین دو دیسک فولادی (سلول تراوایی) که با ۶ پیچ به یکدیگر متصل می‌شوند، قرار می‌گیرد و گاز با فشار بالادستی به غشا برخورد می‌کند. گاز عبوری از غشا در محفظه‌ای حجم ثابت جمع‌آوری می‌شود. تراوایی گاز عبوری در فشار ۱۰-۲ بار از طریق رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$P = \frac{273.15 * 10^{10} * V * L}{760 * A * T * \left(\frac{P_0 * 76}{14.7}\right)} \left(\frac{dP}{dt}\right) \quad (1)$$

در این معادله، V حجم ثابتی است که گاز عبور کرده از غشا در آن جمع می‌شود و میزان آن ۱۱۰ سانتی‌متر مکعب است، A سطح مؤثر غشا برحسب سانتی‌متر مربع است و مقدار آن در سامانه مورد استفاده ۱۱/۳۴ سانتی‌متر مربع بود، L ضخامت غشا برحسب سانتی‌متر، T دمای

تهیه شدند. محلول پلیمری مطابق با مرحله‌ی قبل ساخته شد و محلول تعلیقی، از افزودن مقدار مورد نظر نانوذره (۵/۰ تا ۲ درصد وزنی) به مقدار ناچیزی حلال ۱- بوتانول به دست آمد. به منظور اطمینان از پراکندگی مناسب و یکنواخت نانوذرات در حلال، محلول تعلیقی به مدت ۳۰ دقیقه (۳ بار و هر بار ۱۰ دقیقه) در معرض دستگاه فراصوت میله‌ای قرار گرفت. سپس دو محلول به یکدیگر اضافه گردیدند و به مدت ۳ ساعت تحت دمای ۱۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد توسط همزن مکانیکی هم زده شدند. در انتها برای اطمینان از پراکندگی یکنواخت نانوذرات و به منظور جلوگیری از کلوخگی احتمالی نانوذرات، محلول نهایی به مدت ۵ دقیقه در معرض دستگاه فراصوت میله‌ای قرار گرفت. در ادامه، فرایند خشکانش مطابق مرحله قبل انجام شد. برای هر یک از غشاهای ساخته شده، کدهایی گذاشته و در ادامه‌ی متن، به منظور تسهیل در نام‌گذاری، از کد هر غشا برای معرفی آن غشا استفاده شد. در جدول (۱) کد مربوط به هر غشا و ترکیب درصد غشاهای ساخته شده، ارائه شده است.

۲-۲-۲ مشخصه‌یابی غشا

برای تعیین مشخصه‌ها و پیوندهای موجود در غشاهای تهیه شده، آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) در بازه‌ی عدد موجی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ توسط دستگاه Perkin-Elmer Spectrum Frontier (10.03.06, Norwalk, CT, USA)، صورت پذیرفت. همچنین برای دستیابی به ریختار غشاهای تهیه شده و همچنین بررسی پراکندگی نانوذره در بستر پلیمر از آزمون میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدان (FESEM) استفاده شد. در اجرای این آزمون، به منظور دستیابی به سطح مقطعی مناسب، غشاهای خالص و زمینه مخلوط ساخته شده در نیتروژن مایع شکسته شدند. در ادامه سطح تمامی غشاها به منظور انجام آزمون مد نظر توسط sputter coater (BAL- SCD005, TEC AG, Balzers, Liechtenstien) تحت جریان گاز آرگون با طلا پوشش داده شد. در نهایت تصاویر مورد نظر توسط دستگاه KYKY Technology, EMM3200 (Development Ltd, Beijing, China)، به منظور بررسی ساختار و ریختار سطح مقطع غشاها گرفته شد. برای

عملیاتی برحسب کلوین، P فشار خوراک برحسب Psia و dp/dt تغییرات فشار بر زمان برحسب میلی متر جیوه بر ثانیه است که بدین ترتیب واحد تراوایی برابر با برر $(\text{Barrer} = 10^{-1} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ s cmHg})$ می شود. پس از محاسبه ضرایب تراوایی با استفاده از نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان که توسط حسگر و مبدل فشار اندازه گیری شد، با استفاده از روش اختلاف زمانی، به صورت زیر ضرایب نفوذ (D) محاسبه شد:

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (2)$$

در معادله فوق L ضخامت غشا و θ اختلاف زمانی محاسبه شده از نمودار فشار- زمان است. در این پژوهش به دلیل ساختار غشاها، سازوکار عبور گاز از روش انحلال- نفوذ پیروی می کند که مطابق با آن، ضرایب حلالیت گازها (S) به صورت زیر محاسبه شدند:

$$S = \frac{P}{D} \quad (3)$$

همچنین از آنجایی که نسبت تراوایی های گازهای مختلف به یکدیگر بیانگر گزینش پذیری گاز مورد نظر و خود معیاری برای توانایی جداسازی گازهای مختلف از یکدیگر است، گزینش پذیری گاز A نسبت به گاز B (α_{AB}) ، به صورت زیر محاسبه گردید.

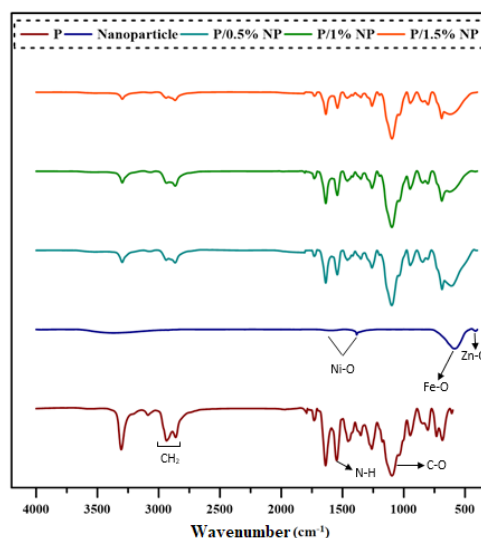
$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} \frac{S_A}{S_B} \quad (4)$$

۳-۲ میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

به منظور بررسی ساختار غشاهای ساخته شده

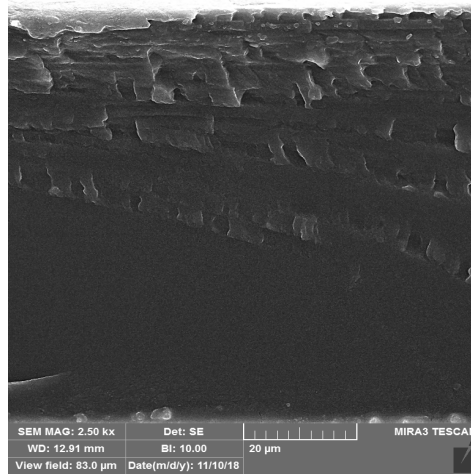
۳- نتایج و بحث

۳-۱ طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

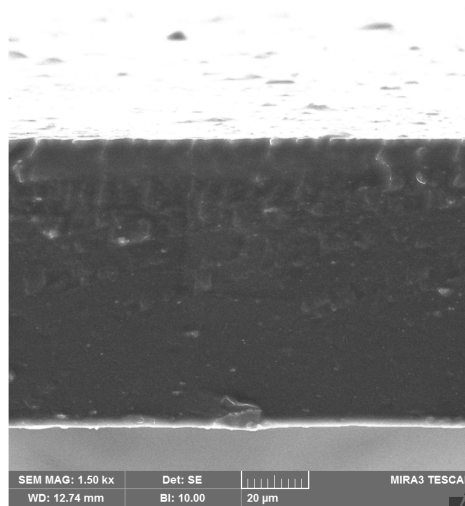


شکل ۱. نتایج مربوط به آزمون FTIR غشاهای خالص و زمینه مخلوط.

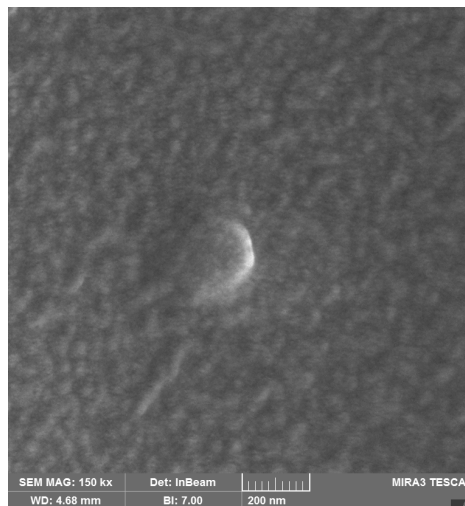
Figure 1. FTIR analysis results of neat and mixed matrix membranes



(a)



(b)



(c)

شکل ۲. تصاویر SEM مربوط غشاهای (الف) خالص، (ب) زمینه مخلوط حاوی یک درصد نانوذره و (پ) زمینه مخلوط حاوی یک درصد نانوذره با بزرگنمایی بیشتر

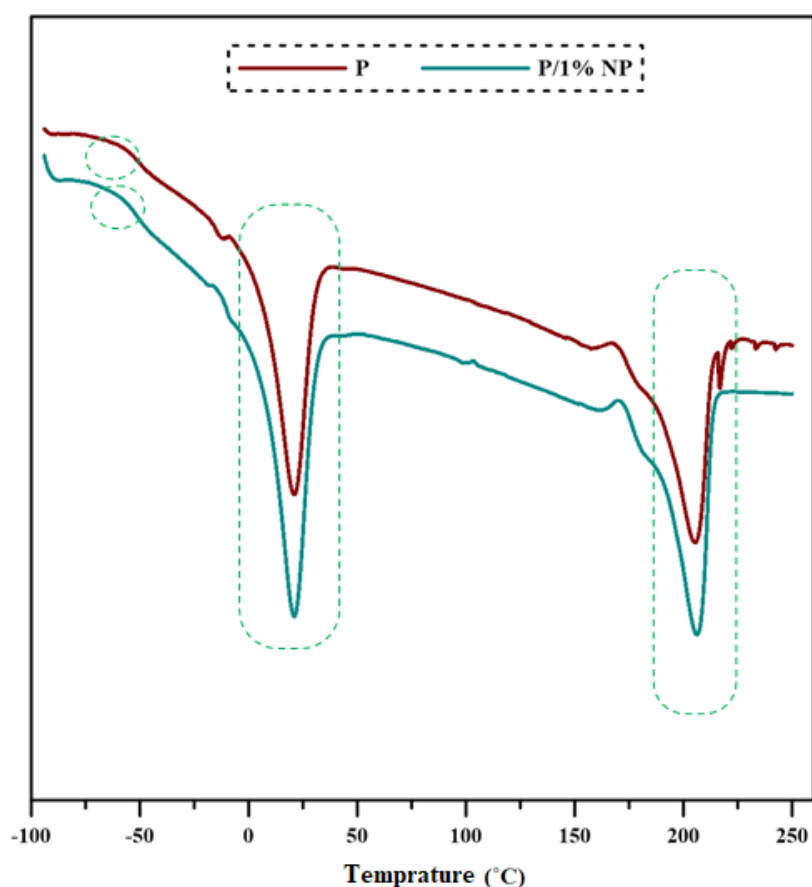
Figure 2. FESEM images of (a) neat membrane, (b) mixed matrix membrane comprising 1 wt.% nanoparticles, and (c) mixed matrix membrane containing 1 wt.% nanoparticles at higher magnification.

