

# بررسی تجربی فرآیند ساخت غشاء کربنی بر روی پایه‌های سرامیکی با استفاده از رزین فنلی به عنوان ماده پیشتاز

پژوهش نفت

سال بیست و دوم  
شماره ۷۲  
صفحه ۱۴۳-۱۳۲،  
۱۳۹۱  
تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۲  
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۸/۵

محمد مهدیارفر<sup>۱</sup>، علی مهاجری<sup>۱\*</sup> و تورج محمدی<sup>۲</sup>

۱. پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۲. دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

mohajeria@ripi.ir

## چکیده

در این پژوهش، نمونه‌هایی از غشاءهای کربنی پایه‌دار با استفاده از رزین فنلی به عنوان ماده پیشتاز تهیه شد و اثر شرایط پوشش‌دهی شامل نوع حلال، غلظت حلال و روش پوشش‌دهی بر چگونگی تشکیل یک لایه بی‌نقص از رزین بر روی پایه، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین این لایه، تحت عملیات کربنیزه شدن قرار گرفت تا تبدیل به غشاء کربنی شود. به منظور بررسی اثر نوع پایه، دو نوع پایه با جنس و ساختار تخریل متفاوت مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که تنها عامل تأثیرگذار بر بی‌نقص بودن لایه رزین، غلظت محلول رزین است. غلظت بالای محلول رزین قادر است لایه‌ای کامل بر روی سطح پایه متخلخل تشکیل دهد. لیکن این نمونه‌ها، در حین کربنیزه شدن تخریب می‌شوند و غشاء به دلیل ضخامت بالای لایه رزین، دچار ترک خوردگی می‌شود. آزمایش‌های مشابه که با پایه‌هایی با ابعاد کوچک‌تر حفرات انجام شد، نیز نتایج یکسانی را به دنبال داشت. با تکرار عملیات لایه نشانی، می‌توان به لایه‌هایی از رزین دست یافت که به طور کامل سطح حفرات را پوشش می‌دهند. متأسفانه این لایه‌ها

نیز پس از عملیات کربنیزه شدن، دچار ترک خوردگی می‌شوند و غشاء حاصل، تراوایی زیاد و انتخاب‌گری بسیار کم برای جداسازی گازها نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: جداسازی گاز، جداسازی غشائی، غشاء کربنی، رزین فنلی، کربنیزاسیون

## مقدمه

غشاءهای کربنی در سال‌های اخیر به عنوان یک گزینه جایگزین برای غشاءهای پلیمری مورد توجه قرار گرفته‌اند. انتخاب‌گری بسیار خوب بر اساس شکل مولکول‌ها، آب‌گریزی بالا، مقاومت حرارتی و مقاومت بالا در برابر خوردگی از جمله برتری‌های این نوع غشاءها محسوب می‌شوند [۱].

این غشاءها معمولاً به دو صورت کلی تهیه می‌شوند: برخی از محققین از یک ماده پلیمری مناسب، یک غشاء پلیمری ساخته و سپس با کربنیزه کردن آن در شرایط کنترل شده یک غشاء کربنی تهیه کرده‌اند. برخی دیگر، سطح یک پایه

صورت می‌پذیرد که در تمامی این موارد انتقال گاز از میان غشاء یا فاقد انتخاب‌گری است و یا انتخاب‌گری ناچیزی به همراه دارد. بنابراین چنین جریانی که سهم قابل ملاحظه‌ای از جریان عبور یافته از غشاء را دارد، انتخاب‌گری و جداسازی کلی غشاء را کاهش می‌دهد.

محققین مختلف، راهکارهای متعددی را برای پیشگیری از تشکیل این ترک‌ها و یا رفع آنها ارائه داده‌اند. آچاریا و همکارانش در تلاش برای ساخت غشاء کربنی با آرایش لوله‌ای از ماده پلی فورفوریل الکل بر روی پایه فولاد ضد زنگ متخلخل ناموفق بودند [۵]. روش آنها پوشش دادن محلول این پلیمر در استن توسط برس بر روی سطح خارجی پایه بود. رفتار عبور گازها از میان غشاءهای حاصل، وجود تلفیقی از مکانیسم‌های نفوذ مولکولی و نارسن را نشان داد که نشانگر تشکیل ترک بر روی لایه کربنی بود. آنها به منظور کاستن از تنش‌های موجود در حین تشکیل لایه کربنی، هندسه پایه را تغییر داده و از پایه‌های تخت استفاده نمودند. همچنین روش پوشش دادن با اسپری را جایگزین پوشش دادن توسط برس کردند. بررسی رفتار تراوایی گازها نشان داد که غشاء حاصل برای جداسازی گازهای سبک از یکدیگر، انتخاب‌گری از خود نشان می‌دهد. بنابراین آنها نتیجه گرفتند که با اعمال اصلاحات فوق، تشکیل ترک‌ها به طور نسبی کاهش می‌یابد.

بسیاری از محققین با تکرار عملیات پوشش‌دهی - کربنیزه کردن، سعی در ایجاد یک لایه یکنواخت از کربن بر روی سطح پایه و پوشاندن عیوب لایه‌های قبل داشته‌اند.

شیفلت در تلاش برای ساخت غشاءهای کربنی پایه دار از ماده اولیه پلی فورفوریل الکل بر روی لوله‌های فولاد ضد زنگ متخلخل، در بیشتر موارد ۴ بار سیکل لایه نشانی - کربنیزه کردن را تکرار نمود تا بتواند لایه‌ای بدون عیب از کربن بر روی سطح پایه تشکیل دهد [۶].

کیتا و همکارانش سطح خارجی لوله‌های متخلخل آلومینا را با محلول ۴۰٪ رزین فنلی در متانول به روش غوطه‌وری پوشش دادند. آنها به منظور تشکیل یک لایه بدون عیب،

مناسب متخلخل را با یک ماده پلیمری پوشش داده و سپس با کربنیزه کردن این ماده پلیمری، به ساختار یک غشاء کربنی پایه دار دست یافته‌اند. غشاءهای پایه دار از استحکام مکانیکی بالاتر برخوردار هستند. معمولاً غشاءهای بدون پایه، ترد و شکننده بوده و در حین کار نیاز به مراقبت فراوان دارند [۱ و ۲].

رزین‌های فنلی از جمله موادی هستند که محققین متعددی با استفاده از آنها اقدام به ساخت غشاء کربنی پایه‌دار به منظور جداسازی گازها نموده‌اند. بازده بالای تولید کربن و قیمت ارزان از جمله مهم‌ترین مزایای رزین‌های فنلی به عنوان یک ماده پیش‌تاز به شمار می‌رود [۲].

