

ساخت و مشخصه‌یابی غشاهای توسعه یافته الیاف توخالی پلی سولفون برای نمزدایی جریانات گازی در تماس دهنده غشایی گاز-مایع

مهرداد فرهادی منش^۱، امیر منصوری زاده^{۲*}، بیژن هنرور^۳
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۰۳، ش ص: ۴۵-۵۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۰)

چکیده

در این تحقیق، غشاهای توسعه یافته الیاف توخالی پلی سولفون (PSF) به روش جداسازی فازی ساخته شده‌اند. از افزودنی‌های غیرحلال پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی وینیل پیرولیدین (PVP) جهت افزایش تخلخل غشاها در محلول پلیمری استفاده شده است. غشاهای ریز متخلخل در ماژول‌های تماس دهنده غشایی گاز-مایع قرار گرفتند و برای نمزدایی جریان گاز نیتروژن از تری اتیلن گلیکول (TEG) استفاده شده است. غشاها با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تست‌های تراوایی نیتروژن، درجه تخلخل کلی، فشار مرطوب شدن و فشار تخریب مشخصه‌یابی شدند. تصاویر SEM نشان داد که غشاهای تولید شده با افزودنی‌های PEG و PVP دارای ساختاری بسیار متخلخل با حفره‌های بند انگشتی بیشتر و نازک‌تر در مقایسه با غشای ساده می‌باشند. نتایج تست تراوایی نیتروژن نشان داد متوسط اندازه حفره تقریباً ۱۱۲ نانومتر و تراوایی کلی GPU ۱۶۹۰۰ برای غشای توسعه یافته با PVP بدست آمده است. غشای توسعه یافته با PVP دارای درجه تخلخل کلی تقریبی ۷۶٪ می‌باشد. غشاهای تولید شده با افزودنی‌ها به دلیل تشکیل ساختاری با حفره‌های بند انگشتی نازک‌تر و لایه اسفنجی ضخیم‌تر دارای فشار تخریب بالاتری نسبت به غشای ساده می‌باشند. نتایج تست جذب رطوبت نشان داد، در شدت جریان مایع ۲۵۰ ml/min، غشای توسعه یافته با PVP دارای بیشترین میزان شار جذب رطوبت ($10^{-7} \times 6/6$ m³/m² s) می‌باشد که تقریباً ۱۰٪ بیشتر از شار غشای ساده و ۶/۵٪ بیشتر از شار جذب غشای تولید شده با PEG می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: غشا الیاف توخالی پلی سولفون، افزودنی غیرحلال، نمزدایی، تماس دهنده غشایی گاز-مایع.

^۱ - کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

^۲ - استادیار، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران

^۳ - دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: a.mansourizadeh@yahoo.com

پیشگفتار

جداسازی رطوبت، به عنوان یکی از مهمترین ناخالصی‌های گاز طبیعی، بسیار حائز اهمیت است [۱]. امروزه، نمزدایی گاز طبیعی با مایعات جاذب توسط تماس دهنده‌های مستقیم گاز-مایع مثل برجهای جذب انجام می‌گیرد. تماس دهنده غشایی گاز-مایع روشی نوین برای نمزدایی و شیرین سازی گاز طبیعی بوده و می‌تواند جایگزین آتی برجهای جذب باشد. در تماس دهنده غشایی فاز گاز در یک سوی غشا و فاز مایع جاذب در سوی دیگر قرار دارند و بخار آب با عبور از غشا و انحلال در جاذب از جریان گاز جدا می‌شود. از آنجایی که جایگاه پلیمرها در کاربردهای صنعتی بطور مداوم در حال افزایش است، استفاده از غشاهای پلیمری بشکل های نانو الیاف، صفحه ای و الیاف توخالی در فرآیندهای جداسازی و فیلتراسیون بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲]. معمولاً در سیستم های تماس دهنده غشایی گاز-مایع، از یک غشای پلیمری آبریز ریزمتخلخل استفاده می‌شود. در واقع، استفاده از غشاهای الیاف توخالی با قطر کوچک باعث افزایش دانسیته پرشدگی و افزایش نسبت سطح به حجم در ماژول غشایی می‌شود که در افزایش تولید محصول خالص نقش بسزایی دارد. از طرفی، عبور جریان سیال از غشاهای الیاف توخالی با قطر داخلی کوچک، می‌تواند افت فشار بیشتری در ماژول ایجاد نماید که باعث افزایش هزینه عملیاتی می‌گردد. بعلاوه، قطر کوچک الیاف توخالی می‌تواند در معرض گرفتگی با ذرات ناخالصی در جریان سیالات باشد. استفاده از غشای الیاف توخالی آبریز، رسوخ مایع بدون حفره های غشا و مرطوب شدن آنرا به حداقل می‌رساند. تماس دهنده غشایی در مقایسه با تماس دهنده های مستقیم جذب گاز چندین مزیت دارد که مهمترین آنها استفاده از ماژول های غشایی با مزیت بالا بودن سطح تماس گاز-مایع و همچنین کنترل ساده تر جریان های گاز و مایع می باشد [۳]. اما، غشاهای پلیمری می‌توانند بتدریج مرطوب شده و مقاومت انتقال جرم غشا افزایش می‌یابد. این مرطوب شدن می‌تواند بشدت شار جذب گاز را کاهش دهد [۴]. امروزه تحقیقات بیشماری بر روی ساختار غشاهای ریزمتخلخل و شرایط عملیاتی تماس دهنده غشایی برای جذب گازهای اسیدی انجام گرفته است [۵-۷].

اغلب مطالعات انجام شده پیشین در مورد نمزدایی جریانات گازی با استفاده از غشاهای متراکم آبدوست با مکانیسم جداسازی از نوع حلالیت و نفوذ می‌باشند. Zhang و همکاران [۸] غشاهای کمپوزیتی پلی اتر سولفون-پلی وینیل الکل جهت نمزدایی از هوا ساختند و اثر غلظت لیتیوم کلراید در لایه سطحی پلی وینیل الکل بر تراوایی بخار آب را بررسی نمودند. نتایج نشان داد با افزودن لیتیوم کلراید به محلول پلی وینیل الکل تراوایی آب از غشا افزایش یافته است که مربوط به خاصیت آبدوستی لیتیوم کلراید می‌باشد. Ingole و همکاران [۹] چهار نوع غشای مرکب نازک لایه الیاف توخالی پلی اتر سولفونی برای جداسازی بخار آب از جریان گازی ساخته اند. نتایج نشان داد، غشای تهیه شده با منومر ۱ و ۳-بنزن دی تیول دارای بهترین ساختار با تراوایی بخار آب GPU ۲۰۵۴ و انتخاب پذیری H_2O/N_2 برابر ۱۱۹ می‌باشد. لازم به ذکر است که تاکنون تحقیقات اندک در زمینه نمزدایی و جذب رطوبت از جریان گاز طبیعی با استفاده از تماس دهنده های غشایی گاز-مایع انجام گرفته است. فخار نژاد و کشاورز [۱۰] از تماس دهنده های غشایی PP و PVDF جهت نمزدایی از جریان گازی با TEG استفاده نمودند. نتایج نشان داد که فاز گاز کنترل کننده انتقال جرم می‌باشد و مقاومت فاز مایع ناچیز است. همچنین استفاده از جریان متقابل گاز-مایع راندمان جذب رطوبت بیشتری نشان داده است. اخیراً مدلسازی ریاضی نمزدایی گاز طبیعی زیردریایی با جاذب TEG در تماس دهنده غشایی الیاف توخالی توسط Dalane و همکاران [۱۱] انجام گرفته است. نتایج بدست آمده از مدل دارای ۳٪ تا ۷٪ خطا نسبت به نتایج آزمایشگاهی می‌باشند. نتایج نشان داد با کاهش دما و افزایش فشار راندمان نمزدایی افزایش یافته است. همچنین، افزایش سرعت گاز و مایع در افزایش راندمان نمزدایی نقش بسزایی دارد. یک واحد تماس دهنده غشایی در مقیاس نیمه صنعتی (کارخانه گاز Fandango تکراس) بمنظور حذف CO_2 و نمزدایی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. از جاذب مایع فیزیکی $Morphysorb^{\circledR}$ برای حذف CO_2 و از TEG برای نمزدایی استفاده شده است. عملیات طولانی مدت تماس دهنده غشایی برای ۲۰ هفته انجام شد و تغییری در کارایی غشاها مشاهده نگردید. بطور کلی، مهمترین چالش سیستم های تماس دهنده غشایی، مرطوب شدن غشا با

