جداسازی گازهای زنون و کریپتون توسط غشای آمیخته پایه‌دار پلی دی متیل سیلوکسان حاوی نانو ذرات زئولیت ZSM-5

امیری لولاکی، هادی (۱)- چرخی، امیر* (۲) – موسویان، سید محمد علی (۱)-احمدی، سید جواد (۲)

۱-دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

۲- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت

چکیده:

غشای آمیخته پلی دی متیل سیلوکسان با فاز پراکنده نانو زئولیت ZSM-5 بر روی پایه متخلخل پلی اتر سولفون سنتز و عملکرد آن در جداسازی گازهای زنون و کریپتون با غشای پلیمری پلی دی متیل سیلوکسان مقایسه شد. برای این منظور نانو زئولیت ZSM-5 به روش هیدروترمال محلول شفاف سنتز گردید. نتایج نشان داد که با افزودن ZSM-5 به ماتریس پلیمری عملکرد غشای ماتریس آمیخته حاصل بهبود یافته است. افزایش ۲۰٪ نانو زئولیت ZSM-5 سبب افزایش تراوایی گاز زنون و گزینش پذیری غشای پلیمری PDMS به ترتیب به میزان ۱۹۳٪ و ۱۰۷٪ شده است. در این حالت تراوایی گاز زنون در غشای ماتریس آمیخته ۵۴۶/۸ برر و گزینش پذیری آن ۳/۰۷ محاسبه شده است.

کلمات کلیدی: غشای ماتریس آمیخته، نانو زئولیت ZSM-5، زنون، کریپتون، پلی دی متیل سیلوکسان.

۱- مقدمه :

در بین گازهای رادیواکتیو تولید شده در اثر شکافت اورانیم، گاز زنون بیشترین استفاده را در پزشکی هسته‌ای دارد. زنون به شکل گاز برای بررسی تهویه ریه و به شکل محلول در سالین با تزریق وریدی برای بررسی پرفیوژن ریه استفاده می‌شود. همچنین با تزریق شریانی ^{133}Xe محلول در سالین، جریان خون مصرفی یک اندام اندازه‌گیری می‌شود. گاز زنون در ساخت لوله های لومینانس، لامپ‌های فلاش عکاسی، لامپ‌های نگاتیو، لیزرها، دتکتورهای هسته ای، فلوریمتری، قوس الکتریکی، بیهوشی و بی‌حسی نیز استفاده می‌شود [۱].

امروزه در جداسازی بسیاری از گازها مانند بازیابی هیدروژن در پالایشگاه‌ها و مجتمع‌های پتروشیمی و جداسازی دی-اکسید کربن از متان، تکنولوژی غشایی به صورت صنعتی بکار گرفته می‌شود [۲]. کاربرد تکنولوژی غشا در جداسازی نسبت به فرآیندهای معمول و سنتی دارای برتری‌های فراوانی می‌باشد که از آن جمله می‌توان به مصرف انرژی پایین، حجم کمتر تجهیزات، سرعت بالای انتقال جرم، افت فشار کم و عدم نیاز به مواد شیمیایی ثانویه اشاره نمود [۳]. غشاهای

پلیمری مرسوم در جداسازی گازی از انواع غشاهای متراکم هستند که به دو دسته‌ی پلیمرهای شیشه‌ای و لاستیکی طبقه‌بندی می‌شوند. غشاهای آمیخته را می‌توان مخلوطی از غشاهای پلیمری و مواد معدنی دانست. غشاهای آمیخته نسبت به غشاهای پلیمری و معدنی دارای امتیازاتی است که از جمله این مزایا می توان به مواردی چون پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، استحکام مکانیکی مناسب، راندمان و انتخاب‌پذیری بسیار بالاتر اشاره نمود. تاثیر فاز پراکنده معدنی بر خواص غشای آمیخته به ساختار شیمیایی، شیمی سطح و نوع ذرات انتخاب شده بستگی دارد [۳]. در این تحقیق فاز معدنی پراکنده نانو زئولیت انتخاب گردیده است. زئولیت ها، خانواده بزرگی از کانی‌های آلومینا سیلیکاته آب‌دار بوده که به‌عنوان جاذب، مبادله کننده یونی، کاتالسیت و غربالگر مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. امروزه علاوه بر سنتز تعداد زیادی از گونه‌های طبیعی، تعداد زیادی زئولیت مصنوعی بدون داشتن مشابه طبیعی نیز سنتز شده‌اند که بالغ بر ۱۵۰ نوع می‌باشند [۵]. زئولیت‌ها در صنعت به‌عنوان جاذب، تبادلگر یونی و کاتالیزور به طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. در کار حاضر ابتدا نانو زئولیت ZSM-5 سنتز و در ساخت غشای آمیخته پلی دی متیل سیلوکسان بر پایه پلی اتر سولفون استفاده شد.