در ساختار نانوذره با مراکز الکترون دهنده ی موجود در ساختار پلیمر یعنی اتم-های اکسیژن و نیتروژن، ربط داد [۲۹، ۳۴-۳۶].

۳-۳ تحلیل گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

از تحلیل گرماسنجی پویشی تفاضلی برای دستیابی به ویژگی های ترمودینامیکی غشاهای ساخته شده و بررسی تفاوت این ویژگی ها در هر کدام از غشاها استفاده شد و نتایج آن در شکل (۳) ارائه شده است. در نمودارهای مربوط به غشای پلیمری خالص، دو قله در ۲۰/۹ و ۲۰۵/۵ درجه ی سانتی گراد دیده شد که به ترتیب بیانگر دماهای ذوب بخش نرم پباکس (پلی(اتر اکساید)) و بخش سخت پباکس (پلی آمید) بود [۲۹، ۳۷]. از طرفی در محدوده ی دمایی ۵۱/۵- درجه ی سانتی گراد نیز یک

و همچنین مشخص کردن میزان سازگاری مواد به کاررفته در ساخت غشاها با یکدیگر، از مقطع عرضی غشاها تهیه شده با بزرگنمایی های مختلف، آزمون FESEM انجام شد که نتایج آن در شکل (۲) آورده شده است. مطابق با شکل (۲ الف) غشای پلیمری خالص ساخته شده ساختاری متراکم و یکنواخت داشت و نقصی در ساختار آن دیده نشد. شکل (۲-ب) افزودن یک درصد نانوذره ی اکسید آهن نیکل روی را به زمینه ی پلیمر نشان می دهد. در این تصاویر نقاط روشن نشان دهنده ی نانوذره ها هستند که در فضای تیره ی پلیمر توزیع شده اند. بر اساس ساختار ارائه شده در شکل (۲-ب)، می توان به این نتیجه رسید که نانوذره ی به کاررفته، سازگاری بسیار خوبی با پلیمر



شکل ۳. نتایج مربوط به تحلیل DSC
Figure 3. DSC analysis results

انحنا دیده شد که مربوط به دمای انتقال شیشه ای بخش نرم پباکس است و این در حالی است که در این محدوده ی دمایی، امکان مشاهده ی دمای انتقال شیشه ای پلی آمید وجود ندارد. در اثر افزودن نانوذره به پلیمر، با توجه به سفت شدن زنجیرهای پلیمری در اطراف نانوذره ها و همچنین افزایش برهم کنش های فضایی بین آن ها، دمای انتقال شیشه ای مقداری افزایش پیدا کرد که این تغییر در نمودار مربوط به

دارد زیرا به خوبی و بدون هیچ گونه کلوخگی در زمینه ی پلیمری پخش شده است که استفاده از دستگاه فراصوت میله ای، قبل از فرایند ریخته گری، در ایجاد چنین شرایط مناسبی بسیار مؤثر بوده است. همچنین زنجیرهای پلیمری، اغلب نانوذره ها را بدون ایجاد حفره و یا نقصی در اطراف نانوذره، محاصره کردند که این اتصال بسیار خوب بین پلیمر و نانوذره را می توان به برهم کنش های بین فلزهای نیکل، روی و آهن موجود

جدول ۲. ویژگی‌های گرمایی حاصل از تحلیل DSC
Table 2. The thermal properties obtained from DSC analysis

Sample	PA melting point (°C)	PEO melting point (°C)	T _g (°C)
p	205.50	20.90	-51.50
P/1% NP	206.50	20.90	-47.40

غشای زمینه مخلوط قابل مشاهده است [۲۹، ۳۸]. البته به دلیل اینکه این تغییرات در بخش نرم پیاکس و در دمای بسیار پایین رخ می‌دهد، باعث ایجاد حفره و یا

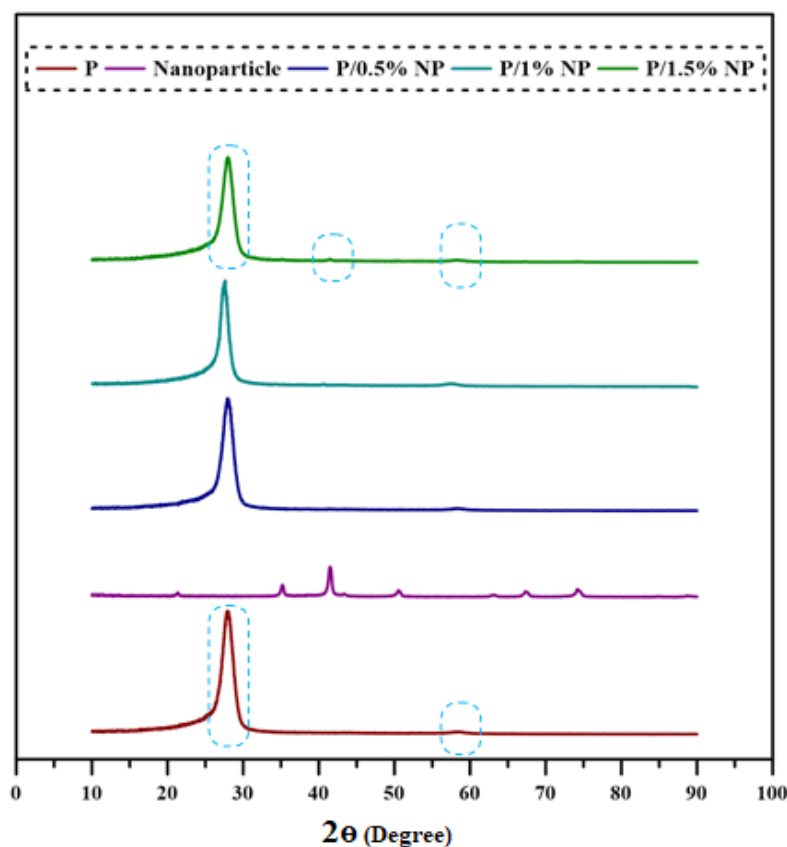
به بخش پلی‌آمید دچار کاهش محسوسی شد که نشان‌دهنده‌ی کاهش بلورینگی در این بخش بود و این بدان معناست که حضور نانوذره در ساختار غشا موجب

جدول ۳. نتایج مربوط به بلورینگی حاصل از تحلیل DSC
Table 3. The crystallinity results obtained from DSC analysis

Membrane	ΔH_{PA} (j/gr)	ΔH_{PE} (j/gr)	PA crystallinity (%)	PEO crystallinity (%)	Total crystallinity (%)
P	29.20	23.85	31.74	23.94	27.095
P/1% NP	27.49	24.16	29.88	26.25	26.502

نقص در اتصال نانوذره و پلیمر نشده است [۲۹]. به طور کلی همان‌طور که از نمودارها نیز استنباط می‌شود، با افزودن نانوذره به پلیمر، شدت قله مربوط

تخریب برخی از پیوندهای هیدروژنی شده که نتیجه‌ی آن ساختاری نامنظم‌تر در این بخش است. در جدول (۲) ویژگی‌های گرمایی غشاها و در جدول (۳) بلورینگی



شکل ۴. نتایج مربوط به تحلیل XRD
Figure 4. The results of XRD analysis

آن‌ها نشان داده شده است.

افزوده شدن به پلیمر، باعث تخریب بخشی از پیوندهای هیدروژنی می‌شوند که سبب می‌گردد بلورینگی غشا کاهش پیدا کند [۱۵، ۳۶، ۴۰]. همچنین حضور واضح قله‌های ۲۸، ۳۵، ۴۳ و ۵۸ درجه در شکل مربوط به غشای زمینه مخلوط، به خوبی حضور نانوذره و پلیمر در ساختار را توجیه کرد.

۳-۴ تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD)

ساختار بلوری غشاهای تهیه شده، با استفاده از تحلیل پراش پرتوی ایکس بررسی شد که نمودارهای مربوط به این تحلیل در شکل (۴) آورده شده است. پرتوهای

جدول ۴. نتایج بلورینگی غشاها بر اساس تحلیل XRD

Table 4. The crystallinity results obtained from XRD analysis

Membrane	Crystallinity (%)
P	30.50
P/%1 NP	27.48
P/%1.5 NP	27.28

با استفاده از نتایج تحلیل XRD و همچنین رابطه (۵) می‌توان بلورینگی غشا را محاسبه کرد.

$$(5) \quad X_c = \frac{\text{مساحت پیک‌های بخش بلوری غشا}}{\text{کل مساحت زیر نمودار}} \quad (5)$$

درصدهای بلورینگی محاسبه شده از تحلیل XRD، مقدار بلورینگی غشا را به صورت جزئی، بیش تر از نتایج حاصل از تحلیل DSC نشان داد که دلیل آن را می‌توان با این موضوع مرتبط دانست که در فرایند تحلیل DSC، چرخه ی گرمایش وجود دارد و گرما می‌تواند با تأثیر بر حرکت زنجیرها و افزایش بی‌نظمی در غشا باعث کاهش بلورینگی غشا شود. از طرفی این جریان گرمایشی می‌تواند باعث ذوب شدن بخش‌های با بلورینگی کمتر غشا گردد (که ممکن است زیر حساسیت دستگاه DSC باشد) و همین موضوع سبب شود که نتایج بلورینگی غشا، توسط تحلیل DSC، مقداری کمتر از مقدار حقیقی داشته باشد. به همین دلیل، به صورت کلی نتایج حاصل از تحلیل XRD معتبر تر هستند [۱۵].