تهیه محلول پلیمری، از حلال ان-متیل پیرولیدن (NMP) استفاده شده است. این حلال از شرکت Merck تهیه شده که حلال مناسبی برای اغلب پلیمرها می باشد. پلی اتیلن گلیکول (PEG-400) و پلی وینیل پیرولیدن (PVP-K15) خالص با مارک تجاری Sigma-Aldrich بعنوان افزودنی های غیرحلال با جرم ملکولی کم، به محلول پلیمری اضافه شدند. جهت پیش تصفیه غشاهای تولید شده که باعث می شود حفره های غشا و ساختار آن حین خشک شدن در هوا بدون تغییر بماند از اتانول خالص (Merck) استفاده گردید. تری اتیلن گلیکول خالص از شرکت Merck آلمان تهیه شده است و بعنوان جاذب رطوبت در تماس دهنده غشایی گاز-مایع استفاده شده است.

ساخت غشاهای الیاف توخالی

جهت تهیه محلول های پلیمری، ابتدا مقادیر مشخص از حلال، غیرحلال و پلیمر وزن می شوند. سپس حلال در ظرف مخصوص با همزن الکتریکی ریخته می شود و غیرحلال مورد نظر اضافه می گردد تا کاملاً حل گردد. سپس ذرات پلیمر بتدریج اضافه می گردد تا از کلوخه شدن و چسبیدن ذرات جلوگیری شود و محلول های کاملاً هموزن حاصل شود. دمای محلول با هیتر روی ۶۰ درجه سانتیگراد تنظیم می گردد تا باعث تسهیل حل شدن ذرات شود. محلول های هموزن پلیمری تولید شده با سیستم آلتراسونیک حباب زدایی شده و جهت تهیه غشا با سیستم ریسندگی الیاف توخالی آماده می شوند. از ویسکومتر بروکفیلد RVDV-II با سرعت چرخش ۵۰ rpm، زمان ۲ دقیقه و حجم محلول ۱۰ میلی لیتر برای اندازه گیری ویسکوزیته محلول های پلیمری در دمای محیط استفاده شده است. ترکیب و ویسکوزیته محلول های پلیمری تولید شده در جدول ۱ نشان داده شده اند.

مایع جاذب و ناپایداری آن در عملیات طولانی مدت جذب می باشد. بمنظور دستیابی به یک عملیات پایدار و طولانی مدت در تماس دهنده غشایی، غالب تحقیقات در زمینه بهبود ساختار غشاها و خواص محلول های جاذب بوده است.

پلی سولفون (PSF) بدلیل دارا بودن مقاومت بالای مکانیکی، شیمیایی و حرارتی و داشتن آبگریزی نسبی، برای ساخت غشاهای ریزمتخلخل در کاربردهای متفاوت مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳-۱۴]. همچنین، پلی سولفون دارای پتانسیل بالایی برای ساخت غشاهای الیاف توخالی ریز متخلخل جهت کاربرد تماس دهنده غشایی می باشد. بمنظور افزایش سرعت جداسازی فازی و تولید غشاهای بسیار متخلخل، افزودنی های غیرحلال پلیمری با جرم ملکولی پایین مثل پلی اتیلن گلیکول (PEG) و پلی وینیل پیرولیدن (PVP)، بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۵-۱۷].

در این تحقیق، جهت توسعه ساختار غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون، از افزودنی های پلیمری PVP و PEG در محلول پلیمری استفاده شده است. در حقیقت، افزودنی های پلیمری نقش بسزایی در افزایش سرعت جداسازی فازی داشته که می توانند منجر به تولید غشاهایی با ساختار بسیار متخلخل و مناسب برای کاربرد تماس دهنده غشایی شوند. ساختار غشاهای تولید شده با آزمون های میکروسکپ الکترونی روبشی، تراوایی نیتروژن، درجه تخلخل کلی، فشار مرطوب شدن و فشار تخریب بررسی شده اند. در نهایت، آزمون نمزدایی و جذب رطوبت با TEG در تماس دهنده های غشایی گاز-مایع انجام شده است.

مواد و روش ها

مواد مصرفی

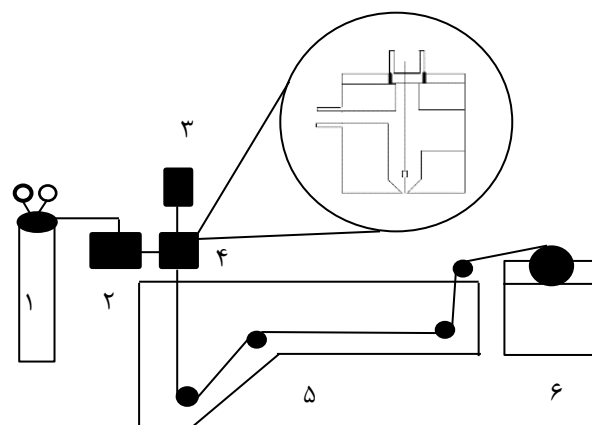
برای ساخت غشاها، ذرات پلی سولفون (Udel® - PSF 1700) از شرکت SOLVAY تهیه گردید. جهت

جدول ۱ - ترکیب و ویسکوزیته محلول های پلیمری

محلول پلیمری	ترکیب (wt. %)	ویسکوزیته (cp @ 25 °C)
PSF/NMP	۱۷/۸۳	۱۸۷۰
PSF/PEG/NMP	۱۷/۳/۸۰	۲۱۰۰
PSF/PVP/NMP	۱۷/۳/۸۰	۲۴۶۰

پلیمری خروجی از دستگاه ریسنده بلافاصله وارد آب می‌گردد تا تغییر فاز رخ دهد و غشا جامد الیاف توخالی تهیه شود. جدول ۲ پارامترهای سیستم ریسندگی الیاف توخالی را نشان می‌دهد. غشا تولید شده در نهایت بر روی غلطک جمع‌آوری می‌گردد. سپس جهت خارج نمودن همه حلال و افزودنی، غشاها بمدت سه روز در ظرف آب مقطر نگهداری می‌شوند. قبل از خشک کردن غشاها در هوا، آنها را بمدت ۱۵ دقیقه در اتانول خالص قرار می‌گیرند تا از چروکیدگی و تخریب حفرها در حین خشک شدن جلوگیری شود. غشاهای خشک شده جهت انجام تست‌های مشخصه‌یابی آماده می‌باشند.