یکی از عمده‌ترین مشکلاتی که در ساخت غشاءهای کربنی باید بر آن غلبه کرد، تهیه این غشاءها به روشی است که خواص جداسازی محصول نهایی تکرارپذیر باشد. محققین متعددی گزارش نموده‌اند که غشاءهای کربنی که در شرایط یکسان پیرولیز ساخته شده‌اند، از نظر خواص جداسازی به ویژه انتخاب‌گری، یکسان نبوده‌اند [۳]. استرانو و فولی در مشاهدات خود بر روی خواص جداسازی غشاءهای پایه دار به این نتیجه رسیدند که بروز عیب‌های مختلف در ساختار غشاء در خلال فرآیند کربنیزه کردن، دلیل اصلی این تفاوت‌ها می‌باشد. آنها پیشنهاد دادند که این مشاهدات با تشکیل حفرات معیوب در مقیاس نانو در غشاء پلیمری اولیه، تشکیل ترک‌ها در خلال سرد شدن یا عدم هماهنگی گرمایی بین پایه و کربن مرتبط است [۳].

تشکیل ترک، متداول‌ترین عیب در ساختار غشاءهای کربنی پایه‌دار است. این ترک‌ها ممکن است به صورت ترک‌های ریز<sup>۱</sup> و یا شکاف‌هایی با پهنای بیشتر از ۲ μm باشند که در آن صورت ترک‌های بزرگ<sup>۲</sup> نامیده می‌شوند. غشاءهای کربنی که به منظور جداسازی گازها ساخته می‌شوند با مکانیسم‌های غالب غربال مولکولی و یا جذب سطحی، جداسازی را انجام می‌دهند [۴]. وجود ترک‌ها در ساختار لایه کربنی این غشاءها، به انتخاب‌گری غشاء آسیب جدی وارد می‌آورد. زیرا انتقال گاز از میان این ترک‌ها با شدت زیاد اما با مکانیسم‌های جریان ویسکوز، نفوذ مولکولی یا نفوذ نارسن (بسته به ابعاد نسبی مولکول‌های گاز و ترک)

1. Micro Crack  
2. Macro Crack

محلول رزین فنلی از نوع رزول و نوولاک برای ساخت غشاءهای کربنی استفاده نمودند. روش پوشش دهی از نوع غوطه‌وری بود. آنها نشان دادند که به منظور تشکیل یک لایه انتخاب‌گر در غشاءهای حاصل، غلظت بهینه‌ای از محلول مورد نیاز است [۱۲].

شیفت نشان داد که برای هر سیستم مرکب از پایه و لایه سطحی، یک ضخامت بحرانی وجود دارد که چنانچه ضخامت لایه سطحی از این ضخامت فراتر رود، تشکیل ترک‌ها و از هم گسیختگی در این سیستم مرکب رخ می‌دهد. شیفت برای سیستم غشاء کربنی مرکب از لایه کربن بر روی سطح شیشه وایکور نشان داد که این ضخامت  $1 \pm 22 \mu\text{m}$  است [۶].

یکی از دلایل اصلی تشکیل ترک‌ها در ساختار لایه کربنی، کاهش جرم و کاهش حجم ماده این لایه در خلال فرآیند کربنیزه کردن است. این در حالی است که ساختار پایه معمولاً تثبیت شده است، لذا لایه سطحی متحمل تنش زیادی می‌گردد که این می‌تواند منجر به ایجاد ترک شود.

بسیاری از محققین در مقالات خود تصریح نموده‌اند که پایه، نقش مهمی در فرآیند ساخت غشاء کربنی دارد و هر نقصی در پایه به لایه فوقانی منتقل می‌شود. همچنین تفاوت در خواص فیزیکی مکانیکی بین پایه و لایه سطحی (پلیمر و در نهایت کربن) نیز می‌تواند در خلال فرآیندهای پخت و کربنیزه شدن منجر به ایجاد ترک گردد. به همین دلیل برخی از محققین تلاش نموده‌اند تا خواص پایه انتخاب شده تا حد امکان به خواص لایه کربنی نزدیک باشد.

سنتنو و فرتز [۱۳]، راثو و سیرکار [۸] و چن و یانگ [۹] از پایه‌هایی با جنس گرافیت استفاده نمودند تا از مشابهت خواص آن با کربن به منظور پیشگیری از تشکیل عیوب استفاده کنند.

وی و همکارانش [۱۱] و همچنین کاتساروس و همکارانش [۱۴] پایه را از طریق شکل‌دهی دانه‌های رزین فنلی تولید نمودند. در این شرایط در حین عملیات کربنیزه کردن، پایه و لایه سطحی به طور همزمان دچار فشردگی ساختار می‌شوند، از این رو کمترین تنش به لایه سطحی کربنی وارد می‌آید.

عملیات پوشش‌دهی و کربنیزه کردن را ۳ تا ۴ بار تکرار نمودند. آنها پس از نخستین سیکل، از محلول رقیق‌تر رزین (۲۰٪) برای پوشش‌دهی استفاده کردند [۷].

راثو و سیرکار گرافیت متخلخل را با لاتکس پلی وینیلیدین کلراید پوشش دادند. آنها نیز ناگزیر به ۵ بار تکرار عملیات پوشش‌دهی - کربنیزه کردن شدند [۸].

چن و یانگ از پایه‌هایی دیسک مانند با جنس گرافیت استفاده نمودند و آنها را با محلول پلی فورفوریل الکل پوشش دادند. آنها نیز به منظور تشکیل یک لایه یکنواخت از کربن، ناگزیر ۵ بار عملیات پوشش‌دهی کربنیزه کردن را تکرار نمودند [۹].

با این حال برخی محققین تنها با یک بار پوشش‌دهی موفق به تشکیل لایه‌ای بدون عیب از کربن بر روی سطح پایه شده‌اند.

سنتنو و فرتز غشاء کربنی را توسط پوشش دادن لایه نازکی از رزین فنلی بر روی سطح داخلی یک لوله متخلخل آلومینا تهیه کردند. آنها از محلول ۳۵٪ وزنی رزین فنلی نوولاک و روش غوطه‌وری برای پوشش‌دهی استفاده نمودند. بررسی آنها بر روی خواص تراوایی غشاء حاصل نشان داد که یک بار لایه نشانی نیز در ایجاد یک غشاء بدون عیب کافی می‌باشد [۱۰].