۳-۵ اثرات نانوذره

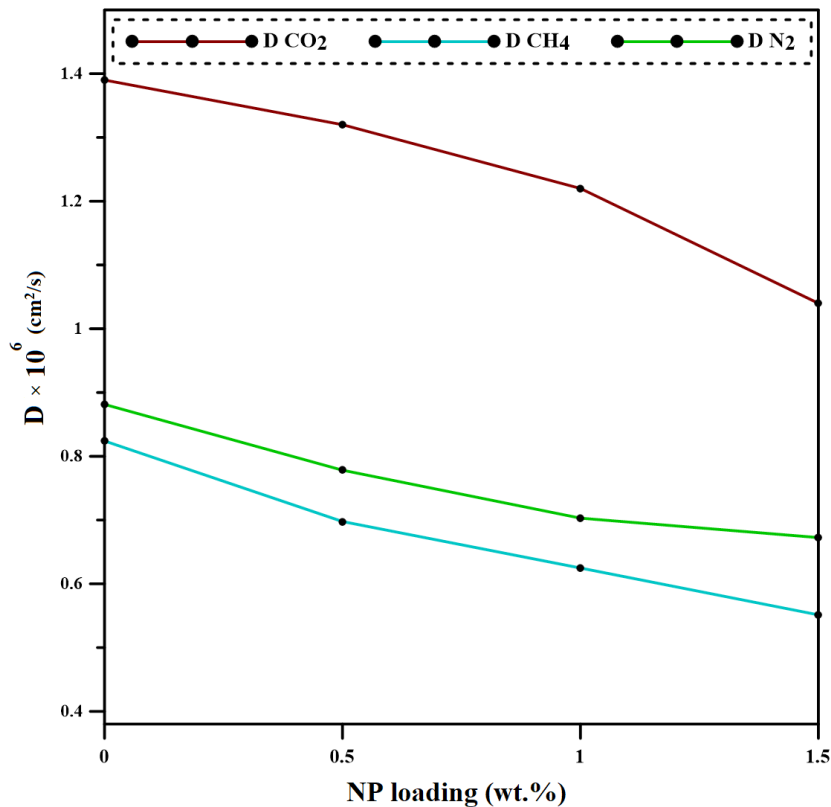
۳-۵-۱ اثر نانوذره بر ضرایب نفوذ و حلالیت

همان‌طور که در آزمون SEM گفته شد، سازگاری در فصل مشترک نانوذره و پلیمر بسیار مهم است. نتایج نشان دادند که نانوذره ی $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ سازگاری بسیار خوبی با پباکس ۱۶۵۷ دارد. در این شرایط، زنجیرهای پلیمری بدون سفت‌شدگی، نانوذره‌ها را احاطه می‌کنند (غریبال در قفس). با توجه به آنچه گفته شد، غشاهای زمینه مخلوط ساخته شده عیب و نقص مشهودی نداشتند. این برهم‌کنش خوب بین پلیمر و نانوذره را می‌توان به برهم‌کنش بین نانوذره‌ها و گروه‌های قطبی بخش پلی(اتر اکساید) مربوط دانست

ایکس تابیده به غشا، در برخورد با بخش بلورین آن، تنها در جهت خاصی شکسته می‌شوند که همین عامل باعث می‌شود در نمودارهای مربوط به این تحلیل، بخش‌های بلورینه ی غشا، قله‌های نوک تیز با شدت زیادی داشته باشند. با افزایش بلورینگی بخش‌های مذکور، قله‌ها بلندتر می‌شوند. از طرفی، در برخورد امواج تابیده به بخش‌های آریخت، به دلیل آن‌که پرتوهای ایکس در جهت‌های مختلفی شکسته می‌شوند، قله مشخصی تشکیل نمی‌شود و تنها شاهد اعوجاج‌های ضعیفی خواهیم بود [۳۹].

همانگونه که در نمودار متعلق به غشای پلیمری خالص مشاهده می‌شود، دو قله با موقعیت‌های متفاوت θ ۲۸ و ۵۸ درجه ظاهر شد. قله ظاهر شده در ۲۸ درجه دارای شدت بالایی بود که نشان می‌دهد در این بخش بلورینگی زیادی در ساختار غشا وجود دارد که می‌توان آن را بیانگر بخش پلی‌آمیدی پباکس دانست. از طرفی قله ۵۸ درجه برخلاف قله قبلی دارای شدت پایین‌تر و پهنای بیشتری بود که می‌توان آن را نشانگر بخش کم‌تلور غشا دانست که نسبت به بخش پلی‌آمیدی پباکس دارای بلورینگی پایین‌تری است و به همین دلیل بیشتر به بخش پلی‌اتری پباکس ربط داده شد. نتایج به دست آمده با توجه با ساختار نیمه‌بلورین پباکس قابل توجیه و پذیرفتنی است که همخوانی مطلوبی نیز با منابع علمی دیگر دارد [۲۵، ۳۵].

نمودار مربوط به نانوذره‌ی خالص در θ ۲۱، ۳۵، ۴۳، ۵۲ و ۶۳ درجه، قله‌هایی را نشان می‌دهد که در شکل (۴) نشان داده شده است [۲۳، ۲۴]. با افزودن پرکننده‌ها به پلیمر، ساختار پلیمرها دستخوش تغییراتی می‌شود که این تغییرات در نمودارهای شکل (۴)، متعلق به غشاهای زمینه مخلوط نیز قابل مشاهده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نانوذرات پس از



شکل ۵. اثر میزان نانوذره بر ضرایب نفوذ گازهای CO₂، CH₄ و N₂
 Figure 5. The effect of filler loading on CO₂, CH₄ and N₂ diffusion coefficients

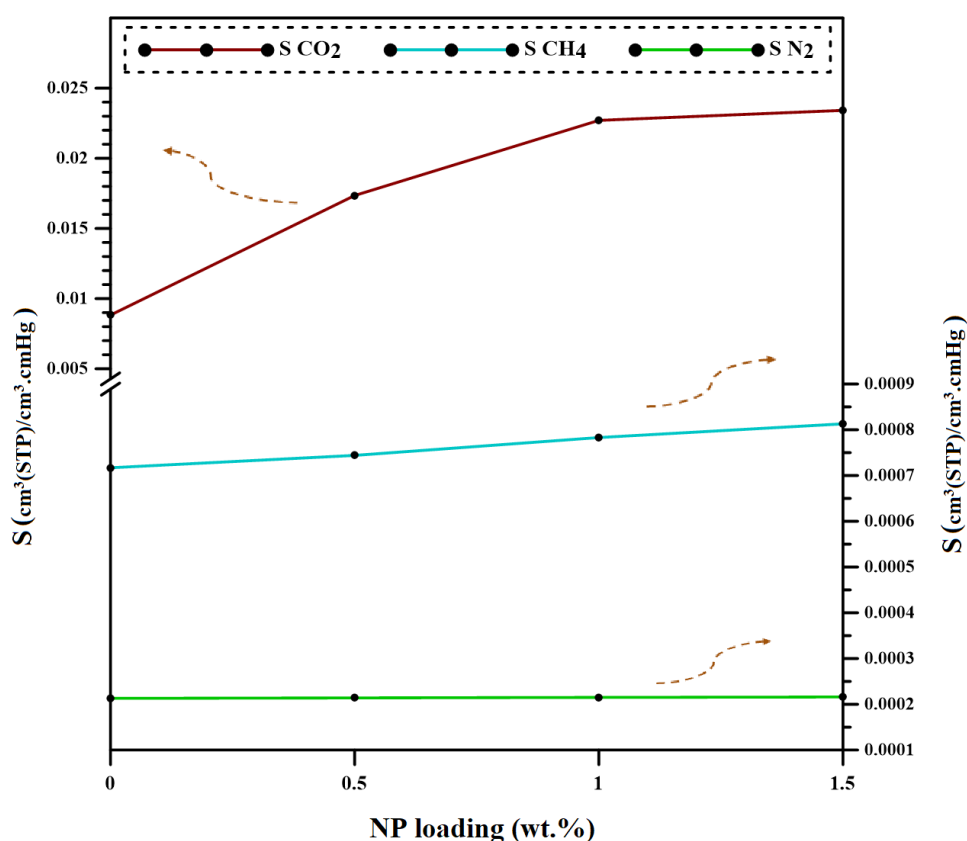
به غشای پلیمری خالص کاهش پیدا کردند و با افزایش میزان نانوذره، به دلیل سخت تر شدن نفوذ گاز، ضرایب نفوذ گازها بیشتر کاهش پیدا کرده‌اند. در شکل (۵) ضرایب نفوذ غشاهای تهیه شده با مقادیر مختلف نانوذره (صفر تا ۱/۵ درصد وزنی) در فشار ۱۰ بار آورده شده است.

دیگر عامل مهم مؤثر بر تراوایی گاز ضریب حلالیت است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد تراکم‌پذیری یک گاز و برهم‌کنش آن با اجزای غشا، بر ضریب حلالیت آن گاز اثرگذار است. با تعبیه ۰/۵ درصد وزنی NiZnFe₄O₄ در ساختار پلیمر، ضرایب حلالیت گازهای CO₂، N₂ و CH₄ در فشار ۱۰ بار به ترتیب از (۰/۰۰۸۸۲۸)، (۰/۰۰۰۲۱۳) و (۰/۰۰۰۷۱۷) برای غشای خالص به (۰/۰۱۷۳۴۸)، (۰/۰۰۰۲۱۴) و (۰/۰۰۰۷۴۴) برای غشای زمینه مخلوط دوجزئی افزایش یافتند که نشان‌دهنده برهم‌کنش مطلوب گاز CO₂ با نانوذره انتخابی است. گازهای CH₄ و N₂ نیز برهم‌کنشی با نانو پرکننده استفاده شده نداشتند. برقراری برهم‌کنش بین فلزهای موجود در ساختار نانوذره با مراکز الکترون دهنده اتم اکسیژن موجود در گاز CO₂، دلیل اصلی این بهبود است که در این برهم‌کنش، فلزهای روی، نیکل و آهن موجود در نانوذره به دلیل ماهیتشان، تمایل به برقراری برهم‌کنش با اتم اکسیژن دارند. دلیل اصلی ایجاد برهم‌کنش بین فلزهای موجود در نانوذره و اتم اکسیژن

[۲۹]

نانوذره‌ی NiZnFe₄O₄ متراکم است. به همین دلیل، برخلاف نانوذرات متخلخل که گاز مطابق با سازوکار نفوذ حفره‌ای به راحتی می‌تواند از درون حفرات آن‌ها عبور کند، عبور مولکول‌های گاز از این نانوذره، مطابق با سازوکار نفوذ سطحی صورت می‌پذیرد. در نفوذ سطحی، در نانوذرات متراکم، به دلیل فقدان تخلخل در سطح ذرات، گاز نمی‌تواند از درون نانوذره عبور کند و تنها در نقاطی که نانوذرات حضور دارند به دلیل برهم‌کنش مولکول‌های گاز با سطح نانوذرات، غلظت گاز در آن نقاط افزایش پیدا می‌کند که همین عامل می‌تواند باعث تغییر در تراوایی گازها شود [۲۸].