۲- روش کار :

۲-۱- مواد لازم

هیدروکسید سدیم (مرک)، آلومینیوم ایزو پروپوکساید (AIP)، تیترا اتیل ارتوسیلیکات (سیگما آلدریچ)، تترا پروپیل آمونیوم هیدروکساید (مرک) و آب دیونیزه برای سنتز نانو زئولیت‌ها استفاده شد.

برای ساخت غشای آمیخته از پلی دی متیل سیلوکسان SYLGARD® 184 (ساخت شرکت Dow Corning) استفاده گردید که دارای کیتی دو جزئی شامل پیش پلیمر (جزء A) و عامل شبکه‌ای کننده با گروه هیدروسیلان (جزء B) می‌باشد. غشای اولترافیلتر پلی اتر سولفون (PES) تجاری از شرکت جنرال الکتریک خریداری گردید. حلال نرمال هگزان از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. برای انجام آزمایش‌های تراوایی گازها ماژول غشایی از جنس استیل ضد زنگ طراحی گردید و محاسبات مربوط به تراوایی و انتخاب‌پذیری برای گازهای خالص کریپتون و زنون با روش حجم ثابت انجام شد. برای اندازه‌گیری ضخامت نهایی غشای سنتز شده از ضخامت‌سنج دیجیتالی (INSIZE) استفاده گردید. برای سنتز غشا و ایجاد فیلم غشایی از فیلم‌کش طراحی شده برای این منظور استفاده گردید.

۲-۲- سنتز نانو زئولیت ZSM-5 به روش هیدروترمال

نانو زئولیت ZSM-5 طبق فرمول $5TPAOH : 25\ SiO_2 : 0.1\ Na_2O : 480\ H_2O : 0.125\ Al_2O_3$ و به روش هیدروترمال محلول شفاف سنتز شد. آماده‌سازی این محلول در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول آلومینیوم ایزو پروپوکساید و سدیم هیدروکساید و نیمی از تترا پروپیل آمونیوم هیدروکساید مورد نیاز را در آب مقطر مخلوط کرده و بخوبی همزده شد. در مرحله دوم محلول تترا اتیل اورتو سیلیکات و نیم باقیمانده از تترا پروپیل آمونیوم هیدروکساید به محلول شفاف به دست آمده از مرحله اول اضافه شد. محلول تهیه‌شده پس از ۷۲ ساعت پیرسازی درون اتوکلاو در دمای ۱۰۰°C به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت. سپس نانو ذرات سنتز شده توسط سانتریفیوژ با دور ۱۴۰۰۰rpm از محلول جدا گردید. این نانو ذرات در دمای محیط به مدت ۲۴ خشک شدند. جهت خارج کردن طاق‌ساز آلی از ساختار ZSM-5، کلسیناسیون این ذرات به مدت ۵ ساعت در کوره‌ای با دمای ۵۰۰°C انجام شد.