وی و همکارانش از پوشش‌دهی یک پایه لوله‌ای از جنس ذرات رزین نوولاک توسط محلول الکی این رزین با غلظت ۶۰٪ وزنی استفاده نمودند. آنها نشان دادند که تنها یک بار عملیات پوشش‌دهی - کربنیزه کردن برای تشکیل یک لایه بدون عیب کافی است و این امر ناشی از غلظت بالای محلول رزین دانستند که می‌تواند منجر به تشکیل لایه‌ای با ضخامت زیاد بر روی سطح پایه شود [۱۱].

برخی محققین بر این باورند که ضخامت لایه کربنی نقش مهمی در خواص جداسازی و احتمال تشکیل عیب در ساختار آن دارد. در روش‌هایی که مبتنی بر پوشش‌دهی غوطه‌وری است، غلظت محلول رزین عامل اصلی تعیین‌کننده ضخامت لایه رزین و بنابراین ضخامت لایه کربنی می‌باشد [۱۱].

دوک و همکارانش نیز از پوشش‌دهی سطح پایه‌هایی از جنس آلفا آلومینا و نیز سیلیکای غربال مولکولی با

را با مقاومت زیادی مواجه می‌سازد. بنابراین، به احتمال زیاد مقدار تراوایی محصول نهایی پایین می‌باشد. همچنین در این پژوهش، روشی جدید در پوشش‌دهی مورد بررسی قرار گرفت. این روش شامل پر کردن حفرات پایه از آب و سپس پوشش دهی با محلول رزین است تا وجود آب و انعقاد محلول رزین، از نفوذ محلول به داخل حفرات جلوگیری نماید.

### آزمایش‌ها

#### مواد

رزین فنلی مورد استفاده با مشخصه IP ۵۰۰، از نوع نوولاک بوده و از شرکت رزیتان (تهران، ایران) تهیه شد. به منظور انحلال رزین، از حلال‌های متانول و استن محصول شرکت Merck استفاده شد.

در این تحقیق دو نوع پایه مورد استفاده قرار گرفت. پایه شماره ۱ یک غشاء متخلخل نامتقارن از جنس آلفا آلومینا و به شکل لوله‌ای بود که از شرکت Guangdong Jin و به شکل لوله‌ای بود که از شرکت Gang New Materials چین تهیه شد. پایه شماره ۲ یک غشاء اولترافیلتراسیون لوله‌ای از جنس آلفا آلومینا/تیتانیا محصول شرکت Atech آلمان (لایه فعال در سطح داخلی و از جنس تیتانیا) بود.

گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ محصول شرکت رهام گاز (تهران، ایران) مورد استفاده قرار گرفت.

#### ساخت غشاء کربنی

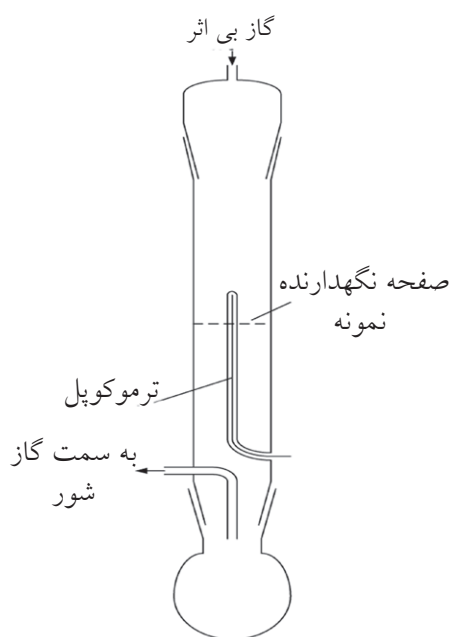
شرایط ساخت ماده کربنی، تا حد امکان مشابه با آنچه برخی محققین به منظور ساخت غشاء کربنی استفاده نموده‌اند، انتخاب شد. رزین فنلی در حلال حل شد تا محلولی با غلظت مورد نظر تهیه شود. این محلول به منظور پوشش دادن سطح داخلی پایه توسط روش غوطه‌وری مورد استفاده قرار گرفت. در این روش، یک انتهای لوله بسته و لوله از محلول رزین پر شد. سپس انتهای بسته لوله، باز شد و محلول تخلیه گردید.

به منظور تهیه محلول‌ها، از متانول و استن به عنوان حلال استفاده شد و محلول‌ها در دو غلظت ۳۵٪ و ۶۵٪ وزنی ساخته شدند.

هدف پژوهش حاضر این است که مراحل ساخت غشاء کربنی پایه‌دار را با استفاده از رزین فنلی به عنوان ماده پیش‌تاز، به منظور پیشگیری یا رفع عیوب متداول در این غشاءها دنبال کند. برای این منظور بررسی عوامل مؤثر در عملیات پوشش دهی پایه توسط محلول رزین و بهینه‌سازی این عملیات، بررسی اثر تخلخل پایه و نیز تکرار سیکل پوشش‌دهی کربنیزاسیون در بهبود عملیات ساخت غشاء کربنی مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بهینه‌سازی عملیات پوشش‌دهی، اثر عواملی همچون نوع حلال، غلظت محلول رزین و روش پوشش‌دهی بررسی شد. یکی از عواملی که ممکن است کیفیت پوشش‌دهی را تحت تأثیر قرار دهد، نوع حلال مورد استفاده است. در برخی از تحقیقات مشابه انجام شده، از الکل‌هایی نظیر اتانول و متانول به منظور تهیه محلول رزین فنلی استفاده شده است [۱۱ و ۱۴]. در این بررسی، استفاده از حلال استن به جای متانول به دلایل فرارپذیری بالاتر استن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. به دلیل اینکه محلول رزین در استن، بسیار سریع‌تر خشک می‌شود، این فرض مطرح شد که با استفاده از این حلال، پس از پوشش‌دهی سطح، محلول رزین قبل از اینکه فرصت نماید تا به درون حفرات پایه نفوذ کند، تا حد زیادی خشک می‌شود و فیلم ویسکوز باقیمانده، به صورت پایداری روی سطح حفرات را پوشش می‌دهد.