اکسید آهن نیکل روی به عنوان نانوذره‌ای متراکم بعد از پخش در زمینه‌ی پلیمری به دلیل نداشتن حفره، مانند بخش متراکم عمل می‌کند. همین تراکم مسیر نفوذ گازها را دچار اختلال کرده و گازها برای عبور از درون غشا باید مسیر بیشتری را طی کنند که همین عامل باعث کاهش ضریب نفوذ گازها شده است [۳۸]. [۴۱] پرکننده در مقادیر مختلف ۰/۵ تا ۲ درصد وزنی به غشاها افزوده شده است. با افزودن تنها ۰/۵ درصد وزنی پرکننده در زمینه‌ی پلیمری در دمای ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۱۰ بار، ضرایب نفوذ گازهای CO₂، N₂ و CH₄ به ترتیب حدود ۵/۰٪، ۱۱/۷٪ و ۱۵/۳٪ نسبت



شکل ۶. اثر میزان نانوذره بر ضرایب حلالیت گازهای CO₂، CH₄ و N₂
 Figure 6. The effect of filler loading on CO₂, CH₄ and N₂ solubility coefficients

بین بخش پلی (اتیلن اکساید) پیاکس با گازهای قطبی/ چهار قطبی به ویژه CO₂ و همچنین برهم کنش بین فلزهای موجود در نانوذره با CO₂ (همانطور که در نتایج آزمون FTIR نشان داده شد)، باعث شده است که حلالیت CO₂ در غشای زمینه مخلوط بسیار بالا باشد. از طرفی با افزایش نانوذره، ضریب نفوذ CO₂ به دلیل آنچه پیش تر گفته شد، کاهش یافت. بهبود ضریب حلالیت CO₂ در غشای زمینه مخلوط نسبت به غشای پلیمری خالص بر کاهش ضریب نفوذ CO₂ غلبه کرده و در نتیجه تراوایی CO₂ افزایش محسوسی یافت. البته پس از افزودن یک درصد وزنی نانوذره در غشای زمینه مخلوط، ضریب نفوذ کاهش چشمگیری یافت که همین عامل موجب کاهش تراوایی CO₂ شد. در فشار ۱۰ بار و در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و در شرایط بهینه‌ی نانوذره (۱ درصد وزنی)، تراوایی CO₂ در غشای زمینه مخلوط، حدود ۱۲۶/۸ درصد نسبت به غشای پلیمری خالص افزایش یافت. با توجه به روند تغییرات تراوایی، گزینش پذیری‌های CO₂/CH₄ و CO₂/N₂ نیز روندی مشابه با تراوایی داشتند. بدین معنی که در غشای زمینه مخلوط، در یک درصد وزنی نانوذره که بالاترین تراوایی CO₂ به دست آمد، بیشترین گزینش پذیری‌ها نیز حاصل شدند. نتایج مربوط به گزینش پذیری‌های CO₂/CH₄ و CO₂/N₂

کربن، این است که فلزات دارای بار مثبت جزئی هستند و اتم اکسیژن دارای جفت الکترون تنهاست که باعث ایجاد برهم کنش بین نانوذره و اتم اکسیژن گاز دی اکسید کربن می شود. همچنین با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی اتم اکسیژن و اتم کربن (اتم اکسیژن الکترونگاتیوی بالاتری نسبت به اتم کربن دارد)، اتم اکسیژن تمایل بیشتری دارد که الکترون های پیوندی را به سمت خود بکشد که همین عامل، بار منفی جزئی برای اتم اکسیژن ایجاد می کند و باعث می شود برهم کنش این اتم با فلز (که دارای بار مثبت جزئی است)، بیشتر گردد. در این بخش واحد ضریب حلالیت بر حسب cm³(STP)/cm³.cmHg است.

۳-۵-۲ اثر نانوذره بر تراوایی و گزینش پذیری

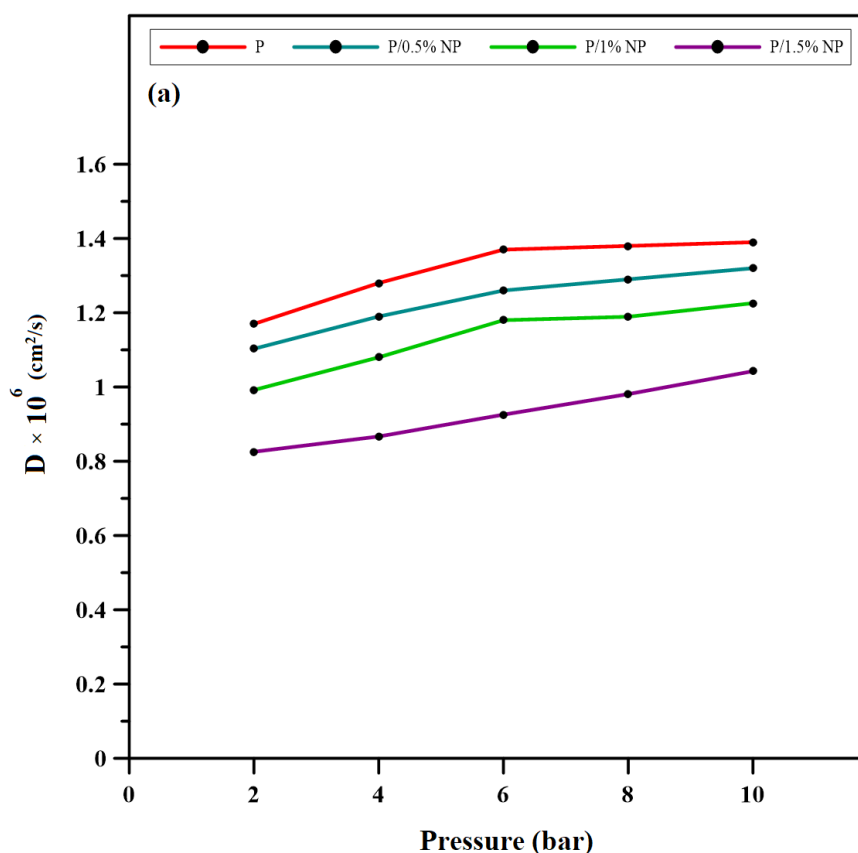
اثر میزان بارگذاری نانوذره بر تراوایی غشاهای زمینه مخلوط در جدول (۵) آورده شده است. همانطور که پیش تر گفته شد با افزودن نانوذره ی اکسید آهن نیکل روی، ضرایب نفوذ CH₄ و N₂ به طور واضحی کاهش پیدا کردند و این در حالی است که ضریب حلالیت N₂ تقریباً ثابت بوده و تغییرات این ضریب برای CH₄ نیز به صورت جزئی افزایش یافت. در نتیجه هر دو تراوایی CH₄ و N₂ کاهش یافت. تراکم پذیری بالاتر CO₂ نسبت به CH₄ و N₂، برهم کنش

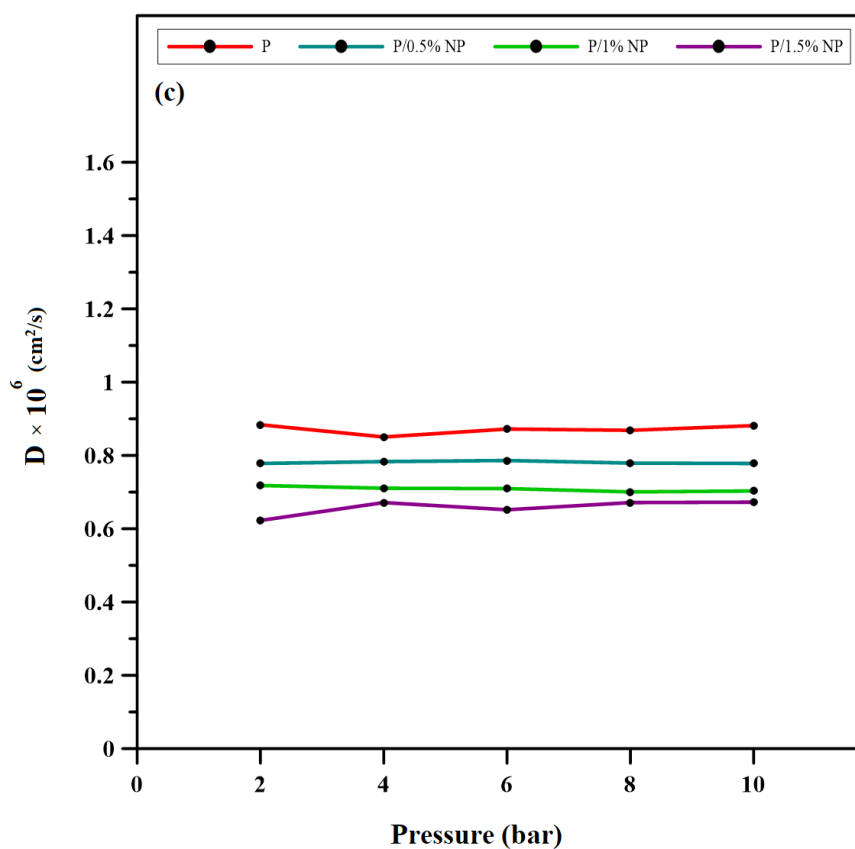
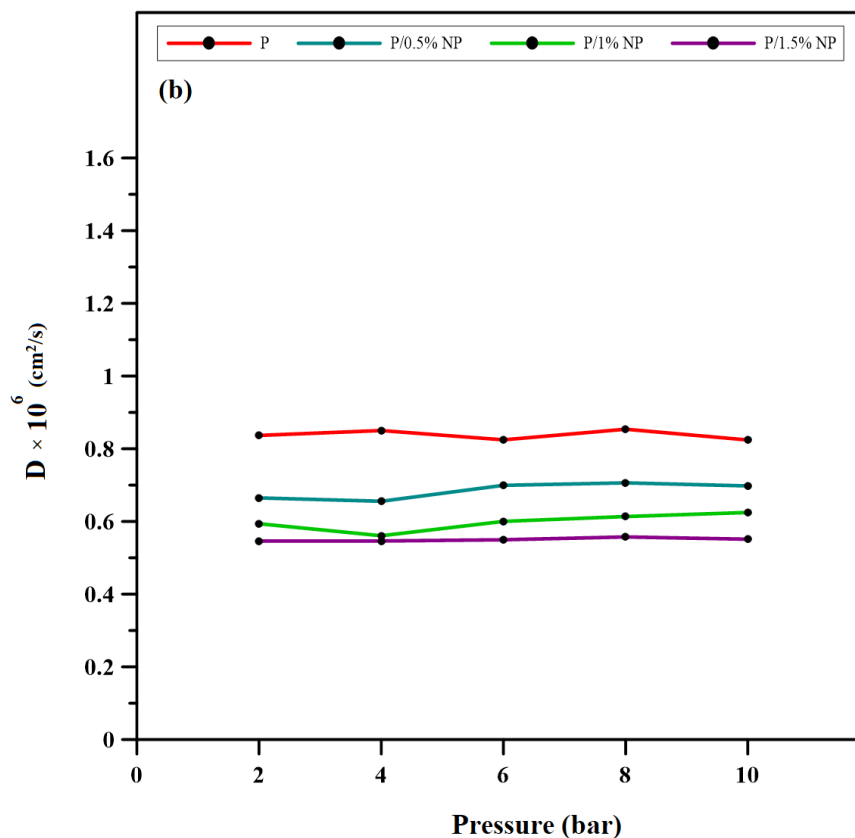
جدول ۵. اثر مقدار نانوذره بر تراوایی گازها در غشاهای زمینه مخلوط در دمای ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۱۰ بار
 Table 5. The effect of filler loading on gases permeability of MMMs at 35 °C and 10 bar

Filler loading (wt.%)	P_{CO_2}	P_{CH_4}	P_{N_2}
0	122.7	5.92	1.88
0.5	229.0	5.19	1.67
1	278.3	4.90	1.51
1.5	244.2	4.48	1.45
2	214.3	4.21	1.32

جدول ۶. اثر مقدار نانوذره بر گزینش‌پذیری جفت گازها در غشاهای زمینه مخلوط دوجزئی در دمای ۳۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۱۰ بار
 Table 6. The effect of filler loading on the gas pair selectivity of MMMs at 35 °C and 10 bar

Filler loading (wt.%)	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
0	20.75	65.27
0.5	44.11	137.13
1	56.82	184.20
1.5	54.48	167.10
2	50.50	162.17





شکل ۷. اثر فشار بر ضریب نفوذ گازهای (الف) CO_۲، (ب) CH_۴ و (پ) N_۲
 Figure 7. The effect of pressure on diffusion coefficient of (a) CO₂, (b) CH₄, and (c) N₂

می‌کند و همین موضوع باعث می‌شود با افزایش فشار، اثر مثبت نیروی پیشران بر اثر منفی متراکم شدن غشا، غلبه کند و ضریب نفوذ این گاز با افزایش فشار افزایش یابد که نتایج آن در شکل (۷ الف) قابل رؤیت است.