۲-۳- سنتز غشای آمیخته PDMS / ZSM-5 بر روی پایه PES

غشای پلیمری حاوی ۳۰ درصد وزنی پلیمر، با استفاده از ریخته‌گری محلول و روش تبخیر حلال سنتز شد. برای بررسی اثر میزان بارگذاری نانو زئولیت ZSM-5 در ماتریس پلیمری PDMS بر جداسازی گازهای زنون و کریپتون، غشاهای آمیخته حاوی درصدهای وزنی مختلف نانو ذره (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰) سنتز شدند. در مرحله اول نانو ذرات سنتز شده پس از گاز زدایی در آون خلا در دمای ۲۰۰°C، توسط همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در حلال نرمال هگزان پراکنده می‌گردد. سپس به مدت ۱۵ دقیقه به‌منظور شکسته شدن نانو ذرات به هم چسبیده در حمام فراصوت پراکنده گردیده و پس از یکنواخت شدن محلول، عامل شبکه‌ای کننده (B) با نسبت ۱ به ۱۰ به پیش پلیمر(A) به محلول حلال و زئولیت اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت یکنواخت می‌گردد. در مرحله آخر جزء (A) به محلول یکنواخت شده اضافه شده و دوباره توسط همزن مغناطیسی به‌طور کامل یکنواخت می‌گردد و درنهایت جهت حذف حباب‌های موجود، محلول نهایی به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار می‌گیرد. غشایPES خریداری شده به مدت یک شبانه‌روز جهت پرشدن حفرات، در آب مقطر قرار می‌گیرد و سپس محلول نهایی بر روی غشای PES توسط فیلم‌کش، کشیده می‌شود. غشای تهیه‌شده جهت کامل شدن فرایند به مدت یک شبانه‌روز در دمای محیط و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰°C در آون قرار داده می‌شود.

۲-٤- اندازه‌گیری تراوایی و انتخاب‌پذیری

در این تحقیق از یک سیستم حجم ثابت برای اندازه‌گیری تراوایی و انتخاب‌پذیری گازهای زنون و کریپتون استفاده شد. این سیستم شامل یک محفظه از جنس استیل ضد زنگ می‌باشد که با استفاده از دو فشارسنج، فشارهای بالا و پایین

غشا قابل اندازه‌گیری می‌باشد، محفظه زیرین به پمپ خلاء وصل شده و جهت افزایش نیروی محرکه فضای زیر غشا خلاء می‌گردد. در این تحقیق فشار بالادستی در ۲۵۰ کیلوپاسکال ثابت نگه داشته می‌شود و تغییرات فشار در فضای زیر غشا با زمان اندازه‌گیری شده و با استفاده از روابط ۱ تا ۲ تراوایی و انتخاب‌پذیری اندازه‌گیری می‌شوند.

$$P = \frac{-l.v}{A.T.R.t}\ln(1-\frac{p}{p_0}) \qquad (۱)$$

که در رابطه‌ی (۱)، A سطح موثر غشا (cm^2)، v حجم محفظه‌ی زیر غشا، l ضخامت غشا (cm)، p فشار گاز تراویده و p_0 فشار گاز خوراک (kPa) و P ضریب تراوایی غشا می‌باشد [۶].

با داشتن تراوایی گازهای زنون و کریپتون، انتخاب‌پذیری ایده‌آل از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

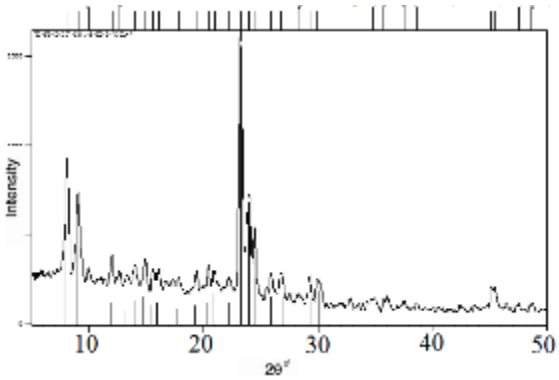
$$\alpha = \frac{P(xe)}{P(kr)} \qquad (۲)$$

۳- نتایج :

