

Effect of Spinneret Dimension on Structure and Performance of Polyetherimide Hollow Fiber Membrane in Membrane Contactor

Gholamreza Bakeri*

Advanced Membrane Research Laboratory, Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, P.O. Box: 484, Babol, Iran

Received: 2 December 2016, accepted: 16 June 2017

ABSTRACT

In hollow fiber membrane fabrication process, a number of parameters such as dope compositions, flow rate, bore fluid type, flow rate, and air gap affect the structure and characteristics of membrane. Spinneret dimension as the effective parameter on the properties of a polyetherimide (PEI) hollow fiber membrane and its performance in membrane contactor was examined. A polymer solution was used for fabrication of two PEI membranes under the same fabrication conditions, with variable- spinneret dimensions. Through the addition of water as a non-solvent into the polymer solution, the thermodynamic stability of the solution decreased and the phase-inversion process increased, and therefore, the effects of chain reorientation or chain relaxation on the structure of hollow fiber membrane were minimized. The fabricated membranes were characterized by different tests and their performance in membrane contactor and in CO₂ absorption test was evaluated in two events: 1- distilled water in lumen side and pure CO₂ in shell side and 2- distilled water in shell side and pure CO₂ in lumen side. The results showed that smaller dimension of spinneret enhanced the properties of membrane such as 250% increase in mean pore size and 300% increase in gas permeation rate. In addition, the smaller dimension of the spinneret formed more pores in the structure of membrane that could be related to the shorter diffusion distance of the coagulant. Furthermore, the CO₂ absorption flux improved by 150%.

Keywords:

spinneret dimension,
polyetherimide hollow fiber
membrane,
membrane contactor,
membrane characteristics,
absorption process.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bakeri@nit.ac.ir

Please cite this article using:

Bakeri Gh., Effect of Spinneret Dimension on Structure and Performance of Polyetherimide Hollow Fiber Membrane in Membrane Contactor, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 275-286, 2017.

اثر ابعاد تارساز بر ساختار و کارایی غشای الیاف توخالی پلی اترایمید در تماس دهنده غشایی

غلامرضا باکری*

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری های نوین غشایی،

صندوق پستی ۴۸۴

دریافت: ۱۳۹۵/۹/۱۲، پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی ام، شماره ۴،

صفحه ۲۸۶-۲۷۵، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1502

چکیده

در ساخت غشاهای الیاف توخالی، پارامترهای مختلفی نظیر درصد اجزا و سرعت حجمی محلول پلیمری و سیال درونی و فاصله هوایی بر ساختار و خواص غشا اثرگذارند. یکی از این پارامترها، ابعاد تارساز استفاده شده در ساخت غشاست که در پژوهش حاضر اثر این پارامتر بر خواص و کارایی غشای الیاف توخالی پلی اترایمید در تماس دهنده غشایی بررسی شد. از محلول پلیمری برای ساخت دو غشای الیاف توخالی استفاده شد، در حالی که ابعاد تارساز استفاده شده در ساخت غشاها با هم متفاوت بود. با افزودن آب به عنوان ضدحلال به محلول پلیمری، پایداری ترمودینامیکی محلول کاهش یافت تا با سرعت دهی به فرایند تغییر فاز، آثار تغییر در جهت گیری یا آسودگی زنجیرهای پلیمری بر ساختار غشای الیاف توخالی به حداقل مقدار برسد. غشاها با استفاده از آزمون های مختلف بررسی شد و کارایی آن ها در تماس دهنده غشایی و در فرایند جذب CO_2 در دو حالت آب مقطر درون الیاف و گاز CO_2 خالص در پوسته تماس دهنده و برعکس ارزیابی شد. نتایج این پژوهش نشان داد، ابعاد کوچکتر تارساز باعث بهبود خواص غشا شده که افزایش ۲۵۰٪ اندازه متوسط حفره ها و افزایش ۳۰٪ سرعت عبوردهی گاز از آن جمله است. همچنین، ابعاد کوچکتر تارساز باعث ایجاد حفره های بیشتر در ساختار غشا می شود که می توان آن را ناشی از کوتاه شدن طول نفوذ منعقدکننده دانست. همچنین، جذب CO_2 به مقدار ۱۵۰٪ افزایش یافته است.

واژه های کلیدی

ابعاد تارساز،

غشای الیاف توخالی پلی اترایمید،

تماس دهنده غشایی،

مشخصه های غشا،

فرایند جذب

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

bakeri@nit.ac.ir

مقدمه

گسترش روزافزون صنایع نفت و گاز و افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی باعث افزایش آلودگی هوا و انتشار گازهای گلخانه‌ای نظیر CO₂ به جو شده است [۱]. همچنین، افزایش رقابت در عرصه صنعت، صاحبان فناوری را وادار به توسعه روش‌های جدید کرده است تا بتوانند با کاهش قیمت محصول، سود بیشتری نصیب خود کنند.

فناوری غشایی از جمله نوآوری‌های عرصه صنعت است که مزایای زیادی از جمله مدولی بودن، کاهش هزینه‌های عملیاتی و آلودگی‌های زیست‌محیطی نسبت به روش‌های جداسازی سنتی دارد. در این فناوری برحسب نوع فرایند، ساختار و خواص غشا باید تغییر کند. به‌عنوان مثال، در فرایند جداسازی گازی غشا نامتخلخل است، در حالی که در تصفیه پساب‌ها با فرایند میکروفیلتر کردن یا فرافیلتر کردن از غشاهای متخلخل استفاده می‌شود.

از جمله فناوری‌های غشایی می‌توان به تماس‌دهنده غشایی اشاره کرد. در تماس‌دهنده غشایی جریان‌های مایع و گاز در دو طرف غشای متخلخل حرکت می‌کنند، در حالی که جزء مدنظر در فاز گاز با عبور از حفره‌های غشا، در طرف دیگر جذب مایع جاذب می‌شود.

در این فرایند، جزء گازی مدنظر پس از حرکت از توده گاز به دهانه حفره‌های غشا در سمت گاز می‌رسد و وارد حفره‌های غشا می‌شود. پس از نفوذ از میان حفره‌های غشا، به سمت دیگر حفره‌ها می‌رسد و جذب مایع جاذب شده و سپس وارد توده مایع می‌شود. به عبارت دیگر، غشا بستری برای انجام فرایند جذب ایجاد می‌کند. تماس‌دهنده‌های غشایی نسبت به سامانه‌های متداول جذب نظیر برج‌های آکنده از برتری‌های ویژه‌ای برخوردارند که از آن جمله می‌توان به افزایش سطح تماس تا ۳۰ برابر [۲]، افزایش مقدار انتقال جرم تا ۵ برابر، مستقل بودن سرعت جرمی فاز مایع و گاز و رفع مشکلات عملیاتی نظیر طغیان و ریزش اشاره کرد.

در تماس‌دهنده غشایی، ساختار و خواص غشا نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی آن دارد که از آن جمله می‌توان به اندازه و پیچش حفره‌ها، تخلخل غشا [۳] و آب‌گریزی آن اشاره کرد. کارایی غشا را می‌توان با ضریب انتقال جرم غشا (k_m) (معادله ۱) بیان کرد:

$$k_m = \frac{\varepsilon D_e}{\tau l} \quad (1)$$

در این معادله، ε تخلخل غشا، τ مقدار پیچش غشا، l ضخامت غشا و D_e ضریب نفوذ مؤثر جزء جذب‌شونده در حفره‌های غشاست که از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_b} \quad (2)$$

در این معادله، D_b ضریب نفوذ توده‌ای و D_k ضریب نفوذ نادسن (Knudsen) است که از معادله (۳) محاسبه می‌شود:

$$D_k = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3)$$

در این معادله، T دما (K)، r شعاع حفره (cm)، R ثابت جهانی گازها (J/molK) و M جرم مولکولی جزء جذب‌شونده (kg/mol) است. با توجه به معادله (۱)، ضخامت غشا از جمله پارامترهای مهم در ضریب انتقال جرم غشاست که بر طول نفوذ مؤثر ترکیب جذب‌شونده در غشا اثر می‌گذارد. هر چه طول نفوذ (ضخامت غشا) کمتر باشد، ضریب انتقال جرم غشا نیز بیشتر می‌شود.