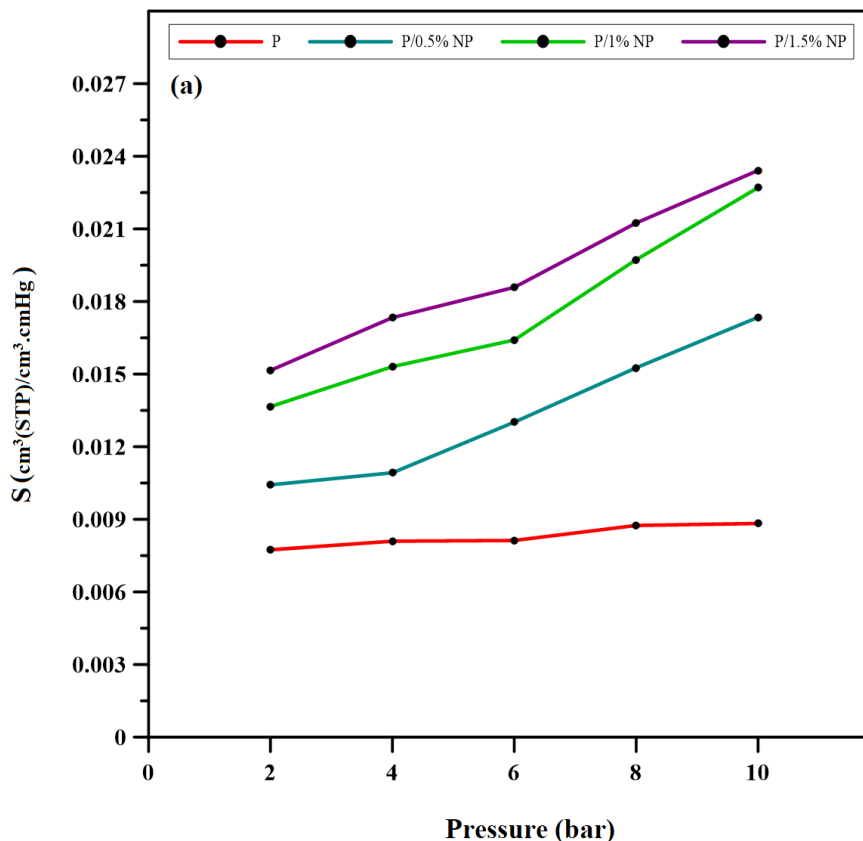
عامل دیگری که در اثر افزایش فشار دستخوش تغییر می‌شود، ضریب حلالیت گازهاست. به طور کلی افزایش فشار گاز باعث می‌شود غلظت گاز در بالادست غشا افزایش پیدا کند. هر چه قابلیت تراکم‌پذیری گاز بالاتر باشد و برهم‌کنش‌های مطلوب‌تری بین گاز و غشا ایجاد شود، افزایش غلظت گاز در بالادست تأثیر مطلوب‌تری بر ضریب حلالیت گاز خواهد داشت و در نتیجه افزایش فشار باعث افزایش ضریب حلالیت می‌شود. گاز CO_2 در مقایسه با گازهای CH_4 و N_2 قابلیت تراکم‌پذیری بالاتری دارد و این ویژگی مثبت در کنار برهم‌کنش‌های بسیار مطلوبی که گاز CO_2 با غشاهای ساخته‌شده دارد، باعث شد که با افزایش فشار و متعاقباً افزایش غلظت گاز CO_2 ، ضریب حلالیت این گاز به صورت محسوسی افزایش یابد که این مورد در شکل (۸ الف) قابل مشاهده است. از طرفی ضریب حلالیت گازهای CH_4 و N_2 به دلیل تراکم‌پذیری نه چندان مطلوب این دو گاز و همچنین به خاطر فقدان برهم‌کنش محسوس با غشاهای ساخته‌شده، تأثیرپذیری ملموسی از فشار نداشته و افزایش این پارامتر عملیاتی، تأثیر به‌سزایی بر ضریب حلالیت آن‌ها نگذاشت که این نتیجه در

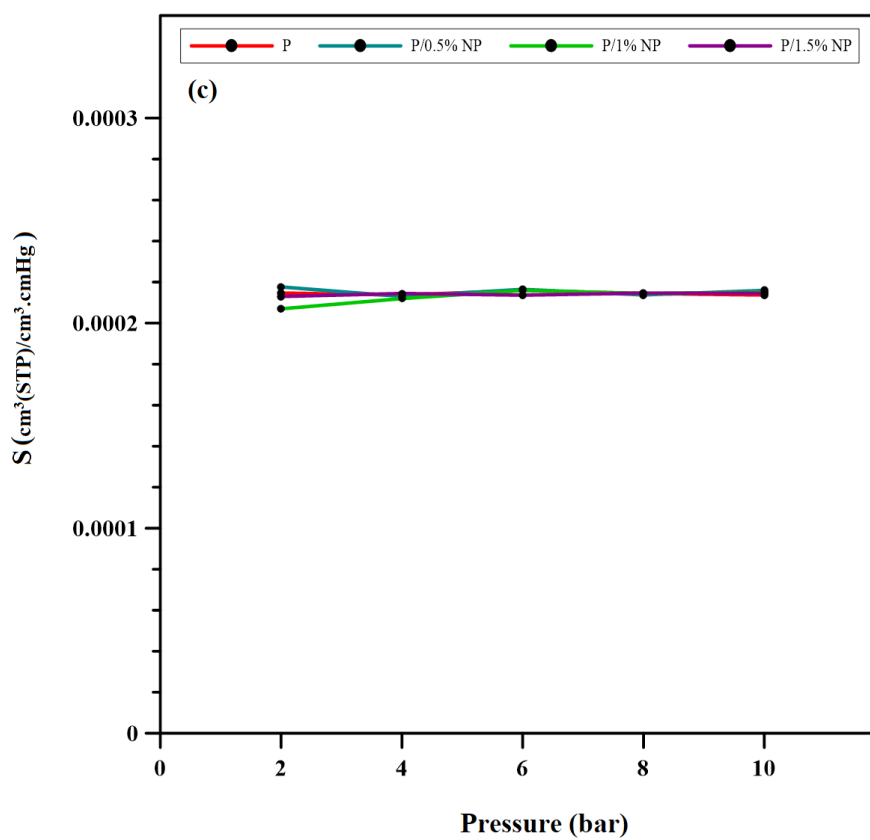
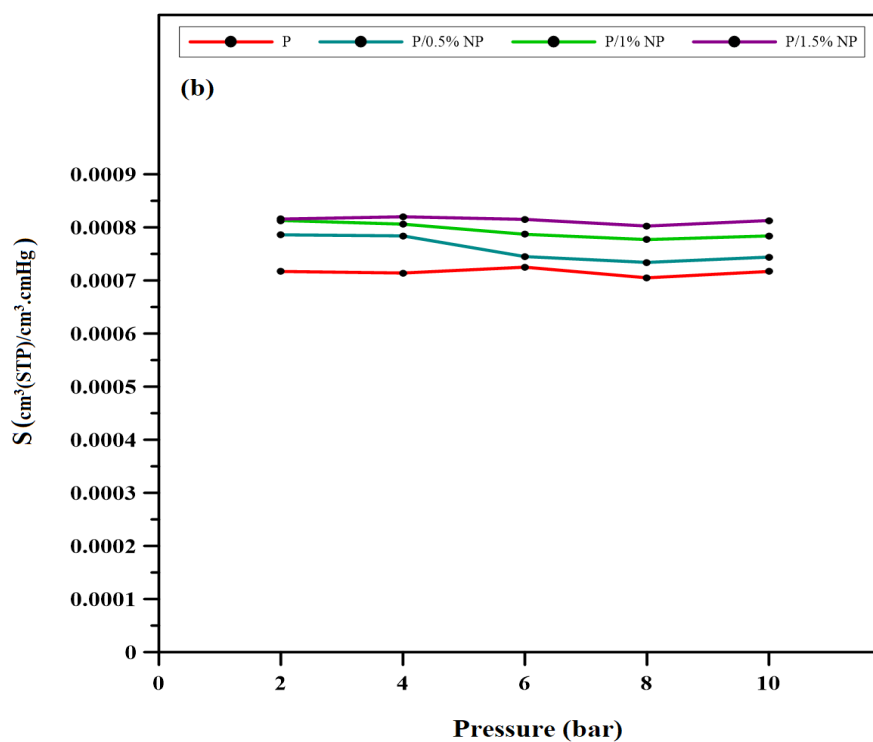
غشاهای زمینه مخلوط در جدول (۶) ارائه شده است. در غشاهای زمینه مخلوط، بعد از افزودن مقادیر بیشتری از مقدار بهینه‌ی نانوذره، تراوایی CO_2 کاهش پیدا کرد و همین عامل باعث شد گزینش‌پذیری های CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 کاهش یابند.