غلظت محلول رزین نیز یکی از عوامل تأثیرگذار بر ضخامت فیلم رزین بر روی سطح پایه است. زیرا غلظت رزین، ویسکوزیته محلول رزین را تحت تأثیر قرار می‌دهد و ویسکوزیته محلول بر ضخامت لایه رزین مؤثر می‌باشد. انتظار می‌رود با افزایش غلظت محلول، ویسکوزیته محلول افزایش یافته و به دنبال آن ضخامت لایه رزین نیز افزایش یابد. غلظت محلول رزین، احتمالاً اثرات چندگانه بر روی ساخت غشاء دارد. با افزایش غلظت و ویسکوزیته محلول رزین، انتظار می‌رود نفوذ محلول به داخل حفرات با کندی و دشواری بیشتر صورت گیرد. از طرف دیگر با افزایش ضخامت، احتمال ایجاد عیب و ترک خوردگی در سطح افزایش می‌یابد. همچنین به فرض تشکیل یک لایه کربنی بدون عیب، ضخامت زیاد این لایه، انتقال گاز از لایه غشاء



شکل ۱- شمای لوله کوارتز ساخته شده به منظور عملیات کربنیزه کردن

شکل ۲ شمای سیستم کربنیزاسیون را نشان می‌دهد. گرمایش با شیب  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا رسیدن به دمای  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ادامه یافت و نمونه در این دما به مدت ۱ ساعت نگاه داشته شد. سپس کوره با شیب  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا رسیدن به دمای محیط سرد شد.

#### بررسی رفتار تراوایی گاز از غشاء

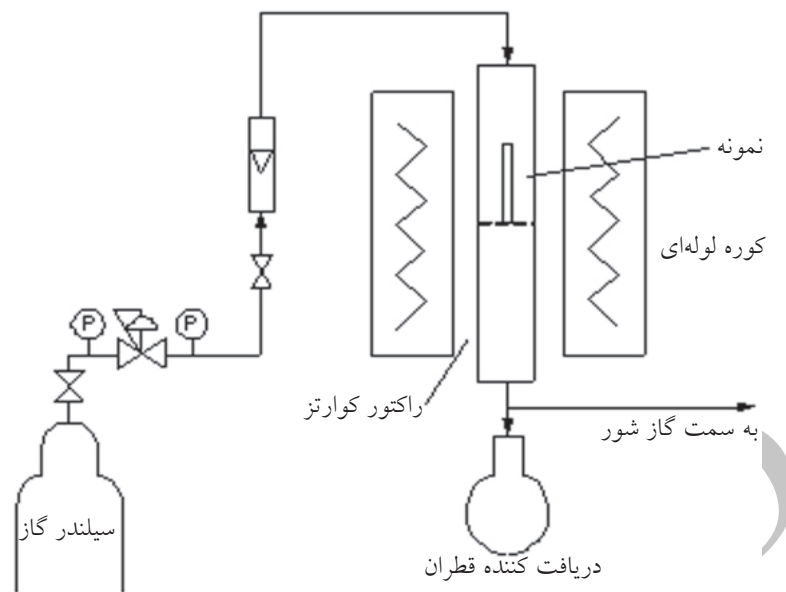
پس از مراحل پوشش‌دهی، خشک کردن، پخت و کربنیزه کردن لازم است تا در مورد بی‌نقص بودن لایه پوشش‌دهی شده، اطمینان حاصل شود. برای این منظور سیستم ساده‌ای مطابق شکل ۳ طراحی و ساخته شد که از این پس، سیستم آزمون سریع نامیده می‌شود. در این سیستم، لوله غشاء از دو طرف به دو لوله لاستیکی با قابلیت تحمل فشار بالا متصل می‌گردد. این دو لوله نیز به یک چهارراه فولادی متصل هستند. یکی از راه‌های باقیمانده این چهارراه برای ورود گاز و راه دیگر نیز به یک فشارسنج دیجیتالی متصل است. مسیر نهایی برای تخلیه گاز می‌باشد. چنانچه هدف، بررسی کیفی توزیع مکان‌های عمده عبور گاز از میان غشاء باشد، می‌توان نمونه را در حین آزمایش در حمام آب غوطه‌ور نمود تا حباب‌های گاز، موقعیت محل‌های تراوش توده گاز را نشان دهند.

در تعدادی از آزمایش‌ها، از روش پوشش‌دهی سطح مرطوب شده استفاده شد. در این روش ابتدا یک انتهای پایه مسدود و پایه به صورت عمودی نگاه داشته می‌شود. سپس داخل لوله به طور کامل از آب مقطر پر می‌شود و زمان کافی برای عبور آب از داخل حفرات و نشست آن به سطح بیرونی لوله داده می‌شود. در این شرایط این اطمینان به وجود می‌آید که تمام مجموعه حفرات پایه به طور کامل از آب پر شده است. سپس آب باقیمانده از داخل لوله تخلیه و این بار محلول رزین به داخل لوله ریخته می‌شود. سایر مراحل این روش همانند قبل است. پر بودن حفرات پایه توسط آب، باعث می‌گردد تا به محض تماس محلول رزین با آب موجود در حفرات، رزین بر روی دهانه حفرات، منعقد شده و امکان نشست محلول رزین به داخل حفرات وجود نداشته باشد. در این صورت انتظار لایه‌ای یکنواخت از رزین تنها بر روی سطح درونی پایه تشکیل شود.

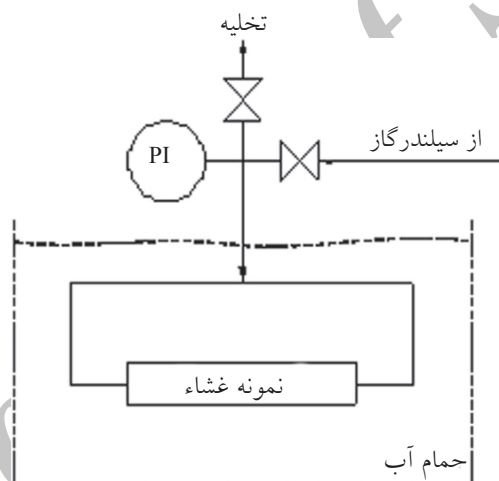
پس از پوشش‌دهی، نمونه به مدت یک روز در شرایط اتاق و در آون اتمسفری به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  و در آون خلاء ( $2\text{ mmHg}$ ) به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  به طور کامل خشک شد. سپس نمونه در آون با شیب گرمایشی  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  گرم شد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگاه داشته شد تا واکنش‌های پخت در آن تکمیل شود.

به منظور کربنیزه کردن لایه رزین، نمونه در داخل یک لوله از جنس کوارتز قرار داده شد. این لوله مجهز به یک لوله عبور ترموکوپل و نیز سرپوش‌هایی برای ورود و خروج گاز می‌باشد. در وسط این لوله، صفحه‌ای متخلخل قرار دارد که محل قرارگیری نمونه است. انتهای ترموکوپل در کنار این پایه قرار می‌گیرد تا این اطمینان حاصل شود که دمای انتخاب شده برای کربنیزه کردن، در داخل کوره نیز برقرار است. یک انتهای لوله کوارتز به یک بالن متصل است تا قطران حاصل از تجزیه حرارتی رزین در داخل این بالن جمع‌آوری گردد. شکل ۱ طراحی از این لوله کوارتز را نشان می‌دهد.