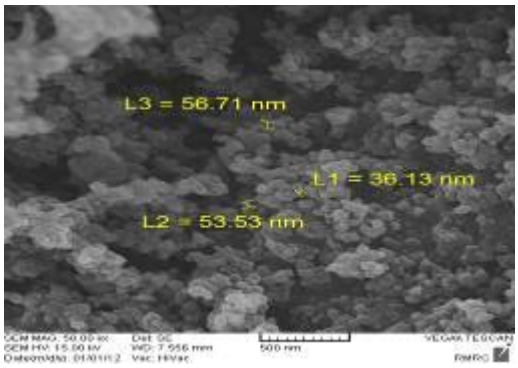
۳-۱- مشخصه‌یابی نانو زئولیت و غشای سنتز شده

به منظور تعیین ساختار زئولیت سنتز شده الگوی پراش اشعه ایکس نمونه تهیه و با طیف نمونه مرجع مقایسه گردید (شکل ۱). الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت سنتز شده با الگوی XRD زئولیت ZSM-5 مطابقت دارد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) تهیه شده از زئولیت سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان دهنده ابعاد نانومتری زئولیت مذکور می‌باشد.

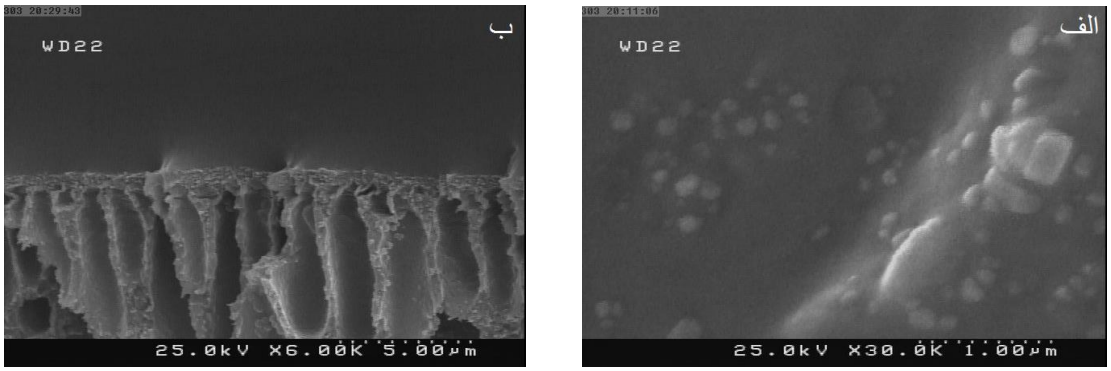


شکل (۱)الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سنتز شده



شکل (۲) تصویر SEM نانو زئولیت ZSM-5

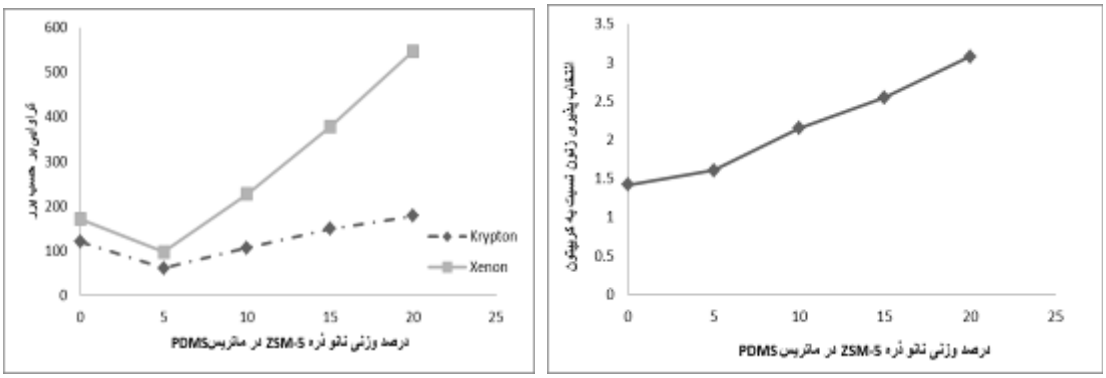
تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) تهیه شده از غشاهای سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در این شکل غشای متراکم PDMS بر روی پایه متخلخل PES و همچنین نانو زئولیت‌های موجود در ماتریس PDMS نشان داده شده است.



