



بررسی اثرات غیرایده‌آلی فاز گاز، افت فشار، پلاریزاسیون غلظت و کالیبراسیون دستگاه‌ها بر نتایج تراوش پذیری حاصل از مدول‌های الیاف توخالی در مقیاس آزمایشگاهی به کمک مدل‌سازی

مهدی پورافشاری چنار^۱، محمد سلطانی^۲
T. Matsuura^۳, A. Tabe-Mohammadi^۳

۱- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

۳- دانشگاه اوتاوا، دانشکده مهندسی شیمی، کانادا

چکیده

در این تحقیق، آزمایشات جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان توسط غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی‌فنیلن‌اکسید و پلی‌ایمید از نوع کاردو انجام شد. بر مبنای داده‌های حاصل از این آزمایشات، محاسبات تراوش پذیری اجزاء با استفاده از روش حل دقیق، حل معادلات دیفرانسیل انتقال در مدل‌سازی مدول با در نظر گرفتن الگوهای جریانی عرضی انجام گرفت. همچنین جهت بررسی اثرات پلاریزاسیون غلظتی، غیرایده‌آلی فاز گاز، افت فشار داخل الیاف و اثرات کالیبراسیون دستگاه‌ها بر نتایج، محاسبات با در نظر گرفتن تک‌تک عوامل فوق تکرار شدند. از مقایسه نتایج مشاهده شد که در نظر گرفتن تک‌تک عوامل فوق باعث حصول تراوش پذیری‌های بالاتر، نسبت به حالتی که از این عوامل صرف‌نظر می‌شود، شده‌اند. همچنین مشاهده شد که علیرغم اینکه فشار در این سری آزمایشات چندان بالا نبوده، 100 psig ، ولی غیرایده‌آلی فاز گاز تأثیر قابل ملاحظه‌ای را بر نتایج محاسبات داشته است.

واژه‌های کلیدی: جداسازی گاز - مدل‌سازی - غیرایده‌آلی فاز گاز - افت فشار - پلاریزاسیون غلظتی

۱- مقدمه

با توجه به اهمیت جداسازی گازها و تراوش انتخابی آنها از میان غشاء در کاربردهای صنعتی، مدل‌سازی ریاضی این فرآیندها برای بسیاری از افراد جالب توجه بوده است. بیشتر مطالعات اولیه در زمینه مدل‌سازی مدول‌های غشایی با فرض ثابت بودن فشار در دو سمت غشاء انجام گرفته‌اند [۱-۹]، ولی این فرض معمولاً برای مدول‌های غشایی صفحه‌ای و لوله‌ای و در شرایطی که مقدار برش مرحله‌ای ناچیز باشد می‌تواند فرض معقولی باشد. در مدول‌های الیاف توخالی به دلیل جریان در داخل الیاف باریک، افت فشارهای قابل ملاحظه‌ای اتفاق می‌افتد. البته ممکن است تغییرات فشار به دلیل بالا بودن سرعت تراوش اجزاء مخلوط هم تشدید شود.

Thorman و همکارانش اثرات افت فشار را برای مخلوط دوجزئی با استفاده از لوله‌های لاستیکی از جنس سیلیکون مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه نشان داده شد که گرادپان فشار محاسبه شده با استفاده از معادله Hagen-Poiseuille برای گازهای با تراوش پذیری کم با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی دارند، ولی برای گازهای با تراوش پذیری نسبتاً بالا انحرافات قابل ملاحظه‌ای بین مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه شده مشاهده می‌شود [۱۰].

در مدول‌های الیاف توخالی که خوراک وارد پوسته می‌شود، گرادپان فشار درون الیاف می‌تواند تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد مدول داشته باشد. این امر به دلیل کاهش نیروی محرکه انتقال می‌باشد. اگر خوراک از داخل الیاف عبور کند ممکن



است اثرات گرادیان فشار بر عملکرد غشاء کاهش یابد، ولی اگر جریان بازمانده محصول مطلوب باشد ما مقداری از انرژی جریان را از دست خواهیم داد. این مورد برای برش‌های مرحله‌ای زیاد و حالتی که جریان تراوش یافته محصول مطلوب باشد به کار برده می‌شود.