شکل ۱ سیستم تهیه غشای الیاف توخالی بروش جداسازی فازی با غیر حلال^۱ را نشان می‌دهد. ابتدا ظروف تغییر فازی را پر از آب نموده، سپس 200 cm^3 محلول پلیمری که از پیش تهیه شده به آرامی و بدون اینکه حبابی تشکیل شود بدون بدرون مخزن محلول پلیمری ریخته می‌شود و با فشار خروجی سیلندرگاز نیتروژن (۰/۵ بار) بدون ریسنده منتقل می‌شود. ریسنده استفاده شده در این تحقیق، از شرکت ساخت تجهیزات آزمایشگاهی ویرا سیستم (Vira System Co.) تهیه شده است. بطورهمزمان، با استفاده از پمپ سرنگی، سیال حفره ساز (حلال-آب) نیز بدون ریسنده فشرده می‌شود. محلول



شکل ۱ - سیستم ریسندگی غشای الیاف توخالی

(۱- سیلندرگاز نیتروژن ۲- مخزن محلول پلیمری ۳- پمپ سرنگی ۴- دستگاه ریسنده ۵- ظرف آب تغییر فازی ۶- غلطک جمع‌کننده الیاف)

جدول ۲ - پارامترهای سیستم ریسندگی الیاف توخالی

پارامتر	مقدار
سرعت اکستروژن محلول پلیمری (cm/s)	۱۰/۶
فشار نیتروژن جهت اکستروژن محلول (kPa)	۵۰
شدت جریان سیال حفره (mL/min)	۰/۵
ترکیب سیال حفره (wt.%)	NMP/H ₂ O ۸۰/۲۰
انعقاد ساز خارجی	آب لوله
فاصله هوایی (cm)	۰/۵
ریسنده o.d.-i.d. (mm)	۰/۷ - ۰/۳
دمای محلول پلیمری (°C)	۲۵
دمای انققاد ساز خارجی (°C)	۲۵
نسبت کشش الیاف*	۱

* نسبت سرعت اکستروژن محلول به سرعت درام جمع‌کننده الیاف

¹- Non-solvent induced phase separation

تست‌های مشخصه‌یابی غشاهای الیاف توخالی

از تست میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت مشاهده ساختار سطوح داخلی و خارجی و سطح مقطع عرضی غشا استفاده شده است. در این روش، ابتدا تکه‌هایی از غشا در نیتروژن مایع شکسته می‌شوند و بر روی پایه‌های آلومینیومی کوچک قرار می‌گیرند. سپس، پوشش دهی سطحی غشاها با طلا انجام می‌شوند که در این حالت غشاها جهت تست ساختار با دستگاه مورد نظر آماده می‌باشند. در این تحقیق، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل JEOL JMS-6320F استفاده شده است.

اندازه منافذ و تخلخل سطحی غشا دو عامل اصلی موثر در عملکرد تماس دهنده‌های غشایی می‌باشند. در این تحقیق برای تخمین اندازه متوسط حفره‌های سطحی و تخلخل موثر سطحی از آزمایش تراوایی گازی استفاده شده است. نرخ نفوذ گاز از غشاهای نامتقارن متخلخل را می‌توان بر اساس ترکیبی از جریانهای پویزل و نادسن فرض نمود [۱۸]. با فرض منافذ استوانه‌ای در پوسته سطحی غشا، تراوایی گازی را می‌توان با استفاده از معادله (۱) محاسبه کرد [۱۹]:

$$J_A = \frac{2r_p \varepsilon}{3RT L_p} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0/5} + \frac{r_p^2 \varepsilon}{8\mu RT L_p} \bar{P} \quad (1)$$

$$J_A = K_o + P_o \bar{P}$$

که در این معادله J_A تراوایی گاز بر حسب $(\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s})$ و r_p و L_p به ترتیب شعاع منافذ و طول منافذ موثر با واحد (m)، ε تخلخل سطح و R ثابت جهانی گاز

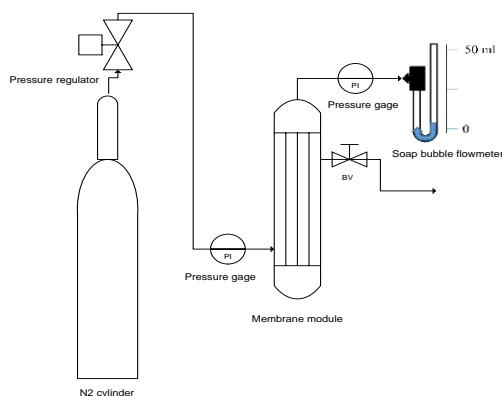
با واحد $8/314$ با واحد $(\text{J}/\text{mol K})$ ، M وزن مولکولی گاز با واحد (Kg/mol) ، T دمای گاز با واحد (K) و \bar{P} فشار متوسط با واحد (Pa) است.

با توجه به معادله (۱)، با رسم نمودار J_A در مقابل فشار متوسط، می‌توان از عرض از مبدا (K_o) و شیب (P_o) خط بدست آمده، اندازه متوسط منافذ و تخلخل سطحی نسبت به طول منافذ (ε/L_p) را تخمین زد. معادله (۲) شعاع متوسط منافذ سطحی و معادله (۳) تخلخل موثر سطحی به طول منافذ را نشان می‌دهد:

$$r_p = 5/33 \left(\frac{P_o}{K_o} \right) \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{0/5} \mu \quad (2)$$

$$\frac{\varepsilon}{L_p} = \frac{8\mu RT P_o}{r_p^2} \quad (3)$$

در این تحقیق، نیتروژن خالص به عنوان گاز آزمون استفاده شده و میزان فشار جریان بالادستی از 100 kPa تا 200 kPa با فواصل 20 kPa متغیر بودند. دستگاه تست تراوایی، بروش فشار ثابت طراحی شده است. پس از ساخت ماژول غشایی تراوایی گاز، با اتصال سیلندر نیتروژن به پوسته ماژول غشایی، فشار درون پوسته توسط رگلاتور تنظیم می‌شود. در هر فشار ثابت، میزان گاز تراوش شده از پوسته بدرون تیوب الیاف توخالی توسط جریان سنج از نوع حباب صابون اندازه‌گیری می‌شود. میزان تراوایی حداقل ۳ بار اندازه‌گیری شد و مقدار متوسط گزارش گردید. مقدار جریان تراوش شده بر سطح خارجی الیاف، میزان شار تراوایی غشا را نشان می‌دهد. شکل ۲ نمای کلی سیستم تراوایی گازی را نشان می‌دهد.



شکل ۲ - نمای کلی سیستم تراوایی گازی

وزن الیاف، L طول الیاف، d_o و d_i بترتیب قطر خارجی و داخلی الیاف توخالی می باشند.