سپس نمونه به داخل کوره لوله‌ای منتقل شد و تحت جریان نیتروژن با دبی  $200\text{ ml}/\text{min}$  قرار گرفت.



شکل ۲- شمای سیستم آزمایشگاهی کربنیزاسیون رزین فنلی



شکل ۳- شمای سیستم آزمون سریع عبوردهی گازها از میان غشاء کربنی

انتظار می‌رود هر چه مقدار  $k$  بیشتر باشد، تغییرات فشار با زمان نیز بیشتر باشد. بنابراین، می‌توان از مقدار  $k$  به عنوان شاخصی برای پاسخ این مجموعه از آزمایش‌ها استفاده نمود. این شاخص از این پس ثابت سرعت عبور گاز از میان غشاء نامیده می‌شود.

### نتایج و بحث

#### بررسی شرایط پایه‌های مورد استفاده

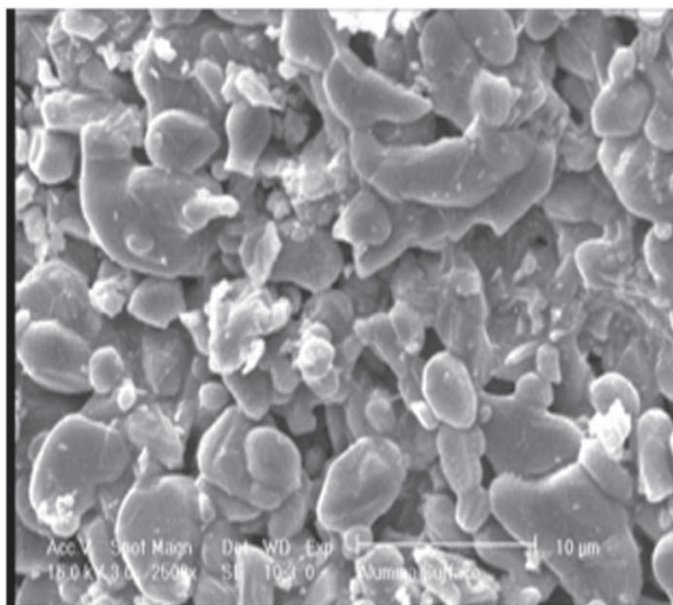
شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح فعال نمونه‌های پایه مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهند.

بررسی کمی رفتار عبوردهی گاز از این نمونه‌ها نیز توسط آزمون سریع امکان پذیر است. برای این منظور کافی است کلیه نمونه‌ها تحت یک فشار اولیه از گاز ( $P_0$ ) قرار گیرند و سپس منحنی تغییرات فشار با زمان برای آنها رسم شود. این نحوه تغییرات را می‌توان توسط معادله زیر مدل نمود:

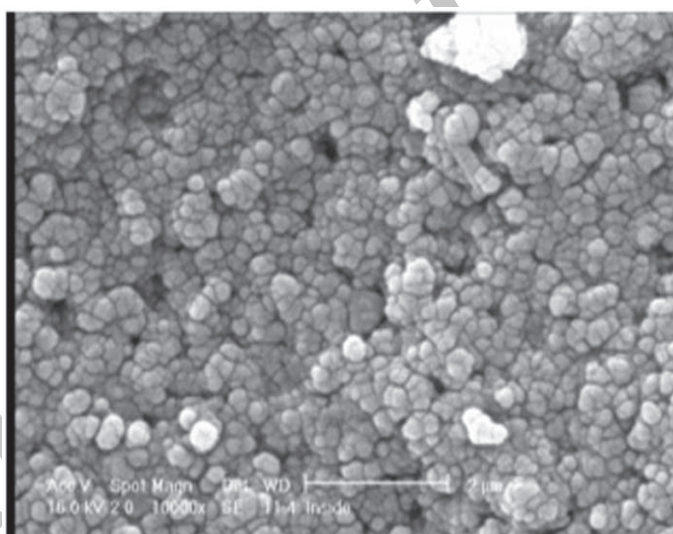
$$P = P_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = kt \quad (2)$$

طبق این معادله، پیش‌بینی می‌شود که تغییرات  $-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$  بر حسب زمان به صورت یک رابطه خطی باشد. از طریق رسم خط، می‌توان شیب این خط ( $k$ )، را به دست آورد.



شکل ۴- تصویر SEM از سطح فعال پایه شماره ۱



شکل ۵- تصویر SEM از سطح فعال پایه شماره ۲

#### ساخت غشاء با استفاده از پایه شماره ۱

به منظور دستیابی به یک لایه بی نقص در سطح یک غشاء کربنی، لازم است که در ابتدا لایه‌ای بی نقص از ماده پیشتاز (در اینجا، رزین فنلی) بر روی سطح پایه تشکیل شود. لذا در ابتدا آزمایش‌هایی به منظور بهینه‌سازی عملیات پوشش‌دهی پایه صورت گرفت.

#### بهینه‌سازی عملیات پوشش‌دهی

به منظور بهینه‌سازی عملیات پوشش‌دهی، اثر سه عامل نوع حلال، غلظت محلول رزین و روش پوشش‌دهی

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پایه شماره ۱ در نتیجه اتصال دانه‌های آلومینا به یکدیگر ساخته شده است. ابعاد دانه‌های مورد استفاده، توزیع ابعاد حفرات غشاء را نیز تعیین می‌کند. ملاحظه می‌شود که این پایه دارای حفراتی بزرگتر از  $1 \mu\text{m}$  در سطح فعال خود می‌باشد. تصویر سطح فعال پایه شماره ۲، لایه تیتانیا را با بافت گل کلمی مخصوص خود نشان می‌دهد. ابعاد حفره‌ها در این سطح بسیار کوچک‌تر است و بر اساس اعلام سازنده غشاء، متوسط ابعاد حفرات این نمونه،  $50 \text{ nm}$  می‌باشد.