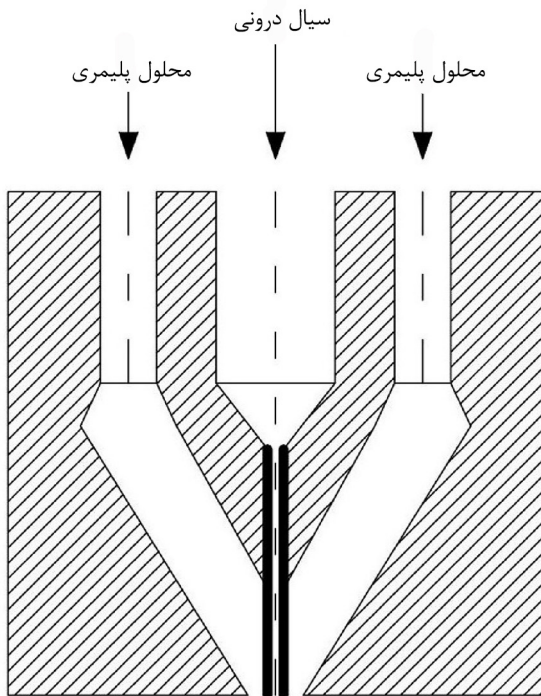
فرایند ساخت غشای الیاف توخالی بسیار پیچیده‌تر از فرایند ساخت غشای صفحه‌تخت است و پارامترهای مختلفی بر ساختار و خواص غشا اثرگذارند، از جمله سرعت، دما و درصد ترکیبات سیال درونی (bore fluid) و محلول پلیمری، فاصله هوایی (air gap) و رطوبت هوا، درصد ترکیبات و دمای حمام انعقاد، سرعت جمع‌آوری الیاف، ابعاد تارساز. افزون، بر این، محلول پلیمری درون تارساز تحت تأثیر تنش‌های برشی مختلف قرار می‌گیرد که باعث می‌شود تا جهت‌گیری زنجیرهای پلیمری تغییر یافته و ساختار غشای الیاف توخالی تحت تأثیر قرار گیرد. همچنین سایر پدیده‌ها، نظیر تورم الیاف حین خروج از تارساز (die swelling)، کشیده‌شدن الیاف طی ساخت یا در طول فاصله هوایی باعث تغییر خواص غشا می‌شود. به‌عنوان مثال، کشیده‌شدن الیاف در فاصله هوایی باعث کاهش قطر آن‌ها می‌شود. همچنین، استفاده از منعقدکننده قوی (نظیر آب) به‌عنوان سیال درونی یا حمام انعقاد باعث تسریع در فرایند تغییر فاز می‌شود و از تغییر جهت‌گیری یا آسودگی زنجیرهای پلیمری حین فرایند ساخت جلوگیری می‌کند. در مجموع می‌توان گفت، پارامترهای مختلفی بر فرایند ساخت غشاهای الیاف توخالی اثرگذارند.

Chung و همکاران [۴-۷] اثر تنش برشی بر تارساز را روی ساختار غشای الیاف توخالی استفاده شده در فرایندهای جداسازی گاز و مایع بررسی کردند. نتایج نشان‌دهنده تثبیت جهت‌گیری زنجیرهای پلیمری در حالت ریسندگی مرطوب (wet spinning) است، در حالی که در حالت ریسندگی خشک-مرطوب (dry jet-wet spinning)، جهت‌گیری زنجیرهای پلیمری در فاصله هوایی تغییر می‌کند.

Aptel و همکاران [۸] در پژوهشی گزارش کردند، افزایش سرعت حجمی محلول پلیمری باعث کاهش مقدار عبوردهی غشای الیاف توخالی در فرایند ریسندگی خشک-مرطوب می‌شود که به دلیل افزایش تنش‌های برشی در تارساز است. East و همکاران [۹] این

فاز القایی با بخار) منجر شود که کاهش ضریب انتقال جرم غشا در تماس دهنده را به دنبال دارد. همچنین، می‌توان با تغییر ابعاد تارساز، ضخامت غشا را تغییر داد. در تارساز دو خروجی وجود دارد، یکی برای خروج محلول پلیمری و دیگری برای خروج سیال درونی که با تغییر قطر آن‌ها می‌توان ابعاد غشا را تغییر داد. در شکل ۱-نمایی از مجراهای خروجی تارساز نشان داده شده است.

در این پژوهش، اثر ابعاد تارساز بر ساختار و کارایی غشای لیاف توخالی پلی‌اتر ایمید در تماس دهنده غشایی بررسی شد. بررسی‌های انجام شده حاکی از آن بوده که در این زمینه مطالعه‌ای انجام نشده است. دو نوع غشا با دو تارساز با ابعاد مختلف ساخته شدند، در حالی که سایر شرایط ساخت دو غشا با هم یکسان بود. آب به‌عنوان ضدحلال به محلول پلیمری اضافه شد تا کاهش پایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری را باعث شود و سرعت تغییر فاز را افزایش دهد. همچنین، از فرایند ریسندگی مرطوب برای ساخت غشاها استفاده شد تا اثر کشیده‌شدن غشا در فاصله هوایی بر ابعاد آن حذف شود [۱۴]. همچنین، سرعت محلول پلیمری و سیال درونی طوری تنظیم شد تا سرعت خروج آن‌ها از خروجی‌های تارساز در هر دو حالت یکسان باشد. سپس، غشاهای ساخته شده تحت آزمون قرار گرفت و کارایی آن‌ها در تماس دهنده غشایی و فرایند جذب CO_2 ارزیابی شد.



شکل ۱- نمایی از مجراهای خروجی تارساز.

نتایج را برای غشای جداسازی گاز از جنس پلی‌اتر سولفون نیز گزارش کردند. Porter [۱۰] بیان کرد، افزایش سرعت ریسندگی باعث بهبود هم‌راستاشدن مولکول‌های پلیمر شده که کاهش اندازه حفره‌های غشا و افزایش پس‌زنی (rejection) آن را به همراه داشته است. به عبارت دیگر، هم‌راستاشدن مولکول‌های پلیمر باعث کشیده‌شدن حفره‌های سطحی غشا و کاهش اندازه آن‌ها می‌شود.

Wang و همکاران [۱۱] اثر سرعت حجمی محلول پلیمری و زاویه داخلی تارساز را بر غشای فرافیلتر کردن لیاف توخالی از جنس پلی‌اتر سولفون بررسی کردند. آن‌ها از محلول پلیمری نزدیک به نقطه ابری برای ساخت غشا استفاده کردند تا تغییر جهت زنجیرهای پلیمری حین فرایند تغییر فاز در اثر آسودگی آن‌ها به حداقل برسد. همچنین از ریسندگی مرطوب برای ساخت غشا استفاده شد تا با تسریع در فرایند تغییر فاز، جهت‌گیری‌های ایجاد شده روی زنجیرهای پلیمری در تارساز تثبیت شده و اثر کشیده‌شدن لیاف در فاصله هوایی کاهش یابد. نتایج نشان داد، افزایش سرعت محلول پلیمری باعث افزایش تنش برشی در تارساز می‌شود که متراکم‌تر شدن لایه پوستی غشا و کاهش اندازه حفره‌ها را به دنبال دارد. نتایج مشابهی با تغییر در زاویه داخلی تارساز به دست آمد، به نحوی که با تارساز با زاویه داخلی 60° ، لیافی با اندازه حفره‌های کوچک‌تر نسبت به تارساز با زاویه داخلی 90° حاصل شد که ناشی از افزایش تنش برشی در تارساز است. همچنین، با تارساز با زاویه داخلی 90° می‌توان همه درشت‌حفره‌ها را با افزایش سرعت حجمی محلول پلیمری از بین برد.