مقاومت مکانیکی غشاهای الیاف توخالی با تست فشار تخریب بصورت تخمینی بررسی شده است. با استفاده از ماژول مشابه تست تراوایی گازی، با افزایش فشار گاز نیتروژن در پوسته ماژول، فشاری که باعث کاهش یا افزایش ناگهانی تراوایی گاز شود نشان دهنده فشار تخریب غشا می باشد [۲۲-۲۳]. کاهش ناگهانی تراوایی نشان دهنده له شدگی و افزایش ناگهانی تراوایی نشان دهنده پاره شدگی غشاها می باشد. در این تست، فشار بتدریج در بازه های 50 kPa افزایش داده می شود و در هر فشار غشا بمدت ۵ دقیقه تحت فشار می ماند. جهت بررسی تخریب غشاها، ماژول باز شده و تخریب غشاها بطور ظاهری تایید می شود.

بمنظور انجام تست نمزدایی گازی، ماژول غشایی مربوطه مطابق شکل ۳ تهیه شده است که مشخصات ماژول غشایی در جدول ۳ نشان داده شده اند. جهت ساخت ماژول، تعداد ۶۰ عدد الیاف بطول 30 cm برش داده شده و بصورت دسته الیاف درون ماژول لوله ای بطول 25 cm و قطر داخلی $1/4 \text{ cm}$ قرار می گیرند. سپس، غشاهای الیاف توخالی از دو سر ماژول با چسب اپوکسی با دیواره آبنندی می شوند. پس از خشک شدن چسب، غشاهای دو سر ماژول غشایی با تیغ مخصوص بطوری برش داده می شوند که خروجی آنها باز باشد. سطح موثر غشاهای الیاف توخالی درون ماژول $220/4 \text{ cm}^2$ می باشد.

از تست فشار مرطوب شدن جهت مشخص کردن میزان مقاومت مرطوب شدن غشا استفاده شده است. جهت انجام آزمایش، آب مقطر توسط پمپ دیافراگمی در قسمت تیوب غشای الیاف توخالی با انتهای بسته فشرده می شود. فشار را بتدریج در مقادیر نیم بار اضافه می شود و در هر فشار بمدت پانزده دقیقه نگهداری می شود. در هر فشاری که اولین قطره مایع بر روی سطح خارجی غشا ظاهر شد، آن فشار بعنوان فشار مرطوب شدن غشا گزارش می شود [۲۰].

از روش های وزن سنجی و اندازه گیری دانسیته جهت محاسبه درجه تخلخل کلی غشاها استفاده می شود. جهت وزن کردن غشای خشک، نمونه ها را در خشک کن تحت دمای 105 درجه سانتیگراد بمدت ۳ ساعت قرار می دهیم. دانسیته پلیمر (ρ_p) برابر $1/27$ گرم بر میلی لیتر می باشد. با روش اندازه گیری دانسیته، می توان درجه تخلخل کلی را با رابطه (۴) محاسبه نمود [۲۱]:

$$\varepsilon_m(\%) = \left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right] \times 100 \quad (4)$$

که ρ_f دانسیته الیاف توخالی می باشد و بصورت رابطه (۵) محاسبه می گردد:

$$\rho_f = \frac{4w}{\pi(a_o^2 - a_i^2)L} \quad (5)$$



شکل ۳ - ماژول تماس دهنده غشایی گاز-مایع

جدول ۳ - مشخصات ماژول تماس دهنده غشایی گاز-مایع

مشخصات	مقدار
قطر داخلی ماژول غشایی (mm)	۱۴
طول ماژول غشایی (mm)	۲۵۰
طول موثر الیاف (mm)	۱۸۰
قطر خارجی الیاف (mm)	۰/۶۷
قطر داخلی الیاف (mm)	۰/۳۵
تعداد الیاف	۶۰
دانسیته پرشدگی الیاف در ماژول* (m ² /m ³)	۸۵۶

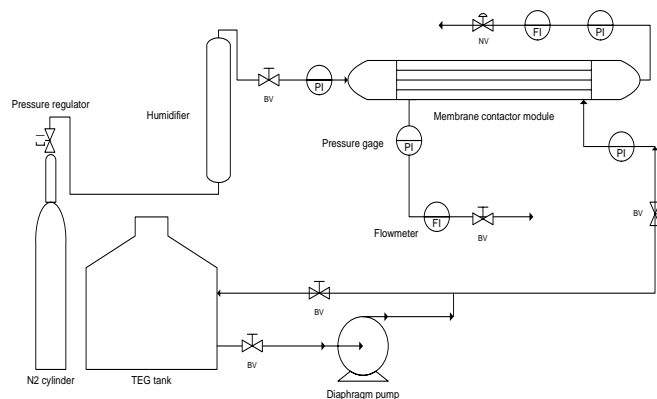
* نسبت سطح خارجی الیاف به حجم ماژول غشایی

الیاف توخالی تقریباً ۱۰ kPa و افت فشار مایع در پوسته ماژول غشایی ناچیز می باشد. نمای کلی سیستم تماس دهنده غشایی گاز-مایع در شکل ۴ نشان داده شده است. میزان شار جذب رطوبت به ازاء سطح خارجی غشا محاسبه می گردد و بصورت تابعی از شدت جریان مایع ترسیم می شود. با مشخص شدن میزان رطوبت، می توان شار جذب را با معادله (۶) بصورت زیر بدست آورد [۲۰]:

$$J_w = \frac{(C_{g,i} - C_{g,o}) \times Q_g}{A_o} \quad (6)$$

در این رابطه J_w (m³/m² s) شار جذب رطوبت، Q_g (m³/s) شدت جریان گاز درون ماژول غشایی، A_o (m²) سطح خارجی الیاف توخالی، $C_{g,o}$ و $C_{g,i}$ (ppm) بترتیب کسر حجمی رطوبت در جریان گاز ورودی و خروجی ماژول تماس دهنده غشایی می باشند.

مایع خالص تری اتیلن گلاکول توسط پمپ دیافراگمی از تانک محلول (حجم ۱۰ لیتر) بدون پوسته ماژول غشایی وارد می شود و جریان گازی نیتروژن اشباع شده با آب توسط فشار سیلندر بدون قسمت تیوب الیاف فشرده می گردد. بمنظور جلوگیری از تشکیل حباب گازی در جریان مایع، فشار فاز مایع ۲۰ kPa بیشتر از فشار فاز گاز تنظیم گردید [۲۴]. جهت تهیه جریان گازی اشباع از بخار آب، گاز نیتروژن از پایین یک محفظه اشباع کننده بطول یک متر که از آب پر شده است، توزیع شده و عبور می نماید. سپس، گاز نیتروژن از روی سطح آب بصورت جریان اشباع از بخار آب خارج شده و وارد ماژول غشایی می گردد. جریانهای گاز و مایع بصورت متقابل منظور شده اند. در شدت جریان ثابت گاز ۲۰۰ ml/min، دمای محیط و فشار ۲۰۰ kPa، غلظت رطوبت در جریان ورودی و خروجی ماژول غشایی با دستگاه آنالیزور نقطه شبنم (TEKHNE TK-100 NY, JAPAN) اندازه گیری می شود. افت فشار جریان گاز در قسمت تیوب غشاهای