بر همین اساس Antonson و همکارانش پیشنهاد کردند که بهتر است خوراک از داخل لیاف عبور داده شود. این افراد فرض کردند که در همه حالات تخمین افت فشار جریان‌ها به کمک معادله Hagen-Poiseuille انجام می‌گیرد. در این مطالعه همچنین مشاهده شد که افزایش نرخ جریان خوراک باعث افزایش تراوش ولی کاهش بازیابی جزء با تراوایی بالاتر خواهد شد. در این مطالعه اثرات پارامترهای طراحی، متغیرهای عملیاتی و خواص فیزیکی بر روی عملکرد مدول نیز مورد بررسی قرار گرفتند [۱۱].

Chern و همکاران برای حالتی که خوراک وارد پوسته شده و جریان نیز ناهمسو باشد تغییرات تراوش پذیری با فشار و رقابت پذیری اجزاء برای مکان‌های جذب لانگمویر را به وسیله مدل جذب مضاعف مورد بررسی قرار دادند. ایشان نشان دادند که در این حالت ابعاد لیاف تأثیر بسزایی بر سرعت جریان تراوش یافته و خلوص آن خواهد گذاشت. لیاف با قطر بیرونی کوچکتر منجر به تولید محصولات با خلوص بالاتر خواهند شد. همچنین نشان داده شده است که کاهش قطر داخلی غشاء باعث افت فشار بیشتر و کاهش نیرو محرکه انتقال و در نتیجه کاهش راندمان غشاء خواهد شد [۱۲]. تأثیرات افت فشار در مدول لیاف توخالی برای مخلوط‌های چند جزئی توسط Pan نیز مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۳].

اخیراً نیز Kaldis و همکارانش غشاءهای نامتقارن لیاف توخالی را با فرض جریان ناهمسو و مخلوط دو جزئی شبیه‌سازی کرده‌اند. در این مطالعه وابستگی ضرائب تراوش پذیری با غلظت و دما (که از رابطه‌ای شبیه رابطه آرنیوس پیروی می‌کند) و همچنین وابستگی ویسکوزیته با غلظت نیز در نظر گرفته شده است [۱۴]. Kaldis و همکارانش مدل ارائه شده برای مخلوط دو جزئی را برای مخلوط‌های چند جزئی نیز تعمیم داده‌اند [۱۵].

بیشتر مدل‌های بیان شده در فوق الگوهای جریانی ایده‌آل را در مدلسازی و شبیه‌سازی‌هایشان در نظر گرفته‌اند ولی در عمل به دلیل کانالیزه شدن جریان، پلاریزاسیون غلظتی و رفتار غیر ایده‌آل فاز گاز، رفتار جریان‌ها در دو سمت غشاء با این الگوهای جریانی ایده‌آل قابل بیان نیستند.

اثرات مقاومت لایه مرزی یا پلاریزاسیون غلظتی یکی از مواردی هست که مورد مطالعه افراد زیادی قرار گرفته است [۱۶-۲۴]. تشکیل گرادیان غلظت در لایه مرزی به دلیل نفوذ اجزاء با تراوش پذیری بالاتر و تجمع مولکول‌های دیگر اجزاء در نزدیکی سطح غشاء، باعث ایجاد مقاومت اضافی در سر راه انتقال و در نتیجه کاهش عملکرد غشاء خواهد شد. در حالت کلی، برای جداسازی گازها به کمک غشاء از این مقامت اضافی صرف‌نظر می‌شود. البته این فرض با توجه به بزرگ بودن مقادیر ضرائب نفوذ گازها در توده گاز نسبت به ضرائب نفوذ اجزاء در داخل غشاء و در سرعت‌های تراوش پایین معقول به نظر می‌رسد. اما اگر سرعت نفوذ اجزاء در غشاء قابل ملاحظه باشد (به دلیل پلاستیکی شدن غشاء در فشارهای بالا) این پدیده دارای اهمیت خواهد بود.