اثر ابعاد تارساز بر خواص جداسازی گازی غشای لیاف توخالی Torlon® را Peng و Chung [۱۲] بررسی کردند. بنابر گزارش آن‌ها با افزایش ابعاد تارساز باید مقدار کشش لیاف افزایش یابد تا لیاف با لایه پوستی عاری از عیب ایجاد شود. همچنین، تارساز با ابعاد بزرگ‌تر باعث تولید لیاف با لایه پوستی نازک‌تر و گزینش‌پذیری بیشتر می‌شود. Widjojo و همکاران [۱۳] اثر طراحی داخلی تارساز و شرایط ساخت لیاف بر پدیده تورم لیاف حین خروج از تارساز را بررسی کردند. آن‌ها از دو نوع پلی‌اتر سولفون خطی و شاخه‌دار برای تهیه محلول پلیمری استفاده و گزارش کردند، با انتخاب شرایط مناسب ساخت غشا نظیر درصد ترکیبات سیال درونی، دمای فرایند ساخت غشا، سرعت محلول پلیمری و سرعت جمع‌آوری لیاف می‌توان پدیده تورم لیاف را کاهش داد.

روش‌های مختلفی را می‌توان برای کاهش ضخامت غشای لیاف توخالی به‌کار برد که از آن جمله می‌توان به کشیدن غشا حین ساخت یا استفاده از فاصله هوایی اشاره کرد. البته استفاده از فاصله هوایی می‌تواند به تشکیل لایه پوستی روی سطح غشا (بروز پدیده جدایی

تجربی

مواد

پلی اتر ایمید با نام تجاری Ultem 1000 به عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا از شرکت General Electric خریداری و پیش از استفاده به مدت یک شبانه روز در دمای 70°C خشک شد. N-متیل-2-پیرولیدون (NMP) از شرکت Merck خریداری و به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان ضدحلال در محلول پلیمری استفاده شد.

دستگاهها

گرانروی سنج Cole Parmer مدل EW-98965-40 ساخت آمریکا و میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل JEOL JSM-6390LV به کار گرفته شد.

روشها

تهیه محلول پلیمری

پلی اتر ایمید در دمای 70°C با همزدن ملایم در حلال حل شد. پس از خشک شدن محلول به آن آب اضافه شد. افزودن آب باعث ایجاد فاز جامد پلیمری در محلول شده که با همزدن ملایم دوباره حل می شود. غلظت اجزای محلول پلیمری در جدول ۱ آمده است.

ناپایداری ترمودینامیکی و گرانروی محلول پلیمری

ناپایداری ترمودینامیکی و گرانروی محلول پلیمری دو عامل مؤثر بر فرایند تغییر فاز هستند. گرانروی محلول پلیمری با دستگاه Cole Parmer اندازه گیری شد. ناپایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری با آزمون نقطه ابری تعیین می شود، بدین ترتیب که مقدار منعقدکننده لازم برای رسیدن محلول پلیمری به نقطه ابری، تعیین می شود. در این آزمون، آب قطره قطره به محلول پلیمری اضافه می شود، در حالی که محلول پلیمری به شدت همزده می شود. هنگامی که محلول پلیمری به رنگ شیری درآید و به همین حالت پایدار باقی بماند، محلول به نقطه ابری خود رسیده و مقدار آب اضافه شده از کسر وزن محلول، پیش و پس از اضافه کردن آب، به دست می آید [۱۵]. هر چه مقدار آب اضافه شده برای رسیدن به نقطه ابری کمتر باشد، تعادل ترمودینامیکی محلول کمتر می شود.

ساخت غشا

از روش ریسندگی مرطوب برای ساخت غشا استفاده شد [۱۶]. در این روش، محلول پلیمری و سیال درونی با پمپ به تارساز فرستاده

جدول ۱- غلظت اجزای محلول پلیمری.

مقدار	جزء
۱۵	پلیمر (%wt)
۸۵	حلال (%wt)
۰/۰۵	نسبت ضدحلال (آب) به NMP

شدند. در خروجی تارساز، غشای تازه شکل گرفته خارج شد که پس از ورود به حمام انعقاد و در اثر فرایند تغییر فاز، ساختار جامد غشا شکل می گیرد. شرایط ساخت غشاها در جدول ۲ آمده است. پس از ساخت، غشاها به مدت چند روز در آب نگهداری شد تا حلال باقی مانده از آنها خارج شود. سپس، با آویزان کردن در دمای محیط به طور طبیعی خشک شدند.

ساخت مدول غشا و آزمون تراوایی گاز

تعیین اندازه حفره ها و تخلخل سطحی مؤثر غشا در بحث تماس دهنده غشایی بسیار ضروری است، چون غشا ساختاری متخلخل دارد و این دو عامل بر کارایی غشا اثرگذارند. روش های متعددی برای تعیین اندازه حفره های غشا پیشنهاد شده است که نتایج آنها با یکدیگر ارتباط دارند [۱۷]. آزمون تراوایی گاز روش ساده ای برای تعیین این پارامترهاست [۱۸، ۱۹].

غشاهای ساخته شده در مدول غشا قرار داده شده [۲۰] و آزمون تراوایی گاز برای تعیین اندازه حفره ها و تخلخل سطحی مؤثر غشا انجام شد. نمایی از مدول غشا و سامانه استفاده شده برای انجام آزمون در شکل ۲ نشان داده شده است. یک سمت غشاها در داخل لوله ای از جنس فولاد زنگ نزن با چسب اپوکسی ثابت شده، در حالی که سمت دیگر غشاها با چسب اپوکسی بسته شده است. سپس، مدول غشا درون پوسته ای فلزی قرار داده می شود. گاز هلیوم وارد پوسته شده و پس از نفوذ از میان غشا، از داخل الیاف خارج می شود. سرعت حجمی هلیوم با سرعت سنج حبابی اندازه گیری می شود.

جدول ۲- شرایط ساخت غشاهای M_1 و M_2 .

مقدار یا شرایط	مشخصه
آب	سیال درونی
16 ± 2	دمای سیال درونی ($^{\circ}\text{C}$)
16 ± 2	دمای حمام انعقاد ($^{\circ}\text{C}$)
۰/۵۵	قطر داخلی تارساز (mm)
$1/3 (M_1)$ و $1/1 (M_2)$	قطر خارجی تارساز (mm)

معادله‌های (۷) و (۸) محاسبه کرد:

$$r_{p,m} = \frac{16}{3} \frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (7)$$

$$\frac{\xi}{L_p} = \frac{8\mu RTB}{r_{p,m}^2} \quad (8)$$

فشار ورود مایع به حفره‌های غشا

در تماس‌دهنده غشایی، ورود مایع آب (liquid entry pressure) (of water, LEPW) به حفره‌های غشا باعث کاهش شدید کارایی تماس‌دهنده می‌شود. بنابراین، تعیین مقاومت غشا نسبت به ورود مایع به حفره‌ها حائز اهمیت است. مدول غشای استفاده شده در آزمون گاز برای این آزمون نیز به کار گرفته شد. بدین ترتیب که آب به داخل غشای الیاف توخالی فرستاده شده تا فشار آن مرحله‌ای افزایش یابد. فشاری که در آن اولین قطره‌های مایع در سطح خارجی غشا مشاهده شود، به‌عنوان فشار ورود مایع گزارش می‌شود.