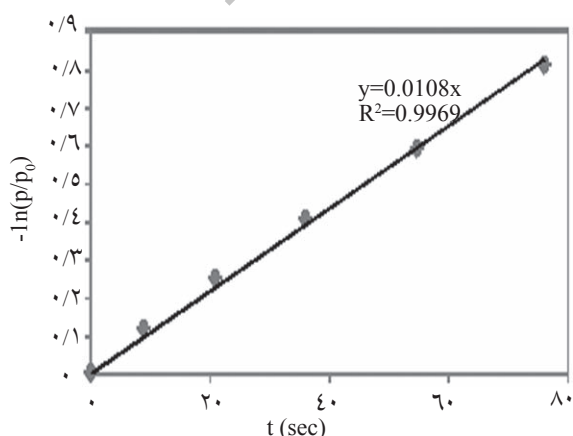
تحلیل این نتایج توسط نرم‌افزار Minitab ۱۴ صورت گرفت. شکل ۸ نمودار پارتو اثرات عوامل مورد بررسی را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که تنها عاملی که اثر معنی داری بر روی مقدار پاسخ از خود نشان می‌دهد، غلظت محلول رزین است. بنابراین، تغییر در نوع حلال و روش پوشش‌دهی، تفاوت معنی‌داری در خواص نمونه پوشش‌دهی شده ایجاد نمی‌کند. لذا استفاده از حلال استن و روش پوشش‌دهی مرطوب، منجر به بهبود عملیات پوشش‌دهی نمی‌شود. به همین دلیل در ادامه کار از متانول به عنوان حلال و همچنین روش پوشش‌دهی خشک که به طور معمول توسط محققین به کار رفته، استفاده شد [۱۰، ۱۳ و ۱۵-۱۷].

(خشک، مرطوب) مورد بررسی قرار گرفت. طراحی آزمایش‌ها توسط روش عاملی کامل انجام گرفت. پاسخ، مقدار ثابت سرعت عبور گاز از میان لایه پوشش داده شده و پخته شده در حین آزمون سریع بود. بدیهی است بهترین پاسخ در شرایطی به دست می‌آید که لایه پوشش‌دهی شده پس از عملیات پخت، کمترین عبوردهی را برای گاز داشته باشد. مشاهده عبوردهی گاز در این مرحله می‌تواند نشان‌دهنده وجود نقص در لایه رزین باشد.

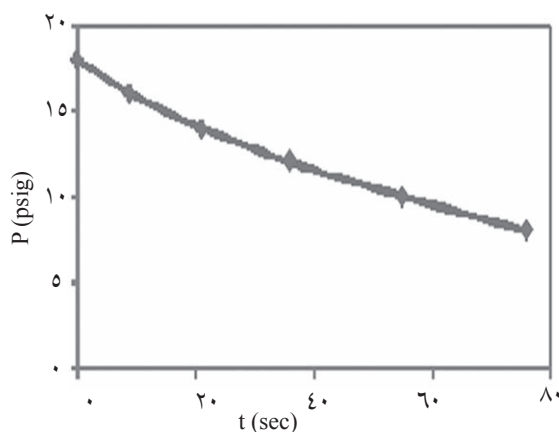
در جدول ۱، آزمایش‌های طراحی شده و نتایج حاصل ارائه شده است. شکل ۶ نتایج آزمایش شماره ۱ جدول (تغییرات فشار بالا دست غشاء بر حسب زمان) و شکل ۷ نحوه تحلیل داده‌های حاصل از این شکل بر اساس معادله شماره ۲ را نشان می‌دهد.

جدول ۱- طراحی آزمایش‌ها و پاسخ آنها به منظور بهینه‌سازی عملیات پوشش‌دهی پایه شماره ۱

شماره نمونه	نوع حلال	غلظت محلول	روش پوشش‌دهی	ثابت سرعت عبور گاز $(k) [s^{-1}]$
۱-۱	متانول	٪ ۶۵	خشک	۰/۰۱۰۸
۲-۱	استن	٪ ۶۵	خشک	۰/۰۱۲۷
۳-۱	متانول	٪ ۶۵	مرطوب	۰/۰۴۲۱
۴-۱	استن	٪ ۳۵	خشک	۰/۱
۵-۱	استن	٪ ۳۵	مرطوب	۰/۱
۶-۱	استن	٪ ۶۵	مرطوب	۰/۰۱
۷-۱	متانول	٪ ۳۵	خشک	۰/۱
۸-۱	متانول	٪ ۳۵	مرطوب	۰/۱

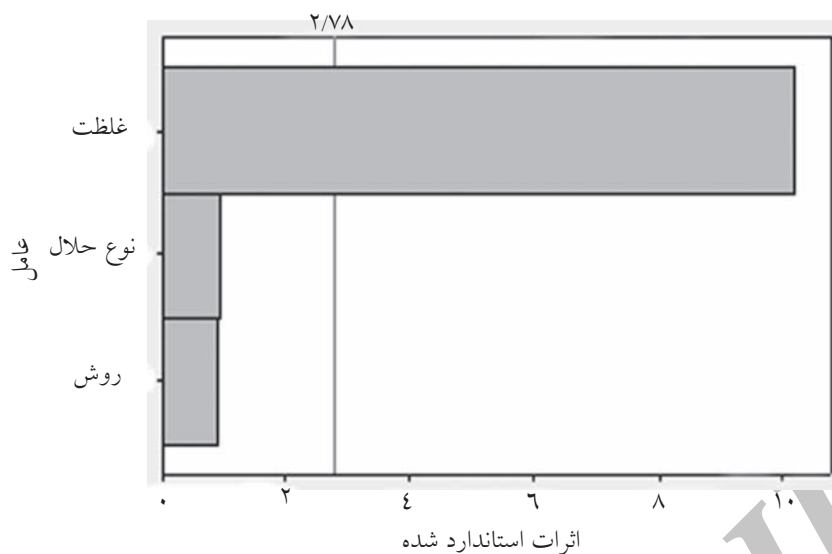


شکل ۷- انطباق داده‌های شکل ۶ با معادله ۲ برای آزمایش شماره ۱ از جدول ۱



شکل ۶. تغییرات فشار نیتروژن در بالادست نمونه با زمان؛ شرایط آزمایش: حلال متانول، غلظت ٪ ۶۵ و روش پوشش‌دهی خشک





شکل ۸- نمودار پارتو اثرات بر اساس داده‌های جدول ۱

ظاهری کربن حاصل از نمونه‌ای که با محلول ۶۵٪ رزین پوشش‌دهی شده بود، حالتی برآمده و پوسته پوسته شده را نشان می‌داد.

برخی از پوسته‌های جدا شده از سطح غشاء در شکل ۹ مشاهده می‌شود.