شکل ۴ - نمای کلی سیستم نمزدایی گازی در تماس دهنده غشایی گاز-مایع

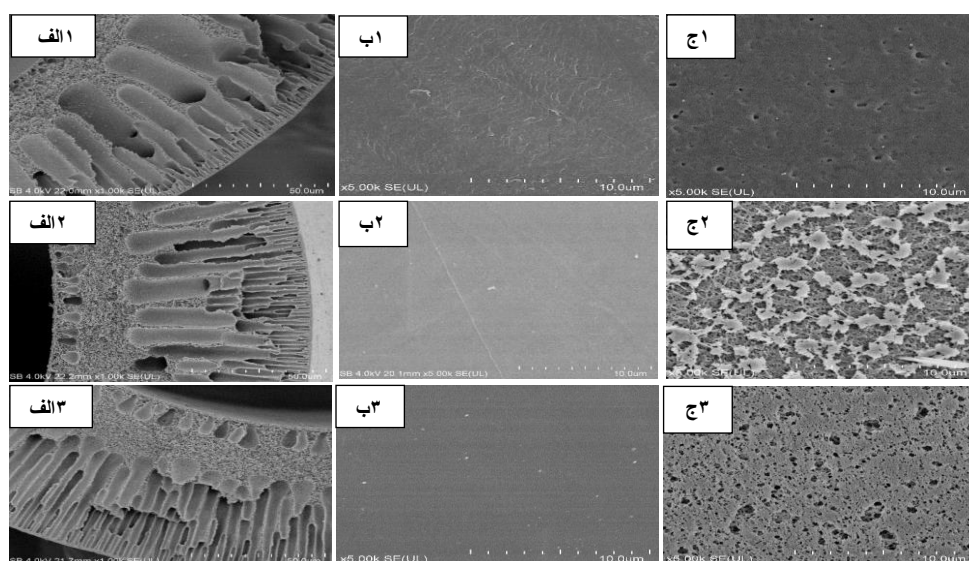
نتایج و بحث

بررسی ساختار غشاهای الیاف توخالی با SEM

تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع، سطح خارجی و سطح داخلی غشاهای توخالی تولید شده بطور متوسط قطر داخلی ۳۵۰ میکرومتر و قطر خارجی ۶۷۰ میکرومتر را نشان دادند. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می شود، غشای ساده ساخته شده بدون افزودنی غیرحلال در محلول پلیمری، دارای حفره‌های بند انگشتی بزرگی بوده است. از طرفی غشاهای تولید شده با افزودنی های PEG و PVP اندازه حفره های بند انگشتی کوچکتر و نازکتر با تعداد بیشتر نشان داده اند.

بایستی خاطر نشان ساخت که ساختار غشا در فرایند جداسازی فازی توسط دو اثر ترمودینامیکی و سینتیکی کنترل می گردد [۲۵]. در واقع، با افزودن غیر حلالها به محلول پلیمری، پایداری ترمودینامیکی محلول کاهش یافته که باعث افزایش سرعت جداسازی فازی و در نهایت غشایی با پوسته نازک سطحی و حفره های بند انگشتی بزرگ تولید می شود. از طرفی، غیر حلال می تواند ویسکوزیته محلول پلیمری را افزایش دهد که این منجر به کاهش نفوذ حلال از محلول پلیمری به آب و نفوذ آب به محلول پلیمری می گردد. این پدیده، باعث تاخیر در فرآیند جداسازی فازی شده و ساختاری اسفنجی شکل

برای غشاهای ایجاد می نماید. افزودن غیرحلال های PVP و PEG به محلول های پلیمری باعث کاهش قدرت حلال شده که در این حالت مقدار آب کمتری برای رسوبگذاری محلول و تشکیل غشا جامد لازم است. این پدیده نشان دهنده ناپایداری ترمودینامیکی محلول می باشد که در این حالت افزایش سرعت جداسازی فازی به تشکیل ساختار باز و متخلخل کمک می نماید [۲۶]. از طرفی، همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود افزودن PVP باعث افزایش بیشتر ویسکوزیته محلول شده که باعث کاهش سرعت نفوذ متقابل آب-حلال می شود. در این حالت کاهش سرعت جداسازی فازی باعث تشکیل زیرلایه اسفنجی شده است. در مقایسه، غشای تولید شده با PVP حفره های بند انگشتی کوچکتر و نازکتری با تعداد بیشتر و یک زیر لایه ضخیمتر اسفنجی نشان می دهد. بنابراین می توان گفت ترکیب اثر ناپایداری ترمودینامیکی (افزودن غیرحلال) و اثر سینتیکی (ویسکوزیته) منجر به تشکیل ساختاری با حفره های بند انگشتی و یک زیرلایه اسفنجی شده است. ناپایداری ترمودینامیکی محلول های پلیمری همراه با PVP و PEG و همچنین استفاده از آب بعنوان یک غیرحلال قوی جهت حمام انعقاد، منجر به افزایش سرعت جداسازی فازی از طرف سطح خارجی غشاهای شده و تشکیل پوسته نازک سطحی (ضخامت تقریبی ۸۰ نانومتر) را موجب شده است [۲۶].



شکل ۵ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون (الف) سطح مقطع (ب) سطح خارجی (ج) سطح داخلی (۱) PSF (۲) PSF-PEG (۳) PSF-PVP

مقاومت مکانیکی غشاها با تست فشار تخریب سنجیده شده و نتایج در جدول ۴ آورده شده اند. بطور کلی، غشاهای نامتقارن پلیمری با ساختار اسفنجی، مقاومت مکانیکی بیشتری نسبت به غشاهای با ساختار بند انگشتی نشان می دهند [۲۹]. در واقع، با تغییر ساختار از بند انگشتی به اسفنجی شکل، حجم فضای خالی غشا کاهش می یابد که منجر به ساختاری با تراکم بیشتر می گردد. در این تحقیق، غیرحلالهای PEG و PVP در محلول پلیمری باعث افزایش سرعت جداسازی فازی و تشکیل حفره های بند انگشتی کوچکتر و لایه اسفنجی ضخیم تر شده اند. بنابراین، همانطور که در جدول ۴ نشان داده شده است، افزایش فشار تخریب غشاهای ساخته شده با افزودنی ها را می توان به ساختار متراکم تر با افزایش ضخامت لایه اسفنجی نسبت داد.

با بررسی نتایج فشار مرطوب شدن غشاها در جدول ۴، مشخص می شود که با افزودن PEG و PVP به محلول پلیمری، مقاومت مرطوب شدن غشاها به مقدار جزئی افزایش یافته است. طبق رابطه لاپلاس-یانگ در معادله (۷)، فشار مرطوب شدن به اندازه حفره سطحی در تماس با سیال، کشش سطح سیال و زاویه تماس سطحی غشا بستگی دارد [۳۰]:

$$\Delta P = \frac{-4\gamma \times \cos(\theta)}{d_{p,max}} \quad (7)$$

در این رابطه θ زاویه تماس سطحی و γ کشش سطحی سیال می باشند. $d_{p,max}$ اندازه بزرگترین حفره سطحی و ΔP اختلاف فشار مورد نیاز برای ورودی سیال به حفره غشا جامد می باشد.