Fattah و همکاران نیز اثر غیر ایده‌آلی فاز گاز در فشارهای بالا را مورد بررسی قرار داده و به این نتیجه رسیدند که اگر به جای فشارهای جزئی، از فیوگاسیته اجزاء استفاده شود مقادیر برش مرحله‌ای و تراوش کمتری نسبت به حالتی که فاز گاز ایده‌آل فرض شود به دست می‌آید و این به دلیل کاهش ضرائب فیوگاسیته گازها در فشارهای بالای مخلوط و در نتیجه کاهش نیروی محرکه انتقال می‌باشد [۲۵]. بعدها Ettonney و Hughes اثر غیر ایده‌آلی سیستم سه جزئی متان، دی‌اکسیدکربن و نیتروژن را مورد بررسی قرار دادند و عملکرد سیستم را در دو حالت (با فرض رفتار گاز ایده‌آل و غیر ایده‌آل) با هم مقایسه کردند. این افراد نشان دادند که اثرات غیر ایده‌آلی دی‌اکسیدکربن در مخلوط باعث می‌شود که نتایج مدل برای حالتی که از فیوگاسیته در روابط استفاده شود و نتایج مربوط به حالتی که رفتار گاز ایده‌آل فرض شود، اختلافات قابل ملاحظه‌ای داشته باشند و این اختلافات با افزایش فشار و افزایش مقدار دی‌اکسیدکربن بیشتر نیز می‌شود [۲۶].



Wang و همکاران نیز اخیراً به مدلسازی الیاف توخالی برای جداسازی مخلوط‌های دو جزئی پرداختند و در این مطالعه ایشان اثرات غیرایده‌آلی فاز گاز، پلاریزاسیون غلظت و خاصیت رقابتی و پلاستیکی شدن غشاء برای سیستم متان - دی‌اکسیدکربن را بررسی کردند و به نتایج مشابه دیگر محققان رسیدند [۲۷].

با توجه به مطالعات فوق در زمینه مدلسازی مدول‌ها و با توجه به اثرات عوامل فوق بر عملکرد مدول‌های غشایی، در این مطالعه سعی شده است تا از مدلسازی در جهت عکس و برای محاسبه خواص غشاء با استفاده از مدول‌های آزمایشگاهی استفاده شود. در این راستا اثرات در نظر گرفتن عواملی مانند افت فشار داخل الیاف، غیرایده‌آلی فاز گاز و پلاریزاسیون غلظتی بر نتایج محاسبات تراوش‌پذیری غشاها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- مباحث تئوری

غشاها در حالت کلی گازها را بر مبنای اختلاف در تراوش‌پذیری‌هایشان از هم جدا می‌کنند. بدین ترتیب که یکی از اجزاء مخلوط را راحت‌تر از سایر اجزاء از خود عبور می‌دهند. با توجه به این که غشاهای جداسازی گاز عمدتاً پلیمری و غیر متخلخل هستند، مدل انحلال-نفوذ برای تراوش‌پذیری اجزاء از داخل این غشاها بکار می‌رود. در مدل انحلال-نفوذ، یک ملکول گاز ابتدا جذب سطح غشاء در سمت خوراک می‌شود، سپس در داخل غشاء نفوذ می‌کند و در سمت دیگر غشاء از سطح دفع می‌شود. بنابراین مدل انحلال-نفوذ ترکیبی از ترمودینامیک (جذب و دفع) و کینتیک (نفوذ) می‌باشد.