تخلخل و پیچش حفره‌های غشا

تخلخل غشا بیانگر مقدار فضای خالی در ساختار غشاست و بر عملکرد غشا در تماس‌دهنده اثر مثبت دارد. تعدادی غشای الیاف توخالی ابتدا به مدت چند روز در متانول و سپس به مدت چند روز در آب قرار داده می‌شوند تا تمام حفره‌های غشا با آب پر شوند. سپس، وزن غشای مرطوب اندازه‌گیری می‌شود. غشاها در دمای 45°C خشک شده و وزن آن‌ها اندازه‌گیری می‌شود. تخلخل غشا (ε) از معادله (۹) محاسبه شد [۲۲]:

$$\varepsilon = \frac{\frac{w_1 - w_2}{\rho_w} - \frac{w_2}{\rho_p}}{\frac{w_1 - w_2}{\rho_w} + \frac{w_2}{\rho_p}} \quad (9)$$

در این معادله، w_1 وزن غشای مرطوب، w_2 وزن غشای خشک، ρ_p چگالی پلیمر ($1/27 \text{ g/cm}^3$ برای پلی‌اترایمید) و ρ_w چگالی آب (1 g/cm^3) است. Srisurichan و همکاران [۲۳] معادله (۱۰) را برای محاسبه مقدار پیچش (tortuosity) حفره‌های غشا (τ) براساس تخلخل غشا ارائه کردند:

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (10)$$

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

از آزمون SEM برای مشاهده ساختار غشا استفاده شد. غشاها

در آزمون تراوایی گاز فرض شد، حفره‌ها غشای مستقیم و به شکل استوانه است و گاز در حفره‌های غشا با الگوهای نارسن و پویزل (Poiseuille) جریان دارد [۲۱]. مقدار تراوایی گاز از غشا از معادله (۴) تعیین شد:

$$\bar{P} = P_p + P_k = \frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \frac{r_{p,m}}{RT L_p} \xi \bar{p} + \frac{1}{8\mu} \frac{r_{p,m}^2}{RT L_p} \xi \bar{p} \quad (4)$$

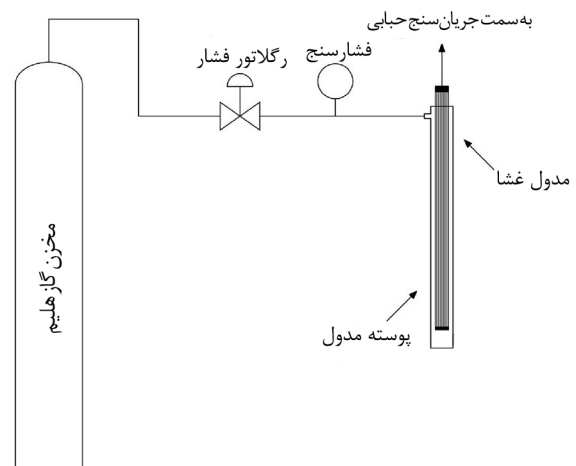
$$\bar{P} = A + B\bar{p}$$

در این معادله، P مقدار کل تراوایی گاز ($\text{mol/M}^2\text{Pa.s}$)، P_p و P_k مقدار تراوایی گاز با الگوی جریانی نارسن و پویزل ($\text{mol/M}^2\text{Pa.s}$) هستند که از معادله‌های (۵) و (۶) محاسبه می‌شوند:

$$P_k = \frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \frac{r_{p,m}}{RT L_p} \xi \bar{p} \quad (5)$$

$$P_p = \frac{1}{8\mu} \frac{r_{p,m}^2}{RT L_p} \xi \bar{p} \quad (6)$$

در این معادله‌ها، R ثابت جهانی گاز (8.314 J/molK)، T دمای مطلق (K)، M جرم مولکولی گاز (kg/mol)، $r_{p,m}$ اندازه متوسط حفره‌ها (m)، μ گرانیوی گاز (Pa.s)، ξ تخلخل سطحی غشا (برابر با $\frac{A_p}{A_T}$ که A_p سطح حفره‌ها و A_T سطح کل غشاست)، L_p طول مؤثر حفره‌ها (m) و \bar{p} فشار متوسط (برابر با $\frac{P_u + P_d}{2}$ که P_u فشار بالادست غشا و P_d فشار پایین‌دست غشاست) است. عبارت $\frac{\xi}{L_p}$ با نام تخلخل سطحی مؤثر شناخته می‌شود. بنابراین، نمودار \bar{P} برحسب \bar{p} باید خطی راست باشد و با استفاده از ضریب زاویه و عرض از مبدأ این خط می‌توان شعاع متوسط حفره‌ها و تخلخل سطحی مؤثر غشا را از



شکل ۲- نمایی از مدول غشا و سامانه استفاده شده در آزمون عبور گاز.

هیدروکسید ۰/۰۵ مولار تعیین شد. از محلول فنول فتالین به عنوان شناساگر نقطه پایانی تیتراژ استفاده شد. بدین ترتیب که حجم مشخصی از مایع خروجی از تماس دهنده گرفته شده و به آن دو قطره محلول فنول فتالین اضافه شد. سپس، محلول ۰/۰۵ مولار سدیم هیدروکسید به آن اضافه شد تا رنگ محلول به ارغوانی ملایم تغییر یابد (رسیدن به نقطه پایانی تیتراژ). غلظت CO_2 محلول از حجم و مولاریته محلول هیدروکسید سدیم محاسبه شد.

نتایج و بحث

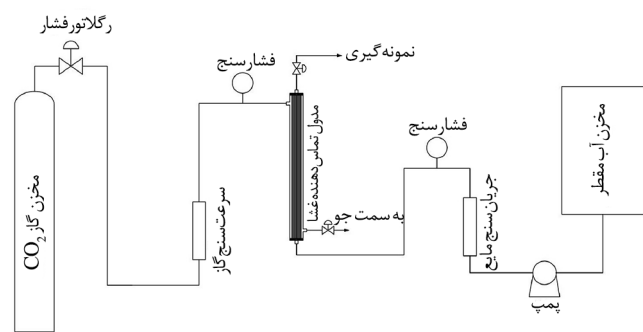
دو غشای الیاف توخالی در شرایط یکسان ساخته شدند، در حالی که ابعاد تارساز استفاده شده در ساخت غشاها با هم متفاوت بودند. غشاهای ساخته شده با آزمون‌های مختلف ارزیابی شدند که نتایج در **جدول ۳** آمده است. همان‌طور که نتایج این جدول نشان می‌دهد، غشای M_2 نسبت به غشای M_1 ساختار متخلخل‌تری دارد که افزایش اندازه متوسط حفره‌ها و مقدار عبوردهی گاز مؤید این مطلب است. در مقایسه با غشای M_1 ، اندازه متوسط حفره‌ها و مقدار عبوردهی گاز غشای M_2 به ترتیب ۲۵۰٪ و ۳۰۰٪ رشد داشته است. از آنجا که تخلخل غشا اثر مثبت بر کارایی آن در تماس دهنده دارد، پیش‌بینی می‌شود، غشای M_2 کارایی بیشتری نشان دهد. همچنین، فشار ورود مایع آب (LEPW) در غشای M_2 نسبت به غشای M_1 افزایش ۴۷٪ نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، این افزایش با افزایش تخلخل غشای M_2 نسبت به غشای M_1 در تضاد است. در توجیه این پدیده باید دقت داشت، LEPW به بزرگ‌ترین حفره موجود روی سطح غشا بستگی دارد، به عبارت دیگر در آزمون LEPW، ابتدا حفره‌های بزرگ و سپس حفره‌های کوچک‌تر مرطوب می‌شوند. بنابراین، بیشتر بودن فشار ورود مایع برای غشای M_2 بیانگر این مطلب است که حفره‌های بزرگ غشای M_2 ، اندازه کوچک‌تری نسبت به حفره‌های بزرگ غشای M_1 دارند. گرچه تخلخل غشای M_2 نسبت به غشای M_1 بیشتر است. به بیان دیگر، غشای M_1 توزیع اندازه حفره‌های گسترده‌تری نسبت به غشا M_2 دارد.