از طرفی، استفاده از محلول ۸۰٪ حلال و آب (غیرحلال ضعیف) بعنوان سیال انعقاد در سمت تیوب غشا الیاف توخالی، باعث تاخیر در فرآیند جداسازی فازی و کاهش سرعت جامد شدن غشاها شده که منجر به حذف پوسته سطحی داخلی و تشکیل ساختاری بسیار متخلخل با روزه های میکرومتری شده است [۱۵]. در حقیقت، حذف پوسته سطحی داخلی و تشکیل پوسته بسیار نازک سطحی خارجی باعث کاهش مقاومت غشا در فرآیند انتقال جرم می گردد. نتایج مشابهی برای غشاهای الیاف توخالی ریزمتخلخل PSF برای جذب CO_2 در تماس دهنده غشایی توسط راهبری سی سخت و همکاران [۲۷] گزارش شده است. آنها نشان دادند که با استفاده از ۹۰٪ حلال در سیال حفره ساز سطحی داخلی بدون پوسته تشکیل شده است.

بررسی مشخصات غشاهای الیاف توخالی تولید شده

غشاهای ساخته شده، با تست های تراوایی نیتروژن، فشار مرطوب شدن، فشار تخریب و درجه تخلخل کلی مشخصه یابی شده اند و نتایج بدست آمده در جدول ۴ نشان داده شده اند.

درجه تخلخل کلی (درصد فضای خالی غشا) بروش وزن سنجی با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شده است. از جدول ۴ مشاهده می شود که با افزودن غیر حلال های PEG و PVP به محلول پلیمری مقدار تخلخل کلی به مقدار جزئی کاهش یافته است که این بدلیل نازکتر و کوچکتر شدن حفره های بند انگشتی می باشد. بطور کلی، غشاهای با ساختار بند انگشتی دارای درجه تخلخل بیشتری نسبت به غشاها با ساختار اسفنجی می باشند [۲۸].

جدول ۴ - مشخصات غشاهای الیاف توخالی تولید شده

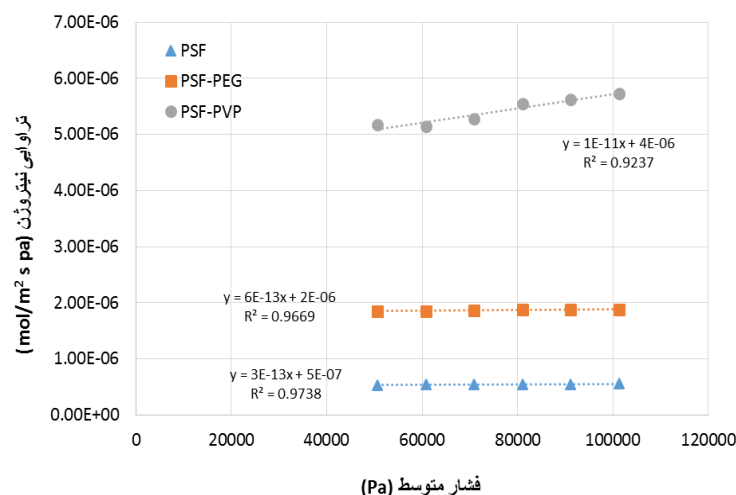
غشا الیاف توخالی	تراوایی نیتروژن در ۱۰۰ kPa (GPU)	قطر متوسط حفره (nm)	تخلخل موثر سطحی (ϵ/L_p) (m^{-1})	فشار مرطوب شدن (kPa)	تخلخل کلی (%)	فشار تخریب (kPa)
PSF	۱۷۵۰	۱۳/۴	۱۱۶	۴۵۰	۷۸/۵	۶۰۰
PSF-PEG	۶۰۵۰	۲۷	۱۴۵	۵۵۰	۷۵/۴	۷۰۰
PSF-PVP	۱۶۹۰۰	۱۱۲	۲۸۰	۵۰۰	۷۶/۱	۷۰۰

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد، غشاهای تولید شده با PVP دارای بیشترین میزان تراوایی بوده‌اند که بدلیل افزایش تخلخل سطحی بیشتر غشا می‌باشد. در حقیقت، تخلخل سطحی بیشتر می‌تواند میزان سطح تماس گاز-مایع بیشتری ایجاد نماید که در افزایش شار جذب رطوبت در تماس دهنده غشایی موثر است. منسوری زاده و اسماعیل [۱۵] اثر افزودنی‌های مختلف بر ساختار و کارایی غشاهای الیاف توخالی PSF برای جذب CO₂ در تماس دهنده غشایی بررسی نمودند. نتایج تحقیق آنها نشان داد که غشای تولید شده با اسید استیک دارای بیشترین تخلخل سطحی و شار جذب CO₂ بالایی می‌باشد.

نمزدایی جریان گازی در سیستم تماس دهنده غشایی

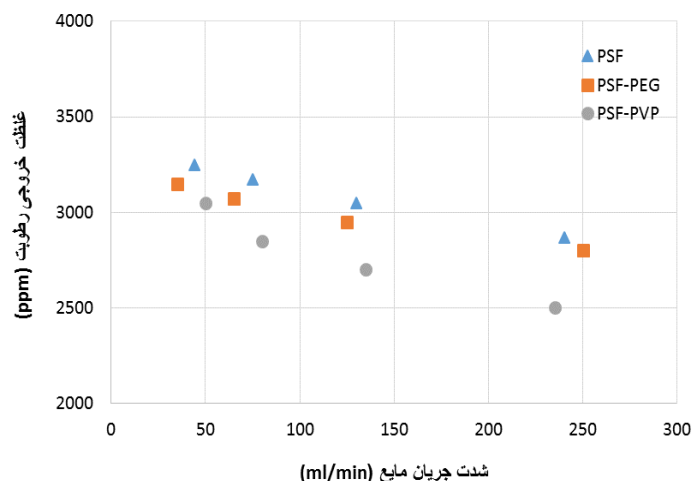
پس از مشخصه‌یابی غشاها با تست‌های مربوطه، نتایج نشان داد که غشاهای الیاف توخالی تولید شده با PVP دارای ساختاری توسعه یافته با تراوایی و مقاومت مرطوب شدن خوبی می‌باشند. شکل ۷، غلظت رطوبت در جریان خروجی از ماژول غشایی بصورت تابعی از شدت جریان مایع TEG را نشان می‌دهد.

در شرایط یکسان کشش سطحی و زاویه تماس سطحی، اگرچه اندازه حفره‌های سطحی غشاهای تولید شده با PVP و PEG افزایش یافته ولی فشار مرطوب شدن نیز افزایش نشان میدهد. افزایش فشار مرطوب شدن غشاهای تولید شده با غیر حلالها بدلیل ساختار متراکم تر بوده است. در حقیقت، ساختار اسفنجی دارای توربوزیتی^۱ بالاتر می‌باشد که برای عبور سیال مسیر پر پیچ و خمی ایجاد می‌نماید تا سیال نتواند به آسانی از غشا عبور نماید. تراوایی نیتروژن غشاها بصورت تابعی از فشار متوسط در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. نتایج بدست آمده میزان اندازه متوسط حفره و تخلخل موثر سطحی برای غشاهای ساخته شده در جدول ۴ آمده است. نتایج نشان میدهد که با افزودن غیرحلال‌ها به محلول پلیمری اندازه حفره‌ها بزرگتر و تخلخل سطحی نیز افزایش داشته است. افزایش اندازه حفره‌های سطحی را به افزایش سرعت جداسازی فازی و کاهش ضخامت پوسته سطحی می‌توان مرتبط دانست. افزایش تخلخل موثر سطحی بدلیل تشکیل تعداد بیشتری از حفره‌های بند انگشتی بوده که تا سطح خارجی امتداد یافته‌اند. با مشاهده تصاویر میکروسکوپی مربوط به سطح مقطع عرضی غشاها تعداد بیشتر حفره‌های بند انگشتی تایید می‌گردد.