در حالت کلی، نیرو محرکه انتقال برای نفوذ گازها اختلاف در فشار جزئی (یا فیوگاسیته) گاز در دو طرف غشاء می‌باشد و مقاومت در برابر تراوش‌پذیری نیز ضخامت لایه چگال غشاء است که با توسعه غشاهای نامتقارن فعلی و غشاهای ترکیبی این ضخامت بسیار کم شده است. تراوش‌پذیری (P_i) که معیاری از راحتی عبور جزء از داخل غشاء است بر طبق مدل انحلال-نفوذ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$P_i = D_i \cdot S_i \quad (1)$$

ولی برای کارهای آزمایشگاهی مقدار آن را می‌توان مستقیماً از رابطه زیر و با اندازه‌گیری فلاکس تراوش جزء i (F_i) و با داشتن ضخامت غشاء و اختلاف فشار جزئی محاسبه کرد:

$$P_i = \frac{F_i \cdot \ell}{\Delta p_i} \quad (2)$$

با توجه به اینکه در غشاهای نامتقارن الیاف توخالی مقدار دقیق A معلوم نیست، در این حالت از جمله P/ℓ به عنوان تراوش‌پذیری استفاده می‌شود. بنابر این در آزمایشات با الیاف توخالی محاسبه این پارامتر مورد نظر می‌باشد:

$$\left(\frac{P}{\ell}\right)_i = \frac{F_i}{\Delta p_i} = \frac{Q_i}{A \Delta p_i} = \frac{Q_i}{N_f p d L_{eff} \Delta p_i} \quad (3)$$

در رابطه فوق Q_i سرعت حجمی جریان تراوش‌یافته، N_f تعداد الیاف و d قطر الیاف می‌باشند. A نیز سطح تراوش می‌باشد که بر مبنای این که لایه چگال در سطح داخلی یا خارجی الیاف باشد، از قطر داخلی یا خارجی الیاف در محاسبه آن استفاده می‌شود. L_{eff} نیز طول مؤثر الیاف می‌باشد.

از دیگر پارامترهایی که برای غشاها در جداسازی گازها بایستی گزارش شود می‌توان به نسبت تراوش‌پذیری‌ها یا انتخابگری (a_{ij}^*) و همچنین ضریب جداسازی (a_{ij}) اشاره کرد:

$$a_{ij}^* = \frac{\left(\frac{P}{\ell}\right)_i}{\left(\frac{P}{\ell}\right)_j} \quad (1-4)$$



$$a_{ij} = \frac{y_i x_j}{y_j x_i} \quad (\text{ب-۴})$$

x_i و y_i به ترتیب جزء مولی اجزاء در جریان‌های سمت خوراک و تراوش یافته می‌باشند. بنابراین همانگونه که ملاحظه می‌شود انتخابگری یک میزانی از توانائی غشاء به عنوان یک مانع انتخاب‌پذیر برای جداسازی جزء i نسبت به جزء j می‌باشد. در کارهای آزمایشگاهی، با توجه به اینکه ترکیب جریان‌های گاز ورودی و خروجی (x_i و y_i) معلوم و یا قابل اندازه‌گیری هستند مقدار a_{ij} به راحتی قابل محاسبه است. مقدار a_{ij}^* را نیز می‌توان از ترکیب روابط (۳) و (۴-آ) و با اندازه‌گیری Q_i به صورت زیر محاسبه کرد:

$$a_{ij}^* = \frac{Q_i / \Delta p_i}{Q_j / \Delta p_j} \quad (\text{د})$$

لازم به ذکر است که روابط فوق برای حالتی که برش مرحله‌ای خیلی کم باشد و ترکیب جریان‌های خوراک و باقیمانده یکسان باشند و با یکسری فرضیات دیگر مانند فرض گازایده‌آل بدست آمده‌اند. برای حالتی که برش مرحله‌ای بالاست (مشابه نتایج این مطالعه) می‌توان از روش‌های مدلسازی مدول و با حل یک سری روابط دیفرانسیل انتقال جرم و... تراوش‌پذیری‌ها را محاسبه کرد. با توجه به نامتقارن بودن غشاها، در این مطالعه الگوی جریانی عرضی به عنوان روش پایه انتخاب شده است. در شکل ۱ نمایی شماتیک از این الگوی جریانی به همراه المان‌هایش در روش المان‌های محدود نشان داده شده است. در این مطالعه، برای حل روابط دیفرانسیل در مدلسازی الیاف تو خالی از روش المان‌های محدود استفاده شد. بدین صورت که الیاف تو خالی به تعدادی از المان‌های محدود تقسیم شده و از روابط انتقال جرم در هر المان جزئی برای مدلسازی آن استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که در این حالت می‌توان اندازه المان‌ها را به حدی کوچک انتخاب کرد که برش مرحله‌ای در هر المان کم باشد و بنابراین بتوان فرض کرد که ترکیب جریان‌های خوراک و باقیمانده در هر المان مشابه هستند و از روابط ساده تراوش‌پذیری، با فرض ثابت بودن غلظت اجزاء در سمت خوراک استفاده کرد. روابط حاکم بر سیستم و شرایط مرزی و همچنین نحوه محاسبه تراوش‌پذیری که خواسته این مطالعه است به شرح ذیل می‌باشند:

در $z=0$ (ابتدای مدول) و در سمت خوراک داریم:

$$x_i = x_{F,i} \quad (\text{آ-۶})$$

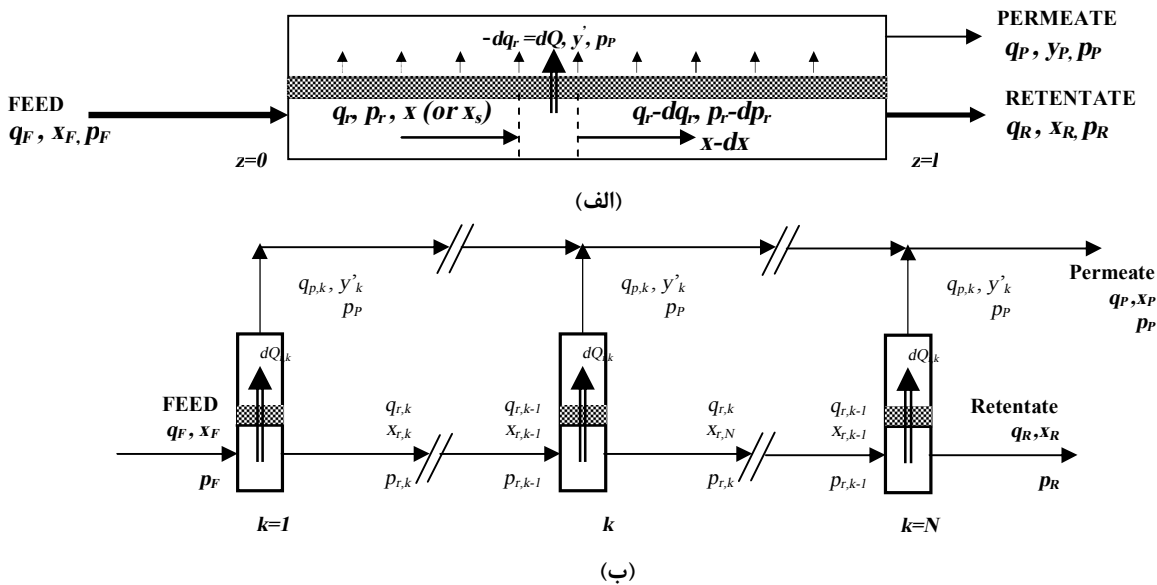
$$q_i = q_F \quad (\text{ب-۶})$$

$$p_i = p_F \quad (\text{ج-۶})$$

و در سمت جریان تراوش یافته خواهیم داشت:

$$\frac{y'_i}{y'_j} = \frac{\left(\frac{P}{\ell}\right)_i (x_i p_r - y'_i p_p)}{\left(\frac{P}{\ell}\right)_j (x_j p_r - y'_j p_p)} \quad (\text{۷})$$

لازم به ذکر است که در روابط فوق a و z به ترتیب معرف جزء با تراوش‌پذیری بالاتر (یعنی دی‌اکسیدکربن در این مطالعه) و جزء با تراوش‌پذیری پایین‌تر (یعنی متان) می‌باشند.