قطر داخلی و خارجی الیاف ساخته شده در جدول ۳ آمده است که بیانگر کاهش ۲۰٪ ضخامت غشای M_2 در مقایسه با غشای M_1 است و می‌تواند باعث بهبود کارایی غشا در تماس دهنده شود. همچنین، ابعاد غشاهای ساخته شده کوچک‌تر از ابعاد تارساز است که می‌توان این تفاوت در ابعاد را به انقباض غشای نیم‌ساخته (nascent fiber) حین فرایند تغییر فاز و خروج حلال از ساختار غشا نسبت داد. همچنین،

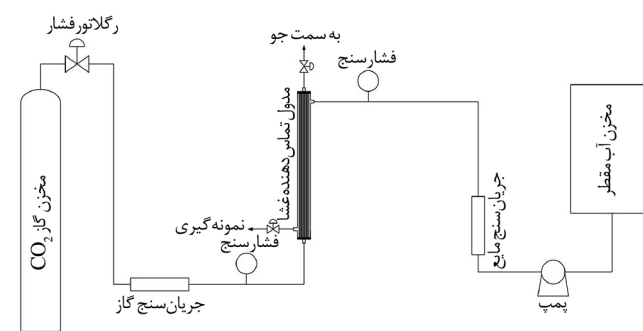
درون نیتروژن مایع شکسته شده و سطح آن‌ها با پلاتین پوشش داده شد. سپس، از سطح مقطع نمونه‌ها با بزرگ‌نمایی ۱۰۰ به وسیله میکروسکوپ الکترونی پوشی عکس‌برداری شد.

آزمون جذب CO_2

کارایی غشاهای ساخته شده در تماس دهنده غشایی با آزمون جذب CO_2 به وسیله آب مقطر اندازه‌گیری شد [۲۴]. نمای سامانه استفاده شده در **شکل ۳** نشان داده شده است. آب مقطر با پمپ به تماس دهنده فرستاده می‌شود، در حالی که سرعت آن با شیر تعبیه شده در خروجی مدول غشا کنترل می‌شود. گاز CO_2 خالص با سرعت ۱ L/min از سیلندر به تماس دهنده فرستاده شده و سرعت آن با شیر در خروجی تماس دهنده کنترل می‌شود. جریان سنج در ورودی تماس دهنده مقدار سرعت گاز را نشان می‌دهد. در این سامانه، فشار گاز ۱ bar بود، در حالی که فشار مایع در ۱/۵ bar تنظیم شد. کارایی غشا در دو حالت گاز در سمت پوسته و مایع در سمت پوسته بررسی شد. مقدار CO_2 جذب شده در خروجی مایع با روش تیتراژ به کمک محلول سدیم



(الف)



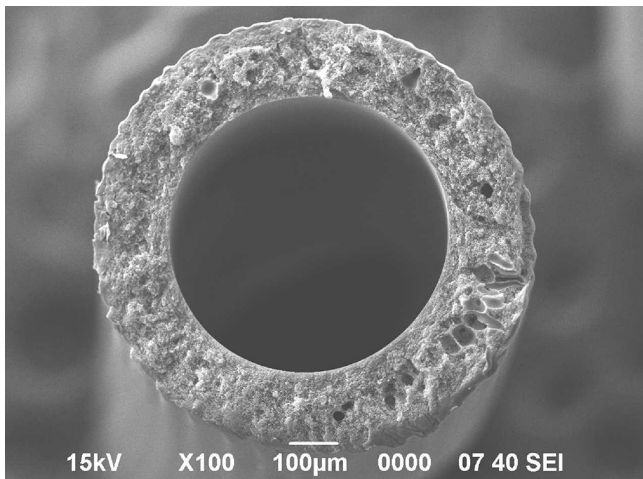
(ب)

شکل ۳- نمایی از سامانه آزمون تماس دهنده غشایی: (الف) آب مقطر داخل الیاف و گاز CO_2 خالص در پوسته و (ب) گاز CO_2 خالص داخل الیاف و آب مقطر در پوسته.

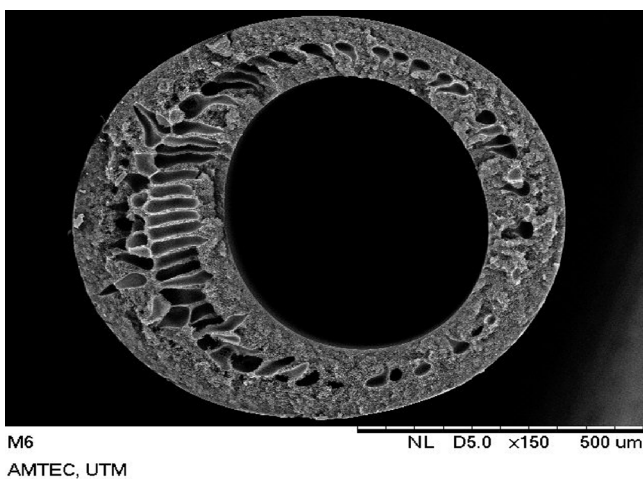
جدول ۳- نتایج آزمون‌های ارزیابی روی غشاهای ساخته شده.

پیش‌گشا	تخلخل غشا	فشار ورود مایع، LEPw (bar)	تراوایی گاز هلیم در فشار $10^6 \text{cm}^3(\text{stp})/\text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{cmHg}$	تخلخل سطحی مؤثر (m^{-1})	شعاع متوسط حفره‌ها، $r_{p,m}$ (nm)	قطر داخلی - قطر خارجی (mm)	غشا
۱/۸۴	۰/۷۹	۸/۵	۲۲۹۸	۱۳	۱۴۰	۰/۸۷-۰/۵۴	M ₁
۱/۷۷	۰/۸۱	۱۲/۵	۹۲۴۵	۱۲	۴۹۰/۱	۰/۸۵-۰/۵۱	M ₂

شده باعث تبدیل محلول پلیمری به دو فاز می‌شود، فاز غنی از پلیمر که ساختار جامد غشا را تشکیل می‌دهد و فاز تهی از پلیمر که حفره‌های غشا را تشکیل می‌دهد [۳۰، ۳۱]. نفوذ سریع منعقدکننده باعث افزایش غلظت آن در غشای نیم‌ساخته و تسریع فرایند تغییر فاز



(الف)



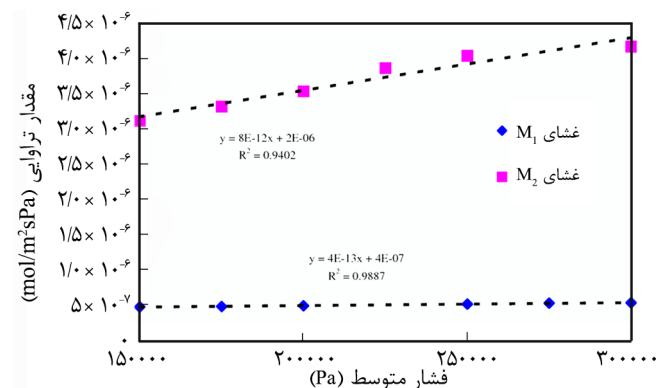
(ب)

شکل ۵- عکس SEM سطح مقطع غشاهای ساخته شده: (الف) M₁ و (ب) M₂.