۳-۶ اثر فشار

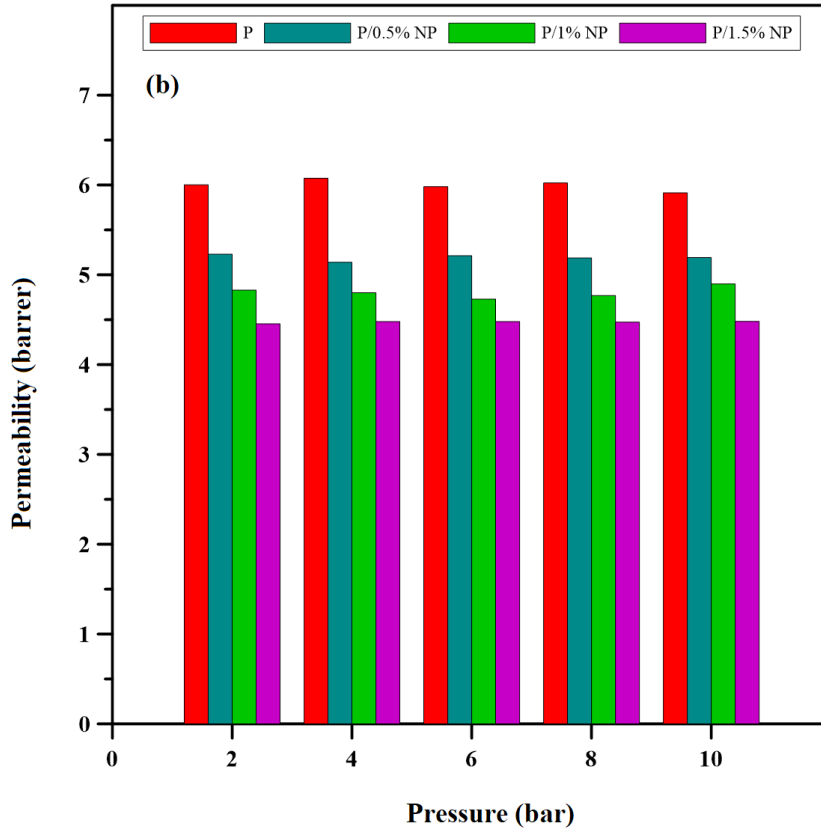
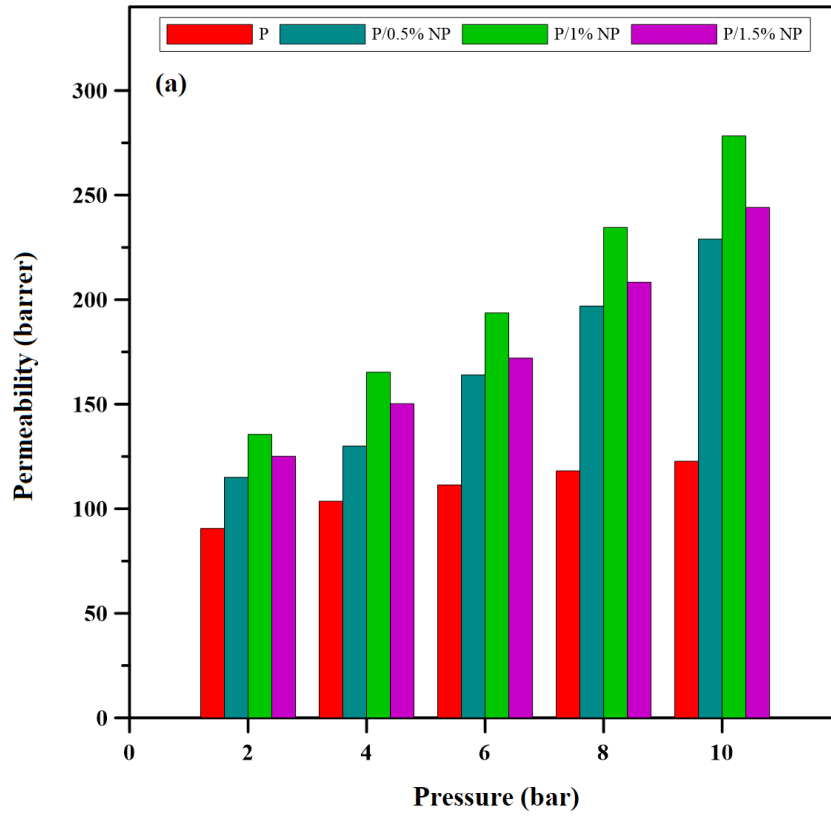
۳-۶-۱ اثر فشار بر ضرایب نفوذ و حلالیت

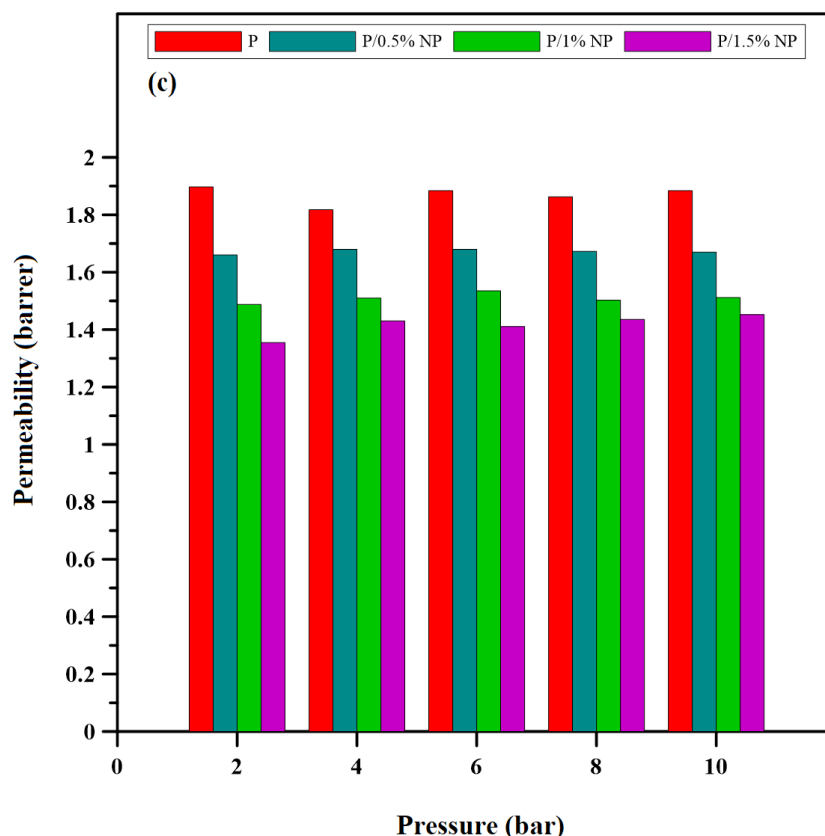
یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر تراوایی غشاها، فشار خوراک است. در این پژوهش، اثر فشار بر عملکرد غشاها در بازه‌ی ۲-۱۰ بار بررسی شده است. به طور کلی افزایش فشار دو تأثیر عمده بر ضریب نفوذ گازها دارد. فشار به‌عنوان یک نیروی پیشران قوی مطرح است که افزایش آن سبب می‌شود نفوذ گاز از طریق غشا بیشتر شود. همچنین افزایش فشار باعث می‌شود غشا متراکم‌تر شده و حجم آزاد غشا برای عبور گاز کاهش یابد که این تأثیر می‌تواند باعث کاهش ضریب نفوذ گاز شود. مطابق با نتایج ذکرشده در شکل‌های (۷-ب و پ)، اثر فشار بر ضریب نفوذ گازهای CH_4 و N_2 غالباً چشمگیر نبود و دو تأثیر مذکور فشار تا حدودی یکدیگر را خنثی کردند [۲۹، ۳۷]. به همین دلیل ضرایب نفوذ CH_4 و N_2 ، وابستگی محسوسی به تغییر فشار نداشتند. با این وجود ضریب نفوذ گاز CO_2 ، در اثر افزایش فشار، اغلب افزایش یافت؛ زیرا اندازه‌ی مولکولی این گاز نسبت به دو گاز دیگر، کوچکتر بوده و راحت‌تر از فضای موجود در غشا، عبور





شکل ۸. اثر فشار بر ضریب حلالیت گازهای (الف) CO_۲, (ب) CH_۴ و (پ) N_۲.
 Figure 8. The effect of pressure on solubility coefficient of (a) CO₂, (b) CH₄, and (c) N₂

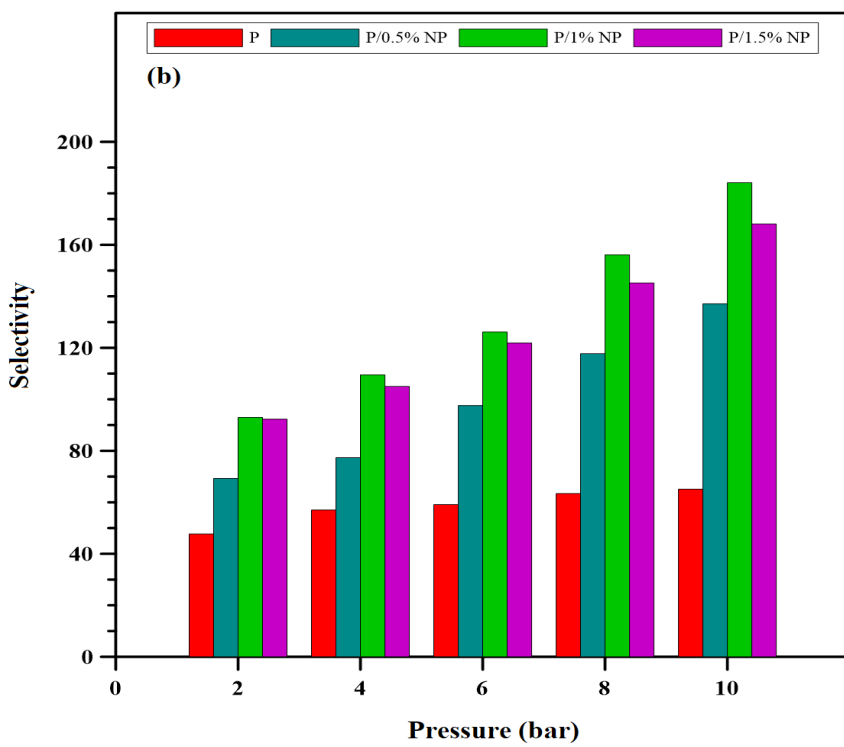
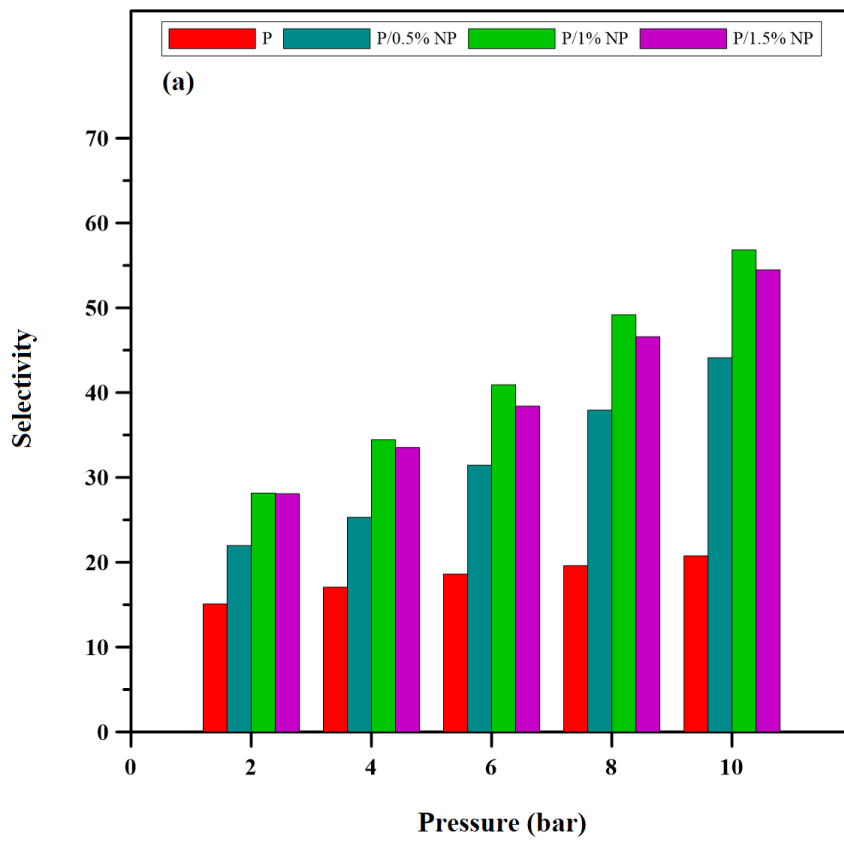