شکل ۹- نمونه‌هایی از پوسته‌های کربنی جدا شده از غشاء کربنی (بزرگ‌نمایی: ۲۵ X)

شکل مارپیچی این پوسته‌ها تأیید می‌کند که این لایه تحت تأثیر تنش حاصل، در صدد کم کردن سطح خود بوده است. لذا جدایش لایه کربنی از سطح پایه رخ داده است. این امر تأیید می‌کند که با وجود اینکه غلظت بالای محلول رزین برای ایجاد یک لایه نفوذ ناپذیر از رزین بر روی سطح پایه مناسب است، این لایه ضخیم در طی عملیات کربنیزه کردن،

بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق، غلظت ۶۵٪ از محلول رزین، نتیجه بهتری را در مرحله پوشش‌دهی ایجاد می‌کند. این امر به علت ویسکوزیته بالاتر و ضخامت بیشتر لایه رزین است که انسداد بهتری را برای حفرات پایه به همراه دارد. با این وجود، هنوز با اطمینان نمی‌توان ادعا کرد که این غلظت برای ساخت غشاء کربنی مناسب است، زیرا این مرحله از پژوهش تنها به مرحله پوشش‌دهی توجه دارد و اندازه‌گیری‌های عبوردهی گاز برای لایه رزین، پس از مرحله پخت رزین صورت گرفته است. نتیجه‌گیری نهایی در مورد غلظت بهینه محلول رزین، منوط به نتایج ادامه فرآیند ساخت غشاء کربنی است تا مشخص گردد که آیا لایه حاصل، در مرحله کربنیزاسیون هم خواص مناسب خود را حفظ می‌کند یا خیر؟

#### کربنیزاسیون نمونه‌ها و تهیه غشاء کربنی

در مرحله بعد، نمونه‌هایی که در این آزمایش‌ها از خود خواص مناسبی را نشان داده بودند، شامل نمونه‌های ۱-۱، ۲-۱، ۳-۱ و ۶-۱ در شرایط توصیف شده در جدول ۱، تحت عملیات کربنیزه کردن قرار گرفته و غشاءهای حاصل توسط اجرای آزمون سریع بررسی شدند. نتیجه این آزمایش‌ها همگی منفی بود. به این معنی که پس از کربنیزه کردن، لایه‌های کربنی حاصل، هیچ یک توان ایجاد مقاومت در برابر عبور توده جریان گاز را نداشتند و محصولات به دست آمده خواص جداسازی از خود نشان ندادند. شکل

لایه همچنان نفوذناپذیر بود، عملیات کربنیزاسیون بر روی نمونه انجام می‌شد و غشاء کربنی حاصل از نظر عبوردهی گاز نیتروژن مورد بررسی قرار می‌گرفت. جدول ۲ نتایج حاصل از اجرای این آزمایش‌ها را که برای ۴ غلظت از محلول رزین فنلی انجام شده‌اند، نشان می‌دهد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در تمام غلظت‌های مورد استفاده، به منظور ایجاد یک پوشش کامل، نیاز است عملیات پوشش‌دهی تکرار شود. لیکن پس از ایجاد پوشش کامل، در خلال عملیات کربنیزه شدن این یکنواختی تخریب شده است. در یکی از آزمایش‌ها (غلظت ۳۵٪ رزین) پس از کربنیزاسیون، مجدداً عملیات فوق بر روی این لایه کربنی تکرار شد و نتیجه حاصل همچنان منفی بود. به این معنی که در آزمون سریع، عبور گاز از میان غشاء با سرعت بالا رخ می‌داد و این امر نشانگر وجود ترک و نقص در ساختار کربن حاصل بود. شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی را از سطح لایه کربن در این نمونه نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ترک خوردگی در تمام سطح لایه کربن ایجاد شده است. لیکن خود لایه کربنی کاملاً یکنواخت است و فاقد عیوب دیگری همچون تشکیل حباب می‌باشد.

#### نتیجه‌گیری

این بررسی‌ها نشان داد که تشکیل یک لایه کامل بر روی سطح پایه، تحت تأثیر غلظت محلول رزین است. در غلظت‌های بالاتر، تشکیل یک لایه کامل رزین بهتر صورت می‌گیرد. لیکن این لایه به دلیل ضخامت بیشتر، در عملیات کربنیزه شدن، به شدت تخریب می‌شود، به گونه‌ای که ورقه‌های کربن از سطح پایه جدا می‌شوند. تغییر در نوع پایه و انتخاب پایه‌ای با حفرات بسیار کوچک‌تر، در حل چالش ترک خوردگی لایه رزین در حین کربنیزاسیون مؤثر نمی‌باشد.

همچنین روش تکرار سیکل لایه نشانی - کربنیزاسیون که برخی از محققین به منظور غلبه بر چالش ایجاد عیوب غشاء از آن استفاده کرده بودند، نیز در ایجاد یک غشاء کربنی بدون عیب موفق نبود. پژوهش به منظور حل این مشکل همچنان ادامه دارد.

از نظر فیزیکی تخریب می‌شود. بنابراین، محصول نهایی در برابر عبور گاز مقاومت ندارد. این نتیجه با مشاهدات وی و همکاران که در غلظت بالای رزین فنلی (۶۰٪) موفق به ساخت غشاء کربنی طی یک مرحله پوشش‌دهی شده بودند [۱۱] هماهنگی ندارد. لیکن یافته‌های محققینی که گزارش نموده‌اند با افزایش غلظت محلول رزین، لایه تشکیل شده تخریب خواهد شد [۶ و ۱۲] را تأیید می‌نماید. لازم به یادآوری است که تعداد بسیار زیاد متغیرها در فرآیند ساخت غشاء کربنی به گونه‌ای است که نمی‌توان نمونه ساخته شده در این پژوهش را تکرار یکی از پژوهش‌های قبلی دانست. از این رو نمی‌توان مشابهت یا عدم مشابهت نتایج را تنها به یکی از متغیرها نسبت داد.