پدیده تورم حین خروج از تارساز بر ابعاد غشا اثر می‌گذارد. نمودار مقدار تراوایی گاز هلیم برحسب فشار متوسط در شکل ۴ برای هر دو غشا نشان داده شده است. خط نقطه‌چین، بهترین خط راست منطبق بر داده‌های تجربی (نقاط) است. شکل ۴ افزایش قابل ملاحظه مقدار عبوردهی گاز را در اثر تغییر ابعاد تارساز نشان می‌دهد که می‌توان آن را به افزایش اندازه حفره‌های غشا و کاهش ضخامت آن نسبت داد. گرچه در آزمون گاز و به دلیل تفاوت زیاد در اندازه حفره‌های غشا در لایه پوستی و زیرلایه، می‌توان مقاومت زیرلایه را در عبوردهی گاز هلیم ناچیز فرض کرد. بنابراین، می‌توان از اثر ضخامت غشا در افزایش مقدار عبوردهی صرف‌نظر کرد.

ساختار غشاهای ساخته شده در عکس‌های SEM نشان داده شده است (شکل ۵) که هر دو غشا، ساختار اسفنجی شکل با تعدادی حفره‌های اشکی شکل دارند. ساختار غشا به سرعت تغییر فاز محلول پلیمری بستگی دارد، به طوری که در اثر تغییر فاز سریع ساختاری با حفره‌های انگشتی شکل و تغییر فاز کند، ساختار اسفنجی شکل ایجاد می‌شود [۲۵-۲۸]. Olanrewaju بیان کرد، تخلخل کلی غشا به پایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری وابسته است، در حالی که اندازه حفره‌های غشا را سینتیک فرایند وارونگی فاز تعیین می‌کند [۲۹].

در فرایند تغییر فاز، نفوذ منعقدکننده به داخل غشای تازه تشکیل



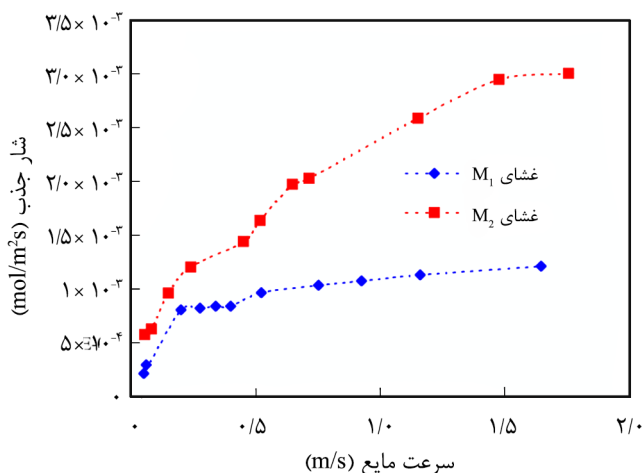
شکل ۴- تراوایی گاز هلیم برحسب فشار متوسط برای غشاهای ساخته شده

جدول ۴- نتایج آزمون تعیین نقطه ابری و گرانروی محلول پلیمری.

گرانروی محلول پلیمری (cP)	مقدار پلیمر در نقطه ابری (%wt)	گرم منعقدکننده به ازای ۱۰۰ گرم محلول پلیمری
۱۵۳۹/۶	۱۴/۹۶۴	۰/۲۴

خطی فاز مایع سهم مقاومت آن از مقاومت کل انتقال جرم کوچکتر می شود انتقال جرم افزایش می یابد. در سرعت های خطی بیش از مقداری مشخص (که تابع نوع غشاست) انتقال جرم با افزایش سرعت خطی فاز مایع تغییر نمی کند، زیرا در این حالت انتقال جرم تابع مقاومت غشاست که مستقل از سرعت خطی فاز مایع است. همچنین، در سرعت های کم فاز مایع تفاوت چندانی در سرعت انتقال جرم غشاهای مختلف دیده نمی شود که به دلیل سهم زیاد مقاومت فاز مایع در مقاومت کل انتقال جرم است. به عبارت دیگر، تفاوت چندانی بین غشاهای مختلف وجود ندارد.

در هر دو حالت بررسی، غشای M_2 نسبت به غشای M_1 سرعت جذب CO_2 بیشتری دارد. سرعت جذب گاز در تماس دهنده غشایی تابع خواص مختلفی از غشاست که می توان به اندازه حفره ها، تخلخل، آب گریزی و ضخامت غشا اشاره کرد [۳۳]. هرچه اندازه حفره ها و تخلخل سطحی آن بیشتر باشد، گاز مسیر عبور بیشتری برای نفوذ از میان غشا دارد و کارایی تماس دهنده بیشتر می شود. از طرفی، تخلخل غشا بیانگر درصد فضای خالی در ساختار آن است که اثر مثبت روی انتقال جرم دارد. همچنین، افزایش اندازه حفره های غشا باعث تسهیل ورود مایع به حفره ها و کاهش شدید انتقال جرم



شکل ۶- سرعت جذب CO_2 بر حسب سرعت مایع در حالت آب مقطر داخل الیاف و گاز CO_2 در پوسته تماس دهنده.

می شود و حفره های بیشتری را در ساختار غشا ایجاد می کند. سرعت تغییر فاز محلول پلیمری به دو خاصیت مهم آن وابسته است:

- تعادل ترمودینامیکی محلول پلیمری و
- گرانروی محلول پلیمری که هر چه تعادل ترمودینامیکی و گرانروی محلول پلیمری کمتر باشد، سرعت تغییر فاز بیشتر می شود که البته گرانروی محلول پلیمری روی سرعت نفوذ منعقدکننده به ساختار غشا اثر می گذارد. بنابراین گرانروی کمتر محلول پلیمری باعث ایجاد ساختار حفره ای با حفره های انگشتی می شود.