شکل (۳) تصاویر SEM از سطح غشای آمیخته (الف)، و سطح مقطع غشای پلیمری PDMS (ب)

۳-۲- بررسی تراوایی و انتخاب‌پذیری زنون و کریپتون

تراوایی و انتخاب‌پذیری غشاهای سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. استفاده از ZSM-5 در ابعاد نانومتری (که جاذب گاز زنون می باشد) سبب جذب بیشتر گاز زنون نسبت به کریپتون گشته و در نتیجه انتخاب‌پذیری افزایش یافته است. در این حالت گازها ابتدا در پلیمر حل می‌شود و سپس در منافذ زئولیت جذب شده و در آن نفوذ می‌کند و در نهایت از سمت دیگر به توده پلیمری دفع می‌شود. به علت حضور نانو ذرات در ماتریس پلیمری، تراوایی هر دو گاز در غشای آمیخته نسبت به غشای پلیمری افزایش یافته است و با افزایش درصد وزنی این نانو زئولیت‌ها در ماتریس پلیمری، هم تراوایی گازها و هم انتخاب‌پذیری افزایش یافته است. تراوایی غشای پلیمری PDMS به ترتیب برای گازهای زنون و کریپتون ۱۸۶٫۶ و ۱۲۶ برر و همچنین انتخاب‌پذیری زنون به کریپتون برای این غشا ۱٫۴۸ به‌دست آمد. برای غشای آمیخته در حالتی که درصد وزنی نانو زئولیت در ماتریس پلیمری به ۲۰ درصد می‌رسد، تراوایی هردو گاز و انتخاب پذیری زنون به کریپتون به بیشترین مقدار می‌رسد. تراوایی این غشا برای گازهای زنون و کریپتون به ترتیب ۵۴۶/۷۵ و ۱۷۷/۸۴ برر و انتخاب‌پذیری ۳/۰۷ به‌دست آمد.



شکل (۴) تراوایی گاز زنون و کریپتون و انتخاب‌پذیری زنون نسبت به کریپتون در غشاهای سنتز شده

٤- نتیجه‌گیری

در کار حاضر جهت جداسازی گاز زنون از کریپتون از غشاهای آمیخته پلی دی متیل سیلوکسان-نانو زئولیت بر روی پایه پلی اترسولفون استفاده شد. برای این منظور نانو ذرات ZSM-5 با موفقیت سنتز شد و در ماتریس پلیمری PDMS بر روی پایه PES به عنوان فاز پراکنده استفاده گردید. حضور نانو ذرات ZSM-5 در ماتریس پلیمری PDMS سبب بهبود عملکرد غشای پلیمری در جداسازی مخلوط گاز زنون-کریپتون شده است. با افزایش درصد وزنی نانو زئولیت‌ها در غشای آمیخته تراوایی هر دو گاز افزایش می یابد. همچنین افزودن نانوزئولیت ZSM-5 سبب افزایش انتخاب‌پذیری زنون به کریپتون می‌شود.

٥- مراجع :

[1] Tabasi. M, Ghannadi-Maragheh. M, Seperation of ^{133}Xe from ^{99}Mo, ^{131}I and uranium and removal of impurities using gas chromatography, journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 264, 3, 679, 2003.

[2] R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York 552, 2004.

[3] T.S. Chung, L. Ying Jiang, Y. Lia, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, Progress in Polymer Science, 32, 4, 483-507, 2007.

[۴] کاظمیان. ح ، "مقدمه ای بر زئولیت ها، کانی های سحرآمیز"، انتشارات سازمان انرژی اتمی ، تهران، ۱۳۰، (۱۳۸۳).

[5] S. Cundy and A. Cox, The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time Chemical Reviews, 103, 3, 663-702, 2003.

[۶] امیری. ه، بررسی عملکرد غشای ماتریس آمیخته نانو زئولیتی MFI در جداسازی گازهای زنون و کریپتون، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۲، ۱۳۹۴.