شکل ۶- تراوایی نیتروژن غشاهای الیاف توخالی بصورت تابعی از فشار متوسط

¹ - Tortuosity

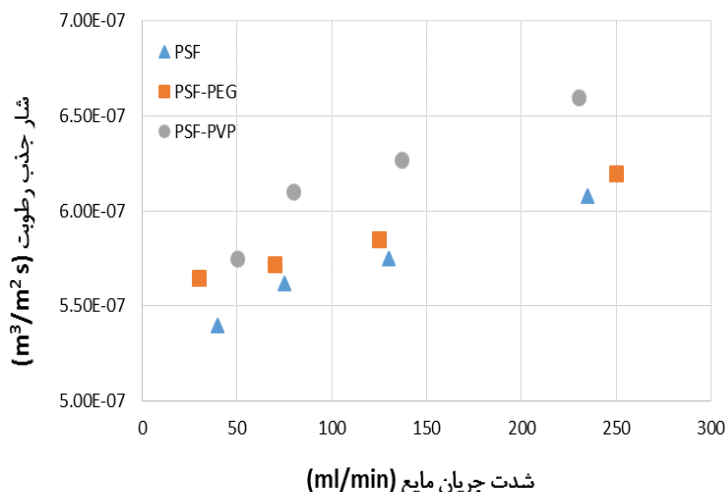


شکل ۷ - غلظت خروجی رطوبت تابعی از شدت جریان مایع تری اتیلن گلیکول

می شود [۱۹]. همچنین، در شدت جریان ثابت مایع در پوسته ماژول غشایی، افزایش تراکم پرشدگی الیاف باعث کاهش سطح انتقال جریان مایع و افزایش اغتشاش جریان می شود. این اثرات باعث کاهش مقاومت انتقال جرم و افزایش شار جذب رطوبت می گردد. البته باید خاطر نشان ساخت که افزایش تراکم پرشدگی الیاف در ماژول غشایی می تواند باعث توزیع غیر یکنواخت جریان مایع در پوسته ماژول غشایی و کاهش کارایی جداسازی شود. نتایج مشابهی برای افزایش شار جذب CO_2 در تماس دهنده های غشایی گاز-مایع با افزایش سرعت فاز مایع گزارش شده است [۶]. همچنین، در شدت جریان کم مایع، احتمالاً فاز مایع با رطوبت جذب شده اشباع شده و به کاهش میزان جذب رطوبت منجر شده است. با افزایش سرعت فاز مایع برای غشای توسعه یافته با PVP، مشاهده می شود شار جذب رطوبت بشدت در حال افزایش است. این نشان دهنده این است که این غشا در مقابل مرطوب شدن با تری اتیلن گلیکول مقاوم بوده و افزایش سرعت فاز مایع باعث افزایش بیشتر شار جذب شده است. در حقیقت مرطوب شدن حفره های غشا، بشدت بر افزایش مقاومت غشا و کاهش شار جذب تاثیر دارد [۳۱]. در شدت جریان فاز مایع ۲۵۰ ml/min، میزان شار جذب غشای تولید شده با PVP تقریباً ۱۰٪ بیشتر از غشای ساده PSF می باشد.

برای هر سه غشا مشاهده می شود که با افزایش شدت جریان TEG در ماژول غشایی غلظت رطوبت جریان خروجی از ماژول غشایی کاهش یافته است. نتایج مشابهی برای جذب رطوبت با TEG در تماس دهنده غشایی توسط Dalane و همکاران [۱۱] گزارش شده است. نتایج مدلسازی در تحقیق آنها نشان داد که با افزایش سرعت TEG در ماژول غشایی تا 0.02 m/s میزان غلظت بخار آب جریان خروجی ماژول غشایی از ۲۵۰ ppm به کمتر از ۵۰ ppm کاهش یافت و سپس در سرعت های بیشتر TEG مقدار غلظت بخار آب جریان خروجی ثابت بوده است. در مقایسه، برای غشای توسعه یافته با PVP مشاهده شد که مقدار رطوبت خروجی از ماژول غشایی با افزایش شدت جریان TEG کمتر بوده است.

شکل ۸ شار جذب رطوبت بصورت تابعی از شدت جریان مایع TEG را نشان میدهد. مشاهده می شود با افزایش جریان TEG میزان شار جذب رطوبت برای هر سه غشا افزایش یافته است. می توان گفت، رطوبت همراه با گاز نیتروژن به حفره های سطحی وارد شده و به سمت دیگر غشا نفوذ می نماید تا با محلول مایع جذب شود. تشکیل لایه مرزی غلظت در سمت مایع روی سطح غشا باعث ایجاد مقاومت انتقال جرم می گردد. بنابراین با افزایش سرعت فاز مایع TEG، جریان در پوسته ماژول غشایی به حالت درهم و اغتشاش نزدیک می شود که باعث یکنواختی غلظت و کاهش ضخامت لایه مرزی انتقال جرم



شکل ۸ - شار جذب رطوبت بصورت تابعی از شدت جریان مایع تری اتیلن گلیکول

۱۱۲ نانومتر و میزان تراوایی نیتروژن GPU ۱۶۹۰۰ می باشد. همچنین این غشا، دارای تخلخل سطحی بالاتر نسبت به دیگر غشاها می باشد. با افزودن غیرحلالها به محلول پلیمری، افزایش مقاومت مرطوب شدن غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون بدلیل تشکیل ساختار با لایه اسفنجی ضخیم تر می باشد. بدلیل ساختار متراکم تر و داشتن حفره های بندانگشتی کوچکتر با لایه اسفنجی ضخیم تر، غشاهای تولید شده با غیرحلال های PVP و PEG دارای تخلخل کلی کمتر و مقاومت مکانیکی بیشتری می باشند. غشای الیاف توخالی توسعه یافته با PVP دارای شار جذب رطوبت $10^{-7} \times 6/6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ s}$ در شدت جریان مایع ۲۵۰ ml/min می باشد که تقریباً ۱۰٪ بیشتر از شار غشای ساده می باشد.

نتیجه گیری

در این تحقیق، غشاهای ریز متخلخل الیاف توخالی پلی سولفون بروش جداسازی فازی با دستگاه ریسندگی الیاف توخالی ساخته شدند. با افزودن غیرحلال های PVP و PEG به محلول پلیمری، ساختار غشاهای تولید شده با تست های SEM، تراوایی نیتروژن، درجه تخلخل کلی، فشار تخریب و فشار مرطوب شدن مشخصه یابی شدند. غشاهای ساخته شده، در یک سیستم تماس دهنده غشایی گاز-مایع برای نمزدایی از جریان گازی مورد استفاده قرار گرفتند. از تست SEM مشاهده شد که با افزودن غیرحلال های PVP و PEG به محلول پلیمری، غشاهای تولید شده دارای ساختاری با حفره های بند انگشتی کوچکتر و لایه اسفنجی ضخیمتر می باشند. غشا توسعه یافته با PVP دارای سطح خارجی با اندازه متوسط حفره

References:

1- R.W. Baker and K. Lokhandwala, "Natural gas processing with membranes: an overview," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 47, pp. 2109–2121, 2008.