شکل ۱: نمایی شماتیک از الگوی جریان عرضی برای مدول غشائی (الف) به همراه المان‌های جزئی در روش المان‌های محدود که مدول را به N بخش تقسیم کرده است (ب)

روابط دیفرانسیلی موازنه جرم در هر المان نیز بدین شکل خواهند بود:

$$-d(q_r x_i) = d(q_p y'_i) = dQ_i = 10^{-6} \left(\frac{P}{\ell}\right)_i dA (x_i p_r - y'_i p_p) \quad (1-8)$$

$$-d(q_r) = \sum_{i=1}^n dQ_i \quad (ب-8)$$

در $z \neq 0$ روابط ذیل نیز برقرار هستند:

$$q_r = q_F - \sum_{z=0}^z dq_r \quad (1-9)$$

$$x_i = \frac{q_F x_{F,i} - \sum_{z=0}^z d(q_r x_i)}{q_r} \quad (ب-9)$$

بر این اساس برای جریان تراوش‌یافته نیز خواهیم داشت:

$$q_p = q_F - q_R \quad (1-10)$$

$$y_p = \frac{q_F x_{F,i} - q_R x_{R,i}}{q_p} \quad (ب-10)$$

در روابط و شکل‌های فوق Z معرف فاصله در طول الیاف از ابتدای مدول می‌باشد. dA، سطح تراوش در هر المان می‌باشد که برابر است با:

$$dA = N_f p d dz \quad (11)$$

در الگوی جریان عرضی نشان داده شده در شکل ۱، فرض شده که غلظت در هر المان مقدار خاص خود را دارد که از

نسبت تراوش‌پذیری‌های اجزاء قابل محاسبه است (رابطه ۷)، اما الگوی جریان عرضی دیگری را نیز می‌توان متصور شد که



در آن غلظت اجزاء در سمت جریان تراوش یافته ثابت و برابر مقدار متوسط مقادیر بدست آمده از الگوی جریانی عرضی قبلی باشد. این مقدار متوسط همان غلظت اجزاء در جریان تراوش یافته خروجی از مدول می‌باشد. برای این الگوی جریان شرط مرزی بیان شده توسط رابطه (۷) لحاظ نخواهد شد و رابطه (۸-ا) بدین شکل نوشته خواهد شد:

$$-d(q_r x_i) = dQ_i = 10^{-6} \left(\frac{P}{\ell}\right)_i dA(x_i p_r - y_{p,i} p_p) \quad (12)$$

از این الگوی جریان به دلیل سادگی برای بررسی اثر پلاریزاسیون غلظتی استفاده خواهد شد. برای سایر مباحث مانند بررسی اثر غیرایده‌آلی فاز گاز و افت فشار از الگوی جریان عرضی اول استفاده خواهد شد.

۲-۱- محاسبات پلاریزاسیون غلظتی

برای لحاظ کردن پلاریزاسیون غلظتی در روابط، ساده ترین راه حل این است که در روابط قبلی (رابطه ۱۲)، به جای غلظت اجزاء در توده فاز گاز در سمت خوراک، از غلظت موضعی اجزاء در سطح غشاء استفاده شود، یعنی:

$$-d(q_r x_i) = dQ_i = 10^{-6} \left(\frac{P}{\ell}\right)_i dA(x_{s,i} p_r - y_i p_p) \quad (13)$$

$x_{s,i}$ غلظت موضعی جزء i در سطح غشاء است که تأثیر پلاریزاسیون غلظتی را نشان می‌دهد. با صرف نظر کردن از گرادیان غلظت محوری در لایه پلاریزه شده در هر المان موضعی در طول الیاف، می‌توان رابطه انتقال جرم زیر را برای تعیین رابطه بین $x_{s,i}$ در سطح غشاء و غلظت در توده فاز گاز در سمت خوراک نوشت [۲۳ و ۲۷]:

$$\frac{dQ_i}{dA} = k_c (x_i - x_{s,i}) \frac{p_r T_0}{p_0 T} + x_i \left(-\frac{dq_r}{dA}\right) \quad (14)$$

q_r نیز دبی حجمی جریان گاز در المان مورد نظر در سمت جریان خوراک است. بر طبق رابطه (۱۳) برای سیستم دو جزئی خواهیم داشت:

$$-\frac{dq_r}{dA} = 10^{-6} \left(\frac{P}{\ell}\right)_1 dA[x_{s,1} p_r - y_1 p_p] + 10^{-6} \left(\frac{P}{\ell}\right)_2 dA[(1 - x_{s,i}) p_r - (1 - y_i) p_p] \quad (15)$$

که در رابطه فوق T_0 و p_0 دما و فشار استاندارد هستند که به ترتیب برابر ۲۷۳/۱۵ کلوین و ۱ اتمسفر هستند. k_c نیز ضریب انتقال جرم در لایه مرزی است که از محاسبه عدد شروود (Sh) بدست می‌آید.