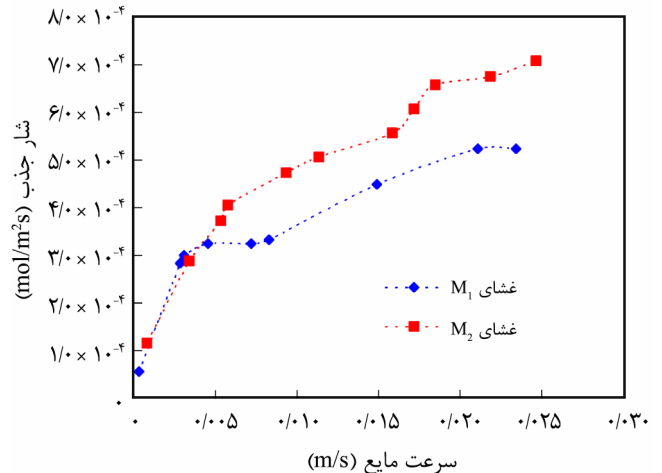
داده های مربوط به گرانروی و آزمون نقطه ابری محلول پلیمری در جدول ۴ آمده است. افزودن آب به محلول پلیمری باعث ناپایداری آن شده تغییر فاز محلول پلیمری را تسریع می کند. به طور کلی، افزودنی ها باعث تغییر در پایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری و نیز گرانروی آن می شوند. این دو پارامتر بر ساختار و خواص غشای تشکیل شده اثر گذارند. در جدول ۴ مشاهده می شود، محلول پلیمری تعادل ترمودینامیکی کم و گرانروی زیادی دارد که باعث ایجاد ساختار اسفنجی شکل شود. گفتنی است، مقدار منعقدکننده لازم برای رسیدن به نقطه ابری برای محلول ۱۵٪ وزنی پلی اتر ایمید بدون آب (به عنوان ضدحلال) برابر ۴/۴۹ g به ازای هر ۱۰۰ g محلول است. Albrecht و همکاران [۳۲] گزارش کردند، ناپایداری ترمودینامیکی و گرانروی زیاد محلول پلیمری باعث ایجاد چنین ساختاری می شود. همچنین می توان گفت، در غشای M_2 به دلیل کوچک تر بودن قطر خارجی تارساز، ضخامت محلول پلیمری خروجی از تارساز کمتر شده و در نتیجه طول نفوذ منعقدکننده کمتر می شود. این موضوع باعث ایجاد حفره های بیشتر در ساختار غشا می شود. به عبارت دیگر، مقدار منعقدکننده در محلول پلیمری افزایش می یابد و حفره های بیشتری در ساختار غشا ایجاد می شود. عکس های SEM غشاهای ساخته شده تأیید می کند که هر دو غشا ساختاری اسفنجی دارند و غشای M_2 نسبت به غشای M_1 حفره های بیشتری در ساختار خود دارد که می تواند باعث بهبود کارایی غشا در تماس دهنده غشایی شود. نتایج آزمون جذب CO_2 در تماس دهنده غشایی در شکل های ۶ و ۷ برای دو حالت آب داخل الیاف و گاز CO_2 در پوسته تماس دهنده و برعکس نشان داده شده است. در هر دو شکل مقدار جذب با افزایش سرعت خطی مایع افزایش می یابد. در تماس دهنده سه مقاومت بر سر راه انتقال جرم از فاز گاز به فاز مایع وجود دارد:

- مقاومت لایه مرزی فاز گاز که با توجه به خالص بودن گاز و سرعت زیاد آن (۱ L/min) صرف نظر کردنی است.
- مقاومت غشا که تابع ساختار و خواص آن است.
- مقاومت فاز مایع که تابع سرعت آن است. بنابراین، با افزایش سرعت

با تک‌حفره‌هایی در میانه ضخامت غشاست. این ساختار ناشی از زیادبودن گرانیروی محلول پلیمری است. گرچه با کاهش ابعاد تارساز، تعداد تک‌حفره‌ها در ساختار غشا افزایش می‌یابد که می‌توان آن را به کاهش طول نفوذ منعقدکننده مرتبط دانست. تخلخل غشای M_2 بیشتر است، زیرا به دلیل کمتربودن ضخامت غشای نیمه‌ساخته، منعقدکننده بیشتری به ساختار غشا نفوذ کرده حفره‌ها بیشتری ایجاد می‌کند. گرچه اندازه متوسط حفره‌های غشا با کاهش ابعاد تارساز افزایش یافته، ولی مقاومت نسبت به ترشوندگی غشا نیز افزایش می‌یابد که ناشی از کاهش اندازه بزرگ‌ترین حفره‌های غشاست. کاهش ابعاد تارساز باعث افزایش سرعت جذب CO_2 در تماس‌دهنده می‌شود که به دلیل افزایش اندازه متوسط حفره‌ها و تخلخل، کاهش ضخامت غشا، افزایش LEPw و کاهش پیچش حفره‌های غشای M_2 است.

علائم اختصاری

Ap	سطح حفره‌ها (m^2)
Ar	سطح کل غشا (m^2)
Db	ضریب نفوذ توده (m^2/s)
De	ضریب نفوذ مؤثر (m^2/s)
Dk	ضریب نفوذ نادن (m^2/s)
E	ضریب چروک‌خوردگی
F	نسبت وزن غشای خشک به غشای تر
l	ضخامت غشا (m)
LP	طول مؤثر حفره (m)
M	جرم مولکولی گاز (kg/mol)
\bar{p}	فشار متوسط (Pa)
pd	فشار پایین‌دست غشا (Pa)
pu	فشار بالادست غشا (Pa)
\bar{P}	مقدار کل عبور گاز (mol/m^2Pas)
PK	مقدار عبور گاز با الگوی جریان نادن ($mol/m^2Pa.s$)
P_p	مقدار عبور گاز با الگوی جریان پویزلی ($mol/m^2Pa.s$)
r	شعاع حفره (m)
$r_{p,m}$	شعاع متوسط حفره‌ها (m)
R	ثابت جهانی گاز ($8.314 J/molK$)
S_t	ضریب چروک‌خوردگی طولی غشا



شکل ۷- تغییرات سرعت جذب CO_2 برحسب سرعت مایع در حالت گاز CO_2 داخل الیاف و آب مقطر در پوسته تماس‌دهنده.

می‌شود، گرچه ترشوندگی جزئی [۳۴] حفره‌های غشا به دلیل میعان بخار آب در حفره‌های غشا همیشه اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، طول مؤثر نفوذ گاز از یک سمت غشا به سمت دیگر تابع ضخامت و پیچش حفره‌های آن است. هرچه ساختار حفره‌های انگشتی‌شکل در غشا بیشتر باشد، مقدار پیچش حفره‌ها کمتر شده و ضریب انتقال جرم افزایش می‌یابد.

با مقایسه خواص غشاها مشخص می‌شود، در غشای M_2 ، اندازه متوسط حفره‌ها و تخلخل نسبت به غشای M_1 بیشتر است. همچنین، نتایج آزمون LEPw نشان‌دهنده مقاومت بیشتر غشای M_2 نسبت به ترشوندگی است که می‌توان این پدیده را به توزیع کم اندازه حفره‌های این غشا ارتباط داد. از طرفی، ضخامت کمتر غشا و پیچش کمتر حفره‌های آن باعث کاهش طول نفوذ جزء جذب‌شونده در غشای M_2 شده و افزایش سرعت انتقال جرم را به همراه دارد.

نتیجه‌گیری

برای بررسی اثر ابعاد تارساز بر ساختار و کارایی غشا، دو غشای الیاف توخالی پلی‌اتر ایمید ساخته شد، در حالی که سایر شرایط ساخت یکسان بود. از غشاهای ساخته شده آزمون‌های ارزیابی مختلف به‌عمل آمد و کارایی آن‌ها در فرایند جذب CO_2 در تماس‌دهنده غشایی بررسی شد. نتایج نشان داد، کاهش ابعاد تارساز باعث افزایش اندازه متوسط حفره‌های غشا و مقدار عبوردهی گاز می‌شود. ساختار غشاهای ساخته شده تقریباً یکسان و به صورت ساختار اسفنجی‌شکل

τ	پیچش غشا	T	دمای مطلق (K)
ρ_p	چگالی پلیمر (g/cm^3)	$\frac{\xi}{L_p}$	تخلخل سطحی مؤثر
ρ_m	چگالی غشا (g/cm^3)	μ	گرانروی گاز (Pa.s)
ρ_{water}	چگالی آب (g/cm^3)	ζ	تخلخل سطحی
		ε	تخلخل غشا