۲- گ. سلیم بیگی، ک. نصوری و ا. موسوی شوشتری، "اثر غلظت محلول پلیمری بر روی ساختار نانوالیاف پلی (وینیل الکل)" فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، دوره ۴، شماره ۱۱، ص ۳۳-۲۱، بهار ۱۳۹۲.

3- A. Gabelman and S.T. Hwang, "Hollow fiber membrane contactors," J. Membr. Sci., vol. 159, pp. 61–106, 1999.

4- A. Mansourizadeh and A.F. Ismail, "Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: a review," J. Hazard. Mater., vol. 171, pp. 38–53, 2009.

5- S. Khaisri, D. deMotigny, P. Tontiwachwuthikul and P. Jiratananon, "Comparing membrane resistance and absorption performance of three different

- membranes in a gas absorption membrane contactor,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 65, pp. 290–297, 2009.
- 6- M. Sadoogh, A. Mansourizadeh and H. Mohammadinik, “An experimental study on the stability of PVDF hollow fiber membrane contactors for CO₂ absorption with alkanolamine solutions,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 86031–86040, 2015.
- 7- A. Mansourizadeh, M. Jazebizadeh, M.R. Vaseghi and A. Aghili, “A comparative study on the structure of developed porous PVDF and PEI hollow fiber membrane contactors for CO₂ absorption,” *J. Polym. Res.*, vol. 23:4, pp. 1-10, 2014.
- 8- L.-Z. Zhang, Y.Y. Wang, C.L. Wang and H. Xiang, “Synthesis and characterization of a PVA/LiCl blend membrane for air dehumidification,” *J. Membr. Sci.*, vol. 308, pp. 198–206, 2008.
- 9- P.G. Ingole, W.K. Choi, G.B. Lee and H.K. Lee, “Thin-film-composite hollow-fiber membranes for water vapor separation,” *Desalination*, vol. 403, pp. 12-23, 2017.
- 10- A. Fakharneshad and P. Keshavarz, “Experimental investigation of gas dehumidification by tri-ethylene glycol in hollow fiber membrane contactors,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 390–396, 2016.
- 11- K. Dalane, H.F. Svendsen, M. Hillestad and L. Deng, “Membrane contactor for subsea natural gas dehydration: Model development and sensitivity study,” *J. Membr. Sci.*, vol. 556, pp. 263–276, 2018.
- 12- O. Falk-Pedersen, M.S. Grønvold, P. Nøkleby, F. Bjerve and H.F. Svendsen, “CO₂ Capture with Membrane Contactors,” *Int. J. Green Energy*, vol. 2 (2), pp. 157–165, 2005.
- 13- A. Ovcharova, V. Vasilevsky, I. Borisov, S. Bazhenov, A. Volkov, A. Bilydukevich and V. Volkov, “Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 183, pp. 162–172, 2017.
- 14- T.V. Plisko, A.V. Bilydukevich, V.V. Usosky and V.V. Volkov, “Influence of the concentration and molecular weight of polyethylene glycol on the structure and permeability of polysulfone hollow fiber membranes,” *Petr. Chem.*, vol. 56, pp. 321–329, 2016.
- 15- A. Mansourizadeh and A.F. Ismail, “Effect of additives on the structure and performance of polysulfone hollow fiber membranes for CO₂ absorption,” *J. Membr. Sci.*, vol. 348, pp. 260-267, 2010.
- 16- M.J. Han and S.T. Nam, “Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane,” *J. Membr. Sci.*, vol. 202, pp. 55–61, 2002.
- 17- B. Chakrabarty, A.K. Ghoshal and M.K. Purkait, “SEM analysis and gas permeability test to characterize polysulfone membrane prepared with polyethylene glycol as additive,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 320, pp. 245–253, 2008.
- 18- K. Li, J.F. Kong, D. Wang and W.K. Teo, “Tailor-made asymmetric PVDF hollow fibers for soluble gas removal,” *AIChE J.*, vol. 45, pp. 1211–1219, 1999.
- 19- A. Mansourizadeh, A.F. Ismail and T. Matsuura, “Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor,” *J. Membr. Sci.*, vol. 353, pp. 192–200, 2010.
- 20- A. Mansourizadeh and S. Mousavian, “Structurally developed microporous

- polyvinylidene fluoride hollow-fiber membranes for CO₂ absorption with diethanolamine solution,” *J. Polym. Res.*, vol. 20:99, pp. 1-12, 2013.
- 21- F. Tasselli, J.C. Jansen, F. Sidari and E. Drioli, “Morphology and transport property control of modified poly(ether ether ketone) (PEEKWC) hollow fiber membranes prepared from PEEKWC/PVP blends: influence of the relative humidity in the air gap,” *J. Membr. Sci.*, vol. 255, pp. 13–22, 2005.
- 22- A. Mansourizadeh and A.F. Ismail, “Effect of LiCl concentration in the polymer dope on the structure and performance of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for CO₂ absorption,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, pp. 980–988, 2010.
- 23- H. Fashandi, A. Ghodsi, R. Saghafi and M. Zarrebini, “CO₂ absorption using gas-liquid membrane contactors made of highly porous poly(vinyl chloride) hollow fiber membranes,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 52, pp. 13–23, 2016.
- 24- A. Malek, K. Li and W.K. Teo, “Modeling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, pp. 784–793, 1997.
- 25- A.C. Sun, W. Kosar, Y. Zhang and X. Feng, “A study of thermodynamics and kinetics pertinent to formation of PVDF membranes by phase inversion,” *Desalination*, vol. 309, pp. 156–164, 2013.
- 26- M. Sadrzadeh and S. Bhattacharjee, “Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives,” *J. Membr. Sci.*, vol. 441, pp. 31–44, 2013.
- 27- M. Rahbari-sisakht, A.F. Ismail and T. Matsuura, “Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 88, pp. 99-106, 2012.
- 28- A. Mansourizadeh, A.F. Ismail, M.S. Abdullah and B.C. Ng, “Preparation of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for CO₂ absorption using phase-inversion promoter additives,” *J. Membr. Sci.*, vol. 355, pp. 200–207, 2010.
- 29- K. Zhu, S. Zhang, J. Luan, Y.F. Mu, Y. Du and G. Wang, “Fabrication of ultrafiltration membranes with enhanced antifouling capability and stable mechanical properties via the strategies of blending and crosslinking,” *J. Membr. Sci.*, vol. 539, pp. 116–127, 2017.
- 30- A.C.M. Franken, J.A.M. Nolten, M.H.V. Mulder, D. Bargeman and C.A. Smolders, “Wetting criteria for the applicability of membrane distillation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 33, pp. 315–328, 1987.
- 31- H.Y. Zhang, R. Wang, D.T. Liang and J.H. Tay, “Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO₂ absorption,” *J. Membr. Sci.*, vol. 308, pp. 162–170, 2008.