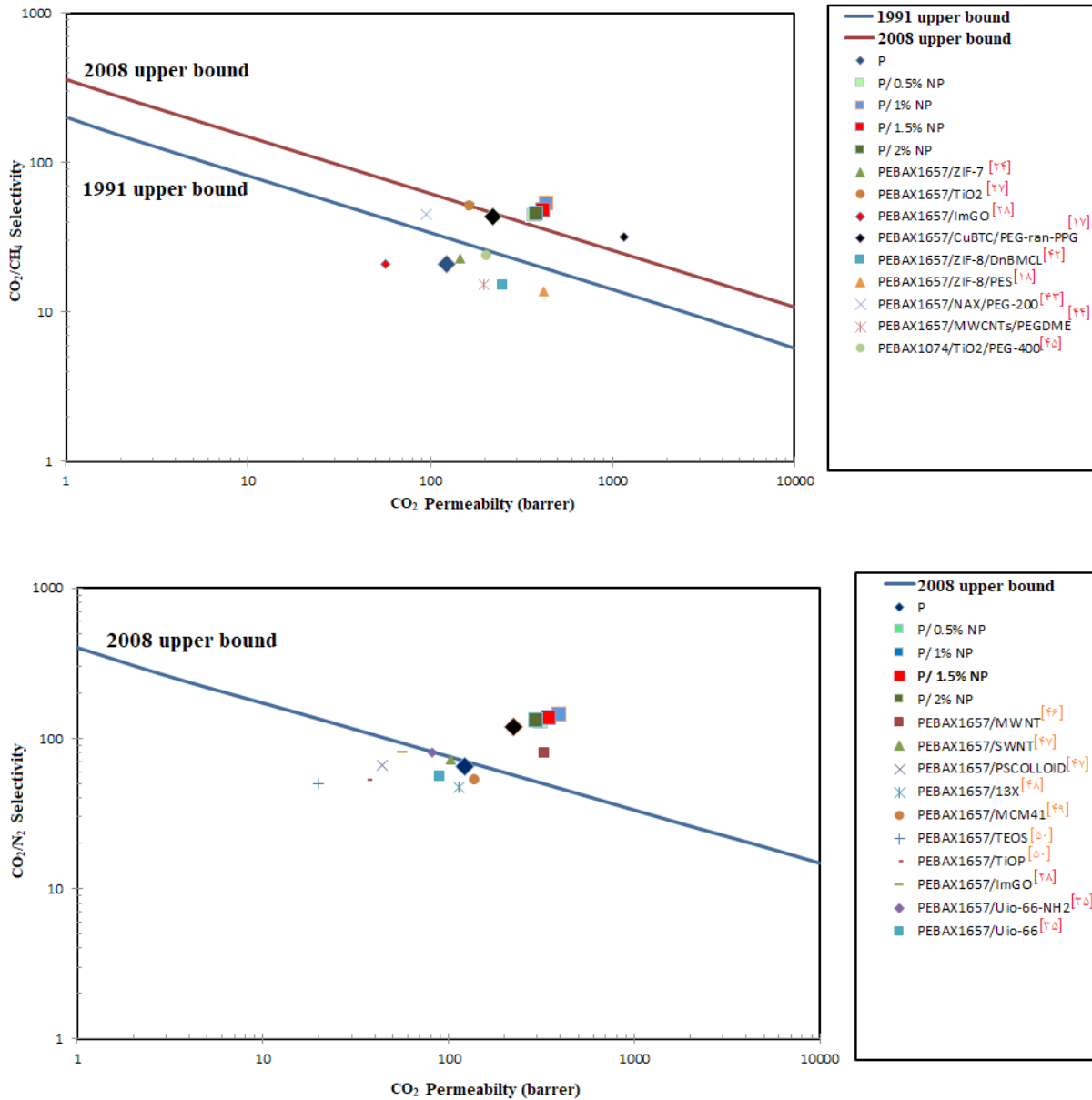
شکل ۹. اثر فشار بر تراوایی گازهای (الف) CO_۲، (ب) CH_۴ و (پ) N_۲
 Figure 9. The effect of pressure on permeability of (a) CO₂, (b) CH₄, and (c) N₂

شکل‌های (۸ ب و پ) ارائه شده است. شکل ۳-۶-۲ اثر فشار بر تراوایی و گزینش پذیری مطابق با اثرهایی که افزایش فشار بر ضرایب حلالیت و نفوذ گاز غشاهای ساخته شده دارد، می‌توان بیان کرد که افزایش فشار به دلیل تأثیر مثبت و فزاینده بر ضرایب حلالیت و نفوذ گاز CO_۲، موجب شد تراوایی این گاز به صورت ملموس افزایش پیدا کند که نتیجه به دست آمده در شکل (۹ الف) نیز به خوبی این ادعا را تأیید می‌کند. از طرفی به دلیل عدم تغییر ملموس ضرایب نفوذ و حلالیت دو گاز CH_۴ و N_۲ با افزایش فشار، تراوایی این دو گاز تقریباً با افزایش فشار ثابت بود و تأثیر چندانی را از تغییر فشار نپذیرفت (شکل ۹ ب و پ). با توجه به افزایش چشمگیر تراوایی CO_۲ با افزایش فشار (در فشار ۱۰ بار تراوایی گاز CO_۲ برای غشای پلیمری خالص به ۱۲۲/۷۱۲ برر رسید و برای غشای زمینه مخلوط بهینه (یک درصد وزنی نانوذره) ۲۷۸/۳۳ شد) در عین عدم تغییر قابل توجه تراوایی‌های N_۲ و CH_۴، گزینش پذیری‌های CO_۲/N_۲ و CO_۲/CH_۴ قابل ملاحظه‌ای یافتند (در فشار ۱۰ بار گزینش پذیری CO_۲/N_۲ و CO_۲/CH_۴ برای غشای پلیمری خالص به ترتیب به ۲۰/۷۵ و ۶۵/۱۳ رسید و برای غشای زمینه مخلوط بهینه (یک درصد وزنی نانوذره) به ترتیب ۵۶/۸۲ و

۱۸۴/۱۵ شد)، که در شکل (۱۰) نشان داده شده است. در ادامه، نتایج جداسازی گازی غشاهای تهیه شده با نتایج مقالات مختلف در مورد غشاهای زمینه مخلوط بر پایه‌ی پاکس با حد بالایی رابسون، مقایسه شده که نتایج آن در شکل (۱۱) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، خواص جداسازی گاز غشاهای زمینه مخلوط تهیه شده در این پژوهش، نه تنها از اغلب غشاهای زمینه مخلوط ساخته شده بر پایه‌ی پلیمر پاکس بهتر بود بلکه به راحتی از حد بالایی رابسون نیز فراتر رفته که این نتایج نشان از عملکرد بسیار مطلوب غشاهای زمینه مخلوط ساخته شده دارد. در سال‌های اخیر، از اکسید فلزهای مختلف در ساخت غشاها استفاده شده است اما در این مقاله، از نانوذره‌ای استفاده شد که در ساخت آن، از اکسید سه فلز (نیکل، روی و آهن) بهره برده شده است. حضور همزمان چندین عامل فلزی در ساختار نانوذره، باعث ایجاد برهم‌کنش‌های مطلوب بین غشای زمینه مخلوط ساخته شده و گاز دی‌اکسید کربن شد. همچنین نانوذره‌ی مورد استفاده در این مقاله، در بارگذاری‌های پایین، نتیجه‌ی بهینه را از خود نشان می‌دهد که همین موضوع، باعث می‌شود هزینه‌ی ساخت غشا بسیار کاهش یابد.



شکل ۱۰. اثر فشار بر گزینش پذیری (الف) CO₂/CH₄ و (ب) CO₂/N₂



شکل ۱۱. مقایسه نتایج غشاهای تهیه شده در این پژوهش با غشاهای زمینه مخلوط بر پایه پباکس
 Figure 11. A comparison between the results of this work and other Pebax-based MMMs

سازگاری بسیار خوبی با پلیمر پباکس دارد؛ زیرا به خوبی و بدون هیچ گونه کلوخگی در زمینه ی پلیمری پخش شد. همچنین زنجیرهای پلیمری، اغلب نانوذره ها را بدون اینکه حفره و یا نقصی در اطراف نانوذره به وجود بیاید، محاصره کردند که این اتصال بسیار خوب بین پلیمر و نانوذره را می توان به برهم کنش های بین فلزهای نیکل، روی و آهن موجود در ساختار نانوذره با مراکز الکترون دهنده ی موجود در ساختار پلیمر یعنی اتم های اکسیژن و نیتروژن ربط داد. همچنین در نتایج تراوایی گاز بهترین عملکرد در غشاهای زمینه مخلوط حاوی یک درصد وزنی نانوذره مشاهده شد که در آن تراوایی CO₂ برابر با ۲۷۸ برر شد که بهبود ۱۲۸ درصدی را نسبت به تراوایی غشای پلیمری خالص نشان

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از نانوذرات اکسید فلزی آهن نیکل روی و پلیمر پباکس ۱۶۵۷، غشاهای زمینه مخلوط جدیدی تهیه شدند که توانایی جداسازی گازی بسیار مناسبی از خود نشان دادند. غشاهای تهیه شده به منظور بررسی عملکرد، در دمای ثابت ۳۵ درجه ی سانتی گراد و فشارهای ۲-۱۰ بار، تحت آزمون عبوردهی گاز توسط یک دستگاه حجم ثابت- فشار متغیر، قرار گرفتند. همچنین به منظور بررسی ساختار غشاها و تحلیل بهتر نتایج به دست آمده، از آزمون های گوناگونی نظیر XRD، FTIR، SEM و DSC بهره گرفته شد. نتایج نشان دادند نانوذره ی مورد استفاده،

داد و این درحالی بود که گزینش پذیری های CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 در فشار ۱۰ بار به ترتیب ۱۷۵ درصد و ۱۸۳ درصد بهبود داشتند و به ۵۶/۸۳ و ۱۸۴/۱۵۴ رسیدند.