#### ساخت غشاء با استفاده از پایه شماره ۲

تخریب سطح لایه کربنی در نمونه‌های ساخته شده با پایه شماره ۱ ناشی از به کار بردن غلظت بالای رزین و در نتیجه ضخامت بالای این لایه بود. از سوی دیگر نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان داد که غلظت پایین رزین نیز قادر به ایجاد یک پوشش کامل از رزین بر روی سطح پایه نیست. یکی از روش‌های احتمالی غلبه بر این مشکل، تغییر نوع پایه است. پایه شماره ۱ دارای حفرات با ابعادی در حد میکرومتر است. در این شرایط به منظور پوشش دادن این حفرات، استفاده از یک محلول غلیظ رزین اجتناب‌ناپذیر است. اگر همانند بسیاری از محققین از پایه‌ای با حفرات بسیار کوچک‌تر استفاده شود [۱۰، ۱۳ و ۱۵-۱۷]، می‌توان با غلظت‌های کمتر رزین نیز به پوشش کامل دست یافت و این لایه به دلیل ضخامت کمتر، به احتمال زیاد در برابر تنش‌های وارده در خلال کربنیزاسیون، مقاوم می‌باشد. به دلایل فوق، پایه شماره ۲ با مشخصات توصیف شده در بخش‌های قبلی مورد استفاده قرار گرفت. روش ساخت غشاء کربنی با استفاده از این پایه مشابه پایه شماره ۱ بود. با این تفاوت که پس از هر بار لایه نشانی و خشک کردن، نمونه در سیستم آزمون سریع از نظر ایجاد یک لایه کامل، مورد بررسی قرار می‌گرفت. پس از اطمینان از تشکیل یک لایه کامل، عملیات پخت بر روی آن انجام می‌شد و دوباره آزمون سریع بر روی نمونه انجام می‌گرفت. چنانچه

جدول ۲- آزمایش‌های انجام شده بر روی پایه شماره ۲ (تیتانیا)

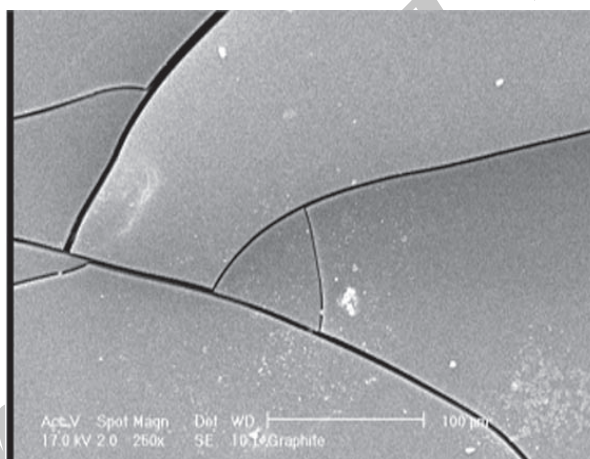
شماره نمونه	۱-۲	۲-۲	۳-۲	۴-۲
غلظت محلول رزین (% وزنی)	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵
تعداد تکرار لایه نشانی به منظور دست‌یابی به لایه بی‌نقص (مرحله اول)	۳	۳	۳	۲
نتیجه آزمون سریع پس از پخت	+	+	-	+
نتیجه آزمون سریع پس از کربنیزه شدن	-	-	×	-
تعداد تکرار لایه نشانی به منظور دستیابی به لایه بی‌نقص (مرحله دوم)	۲		۱	
نتیجه آزمون سریع پس از پخت	+		+	
نتیجه آزمون سریع پس از کربنیزه شدن	-		-	

نمادهای مورد استفاده در جدول:

+: عدم عبوردهی مشهود گاز در آزمون سریع که نشان‌دهنده ایجاد یک لایه نفوذناپذیر در لایه است.

-: عبوردهی شدید گاز در آزمون سریع که نشان‌دهنده وجود مجراهایی برای نفوذ توده گاز است.

×: هنگامی که یکنواختی لایه در عملیات پخت تخریب شود، کربنیزه شدن بر روی آن انجام نشده و لایه نشانی تکرار شده است.



شکل ۱۰- تصویر SEM از سطح لایه کربنی در نمونه شماره ۲-۱

## مراجع

- [1]. Ismail A. F. and David L. I. B., "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation", J. Membr. Sci., Vol. 193, pp. 1-18, 2001.
- [2]. Saufi S. M. and Ismail A. F., "Fabrication of carbon membranes for gas separation – a review", Carbon, Vol. 42, pp. 241-259, 2004.
- [3]. Williams P. J. and Koros W. J., "Gas separation by carbon membranes", in: Li N., Fane A.G., Ho W.S. & Matsura T. (eds.), Advanced membrane technology and applications, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [4]. Fuertes A. B., "Adsorption-selective carbon membrane for gas separation", J. Membr. Sci., Vol. 177, pp. 9-16, 2000.
- [5]. Acharya M., Engineering design and theoretical analysis of nanoporous carbon membranes for gas separa-

tion, PhD Thesis, University of Delaware, 1999.

[6]. Shiflett M. B., *Synthesis, characterization and application of nanoporous carbon membranes*, PhD Thesis, University of Delaware, 2002.

[7]. Kita H., Nanbu K., Maeda H. and Okamoto K., "Gas separation and pervaporation through microporous carbon membrane derived from phenolic resin", in: Pinnau I. & Freeman B.D. (eds.), *Advanced materials for membrane separations*, American Chemical Society, 2004.

[8]. Rao M.B. and Sircar S., "Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow", *J. of Membr. Sci.*, Vol. 85, pp. 253-264, 1993.

[9]. Chen Y. D. and Yang R. T., "Preparation of carbon molecular sieve membrane and diffusion of binary mixtures in the membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, pp. 3146-3153, 1994.

[10]. Centeno T. A. and Fuertes A. B., "Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes", *Separation and purification technology*, Vol. 25, pp. 379-384, 2001.

[11]. Wei W., Hu H., You L. and Chen G., "Preparation of carbon molecular sieve membrane from phenol-formaldehyde Novolac resin", *Carbon*, Vol. 40, pp. 445-467, 2002.

[12]. Duke M. C., Campbell R. & Deniz da Costa J. C., "Multi-layered silica-carbon molecular sieve membrane for CO<sub>2</sub> separation", *International conference on nanoscience and nanotechnology*, Brisbane, Australia, 3-7 July, 2006.

[13]. Centeno T. A. and Fuertes A. B., "Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin", *J. of Membr. Sci.*, Vol. 160, pp. 201-211, 1999.

[14]. Katsaros F. K., Steriotis Th. A., Romanos G. E., Konstantakou M., Stubos A. K. and Kanellopoulos N. K., "Preparation and characterisation of gas selective microporous carbon membranes", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 99, pp. 181-189, 2007.

[15]. Fuertes A. B., "Adsorption-selective carbon membrane for gas separation", *J. Membr. Sci.*, Vol. 177, pp. 9-16, 2000.

[16]. Fuertes A. B. & Menendez I., "Separation of hydrocarbon gas mixtures using phenolic resin-based carbon membranes", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 28, pp. 29-41, 2002.

[17]. Centeno T. A., Vilas J. L. & Fuertes A.B., "Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation", *J. Membr. Sci.*, Vol. 228, pp. 45-54, 2004.