مراجع

- Riener P., Green Gas Mitigation Technologies, an Overview of the CO₂ Capture, Storage and Future Activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme, *Energy Convers. Manage*, **37**, 665-670, 1996.
- Yan S., Fang M.X., Zhang W.F., Wang S.Y., Xu Z.K., Luo Z.Y., and Cen K.F., Experimental Study on the Separation of CO₂ from Flue Gas Using Hollow Fiber Membrane Contactors Without Wetting, *Fuel Process. Technol.*, **88**, 501-511, 2007.
- Zhang W., Hao Z., Chen G., Li J., Li Z., Wang Z., and Ren Z., Effect of Porosity on Mass Transfer of Gas Absorption in a Hollow Fiber Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **470**, 399-410, 2014.
- Chung T.S., Qin J.J., and Gu J., Effect of Shear Rate Within the Spinneret on Morphology, Separation Performance and Mechanical Properties of Ultrafiltration Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1077-1091, 2000.
- Chung T.S., Lin W.H., and Vora R.H., The Effect of Shear Rate on Gas Separation Performance of 6FDA-durene Polyimide Hollow Fibers, *J. Membr. Sci.*, **167**, 55-66, 2000.
- Qin J.J. and Chung T.S., Effect of Dope Flow Rate on the Morphology, Separation Performance, Thermal and Mechanical Properties, *J. Membr. Sci.*, **157**, 35-51, 1999.
- Qin J.J., Gu J., and Chung T.S., Effect of Wet and Wet-Jet Spinning on the Shear-Induced Orientation During the Formation of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **182**, 57-75, 2001.
- Aptel P., Abidine N., Ivaldi F., and Lafaille J.P., Polysulfone Hollow Fibres-Effect of Spinning Conditions on Ultrafiltration Properties, *J. Membr. Sci.*, **22**, 199-215, 1985.
- East G.C., McIntyre J.E., Rogers V., and Senn S.C., Production of Porous Hollow Polysulphone Fibres for Gas Separation, 4th BOC Priestly Conference, Royal Society of Chemistry, London, 1986.
- Porter M.C., *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes, NJ, USA, 1990.
- Wang K.Y., Matsuura T., Chung T.S., and Guo W.F., The Effects of Flow Angle and Shear Rate Within the Spinneret on the Separation Performance of Poly(ethersulfone) (PES) Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **240**, 67-79, 2004.
- Peng N. and Chung T.S., The Effects of Spinneret Dimension and Hollow Fiber Dimension on Gas Separation Performance of Ultra-thin Defect-Free Torlon® Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **310**, 455-465, 2008.
- Widjojo N., Chung T.S., Arifin D.Y., Weber M., and Warzelhan V., Elimination of Die Swell and Instability in Hollow Fiber Spinning Process of Hyperbranched Polyethersulfone (HPES) via Novel Spinneret Designs and Precise Spinning Conditions, *Chem. Eng. J.*, **163**, 143-153, 2010.
- Qin J.J., Wang R., and Chung T.S., Investigation of Shear Stress Effect Within a Spinneret on Flux, Separation and Thermomechanical Properties of Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **175**, 197-213, 2000.
- Bakeri Gh., Ismail A.F., Rezaei DashtArzhandi M., and Matsuura T., Porous PES and PEI Hollow Fiber Membranes in Gas-Liquid Contacting Process - A Comparative Study, *J. Membr. Sci.*, **475**, 57-64, 2015.
- Ahmadi H., Hashemifard S.A., and Ismail A.F., A Research on CO₂ Removal via Hollow Fiber Membrane Contactor: The Effect of Heat Treatment, *Chem. Eng. Res. Des.*, **120**, 218-230, 2017.
- Khayet M., Feng C.Y., Khulbe K.C., and Matsuura T., Study on the Effect of a Nonsolvent Additive on the Morphology and Performance of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes, *Desalination*, **148**, 321-327, 2002.

18. *Advanced Membrane Technology and Applications*, Li N.N., Fane A.G., Ho W.S.W., Matsuura T. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, NY, 2008.
19. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Burggraaf A.J. and Cot L. (Eds.), Elsevier Science B.V, Amsterdam, Netherlands, 1996.
20. Bakeri G., Ismail A.F., Rahimnejad M., Matsuura T., and Rana D., The Effect of Bore Fluid Type on the Structure and Performance of Polyetherimide Hollow Fiber Membrane in Gas-Liquid Contacting Processes, *Sep. Purif. Technol.*, **98**, 262-269, 2012.
21. Li K., *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley and Sons, Chichester, England, 2007.
22. Yuliwati E., Ismail A.F., Matsuura T., Kassim M.A., and Abdullah M.S., Effect of Modified PVDF Hollow Fiber Submerged Ultrafiltration Membrane for Refinery Oily Wastewater, *Desalination*, **283**, 214-220, 2011.
23. Srisurichan S., Jiratananon R., and Fane A.G., Mass Transfer Mechanisms and Transport Resistances in Direct Contact Membrane Distillation Process, *J. Membr. Sci.*, **277**, 186-194, 2006.
24. Naim R. and Ismail A.F., Effect of Fiber Packing Density on Physical CO₂ Absorption Performance in Gas-Liquid Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **115**, 152-157, 2013.
25. Sadrzadeh M. and Bhattacharjee S., Rational Design of Phase Inversion Membranes by Tailoring Thermodynamics and Kinetics of Casting Solution Using Polymer Additives, *J. Membr. Sci.*, **441**, 31-44, 2013.
26. Lee K.W., Seo B.K., Nam S.T., and Han M.J., Trade-off Between Thermodynamic Enhancement and Kinetic Hindrance During Phase Inversion in the Preparation of Polysulfone Membranes, *Desalination*, **159**, 289-296, 2003.
27. Shi L., Wang R., Cao Y., Liang D.T., and Tay J.H., Effect of Additives on the Fabrication of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) Asymmetric Microporous Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **315**, 195-204, 2008.
28. Fontananova E., Jansen J.C., Cristiano A., Curcio E., and Drioli E., Effect of Additives in the Casting Solution on the Formation of PVDF Membranes, *Desalination*, **192**, 190-197, 2006.
29. Olanrewaju K.O., *The Rheology and Phase Separation Kinetics of Mixed-Matrix Membrane Dopes*, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, May 2011.
30. Cui Z., Tavajohi Hassankiadeh N., Lee S.Y., Lee J.M., Woo K.T., Sanguineti A., Arcella V., Lee Y.M., and Drioli E., Poly(vinylidene fluoride) Membrane Preparation with an Environmental Diluent via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **444**, 223-236, 2013.
31. Rezaei-DashtArzhandi M., Ismail A.F., Bakeri G., Hashemifard S.A., and Matsuura T., Effect of Hydrophobic Montmorillonite (MMT) on PVDF and PEI Hollow Fiber Membranes in Gas-Liquid Contacting Process: a Comparative Study, *RSC Adv.*, **5**, 103811-103821, 2015.
32. Albrecht W., Weigel T., Schossig-Tiedemann M., Kneifel K., Peinemann K.V., and Paul D., Formation of Hollow Fiber Membranes from Poly(ether imide) at Wet Phase Inversion Using Binary Mixtures of Solvents for the Preparation of the Dope, *J. Membr. Sci.*, **192**, 217-230, 2001.
33. Bakeri G., Matsuura T., Ismail A.F., and Rana D., A Novel Surface Modified Polyetherimide Hollow Fiber Membrane for Gas-Liquid Contacting Processes, *Sep. Purif. Technol.* **89**, 160-170, 2012.
34. Mavroudi M., Kaldis S.P., and Sakellaropoulos G.P., A Study of Mass Transfer Resistance in Membrane Gas-Liquid Contacting Processes, *J. Membr. Sci.*, **272**, 103-115, 2006.