مراجع

- [1] Mashhadikhan S., Moghadassi A., Amooghin A.E. and Sanaeepur H., Interlocking The Synthesized Polymer and Bifunctional Filler Containing the Same Polymer's Monomer for Conformable Hybrid Membrane System, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 3942-3955.
- [2] Sanaeepur H., Amooghin A.E., Moghadassi A., Kargari A., Moradi S. and Ghanbari D., A Novel Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly (Ethylene Glycol) Membrane: Preparation, Characterization, and Gas Permeation Study, *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 1207-1218, 2012.
- [3] Amooghin A.E., Sharifzadeh M.M. and Pedram M.Z., Rigorous Modeling of Gas Permeation Behavior in Facilitated Transport Membranes (FTMs); Evaluation of Carrier Saturation Effects and Double-Reaction Mechanism, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 8, 429-443, 2018.
- [4] Dang C.T.Q., Design and Optimization Of low Salinity Waterflooding, University of Calgary, 2015.
- [5] Sridhar S., Veerapur R., Patil M., Gudasi K. and Aminabhavi T., Matrimid Polyimide Membranes for the Separation of Carbon Dioxide from Methane, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1585-1594, 2007.
- [6] Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, England: John Wiley and Sons, (2007).
- [7] Adatoz E., Avci A.K. and Keskin S., Opportunities and Challenges of MOF-Based Membranes in Gas Separations, *Separation and Purification Technology*, 152 (2015) 207-237.
- [8] Hu C.-C., Cheng P.-H., Chou S.-C., Lai C.-L., Huang S.-H., Tsai H.-A., Hung W.-S. and Lee K.-R., Separation Behavior of Amorphous Amino-Modified Silica Nanoparticle/Polyimide Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 595, 117542, 2020.
- [9] Singh Z.V., Cowan M.G., McDanel W.M., Luo Y., Zhou R., D.L. and Gin R.D. Noble, Determination and Optimization of Factors Affecting CO₂/CH₄ Separation Performance in Poly (Ionic Liquid)-Ionic Liquid-Zeolite Mixed-Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, 509, 149-155, 2016.
- [10] Wang Z., Wang D., Zhang S., Hu L. and Jin J., Interfacial Design of Mixed Matrix Membranes for Improved Gas Separation Performance, *Advanced Materials*, 28, 3399-3405, 2016.
- [11] Ma X.-H. and Yang S.-Y., Polyimide Gas Separation Membranes, in: *Advanced Polyimide Materials*, Elsevier, pp. 257-322, 2018.
- [12] Sanaeepur H., Amooghin A.E., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T. and Van der Bruggen B., Polyimides In Membrane Gas Separation: Monomer's Molecular Design and Structural Engineering, *Progress in Polymer Science*, 91, 80-125, 2019.
- [13] Amooghin A.E., Omidkhah M., Sanaeepur H. and Kargari A., Preparation and Characterization of Ag⁺ Ion-Exchanged Zeolite-Matrimid® 5218 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *Journal of Energy Chemistry*, 25, 450-462, 2016.
- [14] Amooghin A.E., Omidkhah M. and Kargari A., The Effects of Aminosilane Grafting on NaY Zeolite-Matrimid® 5218 Mixed Matrix Membranes For CO₂/CH₄ Separation, *Journal of Membrane Science*, 490, 364-379, 2015.
- [15] Sanaeepur H., Ahmadi R., Amooghin A.E. and Ghanbari D., A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Containing Glycerol-Modified Poly (Ether-Block-Amide)(Pebax 1657)/Copper Nanoparticles for CO₂ Separation, *Journal of Membrane Science*, 573, 234-246, 2019.
- [16] Azizi N., Mohammadi T. and Behbahani R.M., Synthesis of A PEBAX-1074/Zno Nanocomposite Membrane with Improved TWPP₂ Separation Performance, *Journal of Energy Chemistry*, 26, 454-465, 2017.
- [17] Khosravi T. and Omidkhah M., Preparation of CO₂ Selective Composite Membranes Using Pebax/Cubtc/PEG-Ran-PPG Ternary System, *Journal of Energy Chemistry*, 26, 530-539, 2017.
- [18] Jomekian A., Behbahani R.M., Mohammadi T. and Kargari A., CO₂/CH₄ Separation by High Performance Co-Casted ZIF-8/Pebax 1657/PES Mixed Matrix Membrane, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, 562-574, 2016.
- [19] Gamali P.A., Kazemi A., Zadmand R., Anjaroghi M.J., Rezakhani A., Rahighi R. and Madani M., Distinguished Discriminatory Separation Of CO₂ from Its Methane-Containing Gas Mixture via PEBAX Mixed Matrix Membrane, *Chinese*

Journal of Chemical Engineering, 26, 73-80, 2018.

[20] Rezakazemi M., Amooghin A.E., Montazer-Rahmati M.M., Ismail A.F. and Matsuura T., State-of-the-Art Membrane Based CO₂ Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview On Current Status and Future Directions, Progress in Polymer Science, 39, 817-861, 2014.

[21] Amooghin A.E., Mashhadikhan S., Sanaeepur H., Moghadassi A., Matsuura T. and Ramakrishna S., Substantial Breakthroughs on Function-Led Design of Advanced Materials Used in Mixed Matrix Membranes (Mmms): A New Horizon for Efficient CO₂ Separation, Progress in Materials Science, 102, 222-295, 2019.

[22] Baker R.W., Future Directions Of Membrane Gas Separation Technology, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 1393-1411, 2002.

[23] Mahajan R., Vu D.Q. and Koros W.J., Mixed Matrix Membrane Materials: an Answer to the Challenges Faced by Membrane Based Gas Separations Today, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 33, 77-86, 2002.

[24] Li T., Pan Y., Peinemann K.-V. and Lai Z., Carbon Dioxide Selective Mixed Matrix Composite Membrane Containing ZIF-7 Nano-Fillers, Journal of Membrane Science, 425, 235-242, 2013.

[25] Zhao D., Ren J., Li H., Hua K. and Deng M., Poly (Amide-6-B-Ethylene Oxide)/SAPO-34 Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation, Journal of Energy Chemistry, 23, 227-234, 2014.

[26] Hosseini S., Madaeni S., Heidari A. and Amirimehr A., Preparation And Characterization of Ion-Selective Polyvinyl Chloride Based Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Magnetic Iron-Nickel Oxide Nanoparticles, Desalination, 284, 191-199, 2012.

[27] Ahmadpour E., Sarfaraz M.V., Behbahani R.M., Shamsabadi A.A. and Aghajani M., Fabrication Of Mixed Matrix Membranes Containing TiO₂ Nanoparticles in Pebax 1657 as A Copolymer on an Ultra-Porous PVC Support, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 35, 33-41, 2016.

[28] Dai Z., Løining V., Deng J., Ansaloni L. and Deng L., Poly (1-Trimethylsilyl-1-Pro-

pyne)-Based Hybrid Membranes: Effects of Various Nanofillers and Feed Gas Humidity On CO₂ Permeation, Membranes, 8, 76, 2018.

[29] Estahbanati E.G., Omidkhah M. and Amooghin A.E., Interfacial Design of Ternary Mixed Matrix Membranes Containing Pebax 1657/Silver-Nanopowder/[BMIM][BF₄] for Improved CO₂ Separation Performance, ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 10094-10105, 2017.

[30] Rabiee H., Ghadimi A. and Mohammadi T., Gas Transport Properties of Reverse-Selective Poly (Ether-B-Amide6)/[Emim][BF₄] Gel Membranes for CO₂/Light Gases Separation, Journal of Membrane Science, 476, 286-302, 2015.

[31] Velmurugan K., Venkatachalapathy V.S.K. and Sendhilnathan S., Synthesis Of Nickel Zinc Iron Nanoparticles by Coprecipitation Technique, Materials Research, 13, 299-303, 2010.

[32] Yang T.-I., Brown R.N., Kempel L.C. and Kofinas P., Surfactant-Modified Nickel Zinc Iron Oxide/Polymer Nanocomposites for Radio Frequency Applications, Journal of Nanoparticle Research, 12, 2967-2978, 2010.

[33] Krishna K.R., Kumar K.V. and Ravinder D., Structural And Electrical Conductivity Studies in Nickel-Zinc Ferrite, Advances in Materials physics and Chemistry, 2, 185, 2012.

[34] Rabiee H., Alsadat S.M., Soltanieh M., Mousavi S.A. and Ghadimi A., Gas Permeation and Sorption Properties of Poly (Amide-12-B-Ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ And CO₂/N₂ Separation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 27, 223-239, 2015.

[35] Shen J., Liu G., Huang K., Li Q., Guan K., Li Y. and Jin W., Uio-66-Polyether Block Amide Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation, Journal of Membrane Science, 513, 155-165, 2016.

[36] Xiang L., Pan Y., Zeng G., Jiang J., Chen J. and Wang C., Preparation of Poly (Ether-Block-Amide)/Attapulgite Mixed Matrix Membranes for CO₂/N₂ Separation, Journal of Membrane Science, 500, 66-75, 2016.

[37] Estahbanati E.G., Omidkhah M. and Amooghin A.E., Preparation and Characterization of Novel Ionic Liquid/Pebax Membranes for Efficient CO₂/Light Gases Separation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 51, 77-89, 2017.

- [38] Nezhadmoghadam E., Chenar M.P., Omidkhan M., Nezhadmoghadam A. and Abedini R., Aminosilane Grafted Matrimid 5218/Nano-Silica Mixed Matrix Membrane for CO₂/Light Gases Separation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35, 526-534, 2018.
- [39] Jazebizadeh M.H. and Khazraei S., Investigation Of Methane and Carbon Dioxide Gases Permeability Through PEBAX/PEG/Zno Nanoparticle Mixed Matrix Membrane, *Silicon*, 9, 775-784, 2017.
- [40] Amooghin A.E., Sanaeepur H., Omidkhan M. and Kargari A., "Ship-in-a-Bottle", a New Synthesis Strategy for Preparing Novel Hybrid Host-Guest Nanocomposites for Highly Selective Membrane Gas Separation, *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 1751-1771, 2018.
- [41] Nematollahi M.H., Dehaghani A.H.S. and Abedini R., CO₂/CH₄ Separation With Poly (4-Methyl-1-Pentyne)(TPX) Based Mixed Matrix Membrane Filled with Al₂O₃ Nanoparticles, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 657-665, 2016.
- [42] Moore T.T. and Koros W.J., Non-Ideal Effects In Organic-Inorganic Materials for Gas Separation Membranes, *Journal of Molecular Structure*, 739, 87-98, 2005.
- [43] Mahmoudi A., Asghari M. and Zargar V., CO₂/CH₄ Separation Through a Novel Commercializable Three-Phase PEBA/PEG/NaX Nanocomposite Membrane, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 238-242, 2015.
- [44] Wang S., Liu Y., Huang S., Wu H., Li Y., Tian Z. and Jiang Z., Pebax-PEG-MWCNT Hybrid Membranes with Enhanced CO₂ Capture Properties, *Journal of Membrane Science*, 460, 62-70, 2014.
- [45] Azizi N., Mohammadi T. and Behbahani R.M., Synthesis of a New Nanocomposite Membrane (PEBAX-1074/PEG-400/TiO₂) in Order to Separate CO₂ from CH₄, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 37, 39-51, 2017.
- [46] Murali R.S., Sridhar S., Sankarshana T. and Ravikumar Y., Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 6530-6538, 2010.
- [47] Yu B., Cong H., Li Z., Tang J. and Zhao X.S., Pebax-1657 Nanocomposite Membranes Incorporated with Nanoparticles/Colloids/Carbon Nanotubes for CO₂/N₂ and CO₂/H₂ Separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 2867-2876, 2013.
- [48] Bryan N., Lasseguette E., van Dalen M., Permogorov N., Amieiro A., Brandani S. and Ferrari M.C., Development of Mixed Matrix Membranes Containing Zeolites for Post-Combustion Carbon Capture, *Energy Procedia*, 63, 160-166, 2014.
- [49] Wu H., Li X., Li Y., Wang S., Guo R., Jiang Z., Wu C., Xin Q. and Lu X., Facilitated Transport Mixed Matrix Membranes Incorporated with Amine Functionalized MCM-41 for Enhanced Gas Separation Properties, *Journal of Membrane Science*, 465, 78-90, 2014.
- [50] Zoppi R., Neves S.D. and Nunes S., Hybrid Films of Poly (Ethylene Oxide-B-Amide-6) Containing Sol-Gel Silicon or Titanium Oxide as Inorganic Fillers: Effect of Morphology and Mechanical Properties on Gas Permeability, *Polymer*, 41, 5461-5470, 2000.