روابط انتقال جرم برای سمت داخل غشاهای الیاف توخالی مانند روابط انتقال گرما به طرف دیواره داخلی لوله‌ها هستند. رابطه پیشنهادی برای عدد شروود در این حالت، برای اعداد متوسط گرتز جرمی (Gz) به صورت زیر می‌باشد [۲۸]:

$$Sh = 1.62 Gz'^{\frac{1}{3}} \quad (16)$$

که عدد گرتز به صورت زیر تعریف شده است:

$$Gz' = \frac{p}{4} Re Sc \frac{d}{L} \quad (17)$$

بنابراین در فرآیندهای جداسازی که با استفاده از غشاهای الیاف تو خالی انجام می‌شود از روابط فوق برای پیش بینی مقاومت داخلی در انتقال جرم استفاده می‌شود. اعداد بدون بعد شروود، اشمیت (Sc) و رینولدز (Re) هم به صورت زیر تعریف می‌شوند:



$$Re = \frac{rud}{m}$$

$$Sc = \frac{m}{rD} = \frac{n}{D} \quad (18)$$

$$Sh = \frac{k_c d}{D}$$

بنابر این با توجه به تعریف عدد شروود، مقدار K_c که مطلوب ماست قابل محاسبه است. d و L به ترتیب قطر داخلی و طول الیاف هستند که مقادیرشان قابل اندازه‌گیری و معلوم است. u نیز سرعت گاز در داخل الیاف است که با داشتن قطر داخلی الیاف و دبی حجمی جریان گاز در داخل الیاف (q_r) و تعداد الیاف (N_f) به راحتی قابل محاسبه است:

$$u = \frac{4q_r}{N_f p d^2} \quad (19)$$

ρ و μ به ترتیب چگالی و ویسکوزیته مخلوط گاز می‌باشند. D نیز ضریب نفوذ در فاز گاز می‌باشد [۲۸-۳۰].
حال با ترکیب روابط قبلی (۱۳ و ۱۴) و محاسبه ضریب انتقال جرم به روش فوق، رابطه بین غلظت در سطح غشاء و غلظت در توده فاز گاز برای سیستم دو جزئی بدست می‌آید:

$$x_{s,i} = \frac{(P/\ell)_1 p_p y_i (1 - x_i) - (P/\ell)_2 p_p x_i (1 - y_i) + \left[k_c p_r \frac{T_0}{p_0 T} + (P/\ell)_2 p_r \right] x_i}{k_c p_r \frac{T_0}{p_0 T} + (P/\ell)_1 p_r (1 - x_i) + (P/\ell)_2 p_r x_i} \quad (20)$$

حال بر این اساس و با محاسبه $x_{s,i}$ یک اندیس به صورت زیر تعریف می‌شود که میزان پلاریزاسیون غلظتی را به راحتی نشان می‌دهد:

$$I_{CP} = 1 - \frac{x_{s,i}}{x_i} \quad (21)$$

لازم به ذکر است که روابط فوق برای جزء با تراوش پذیری بالاتر (یعنی دی‌اکسیدکربن در این مطالعه) نوشته شده‌اند. بنابر این واضح است I_{CP} همیشه بزرگتر از صفر می‌باشد. هرچه I_{CP} نزدیکتر به صفر باشد ($x_{s,i}$ و x_i نزدیک به هم باشند) یعنی اینکه گرادیان غلظت کمتری تشکیل شده و میزان پلاریزاسیون غلظتی قابل صرفنظر کردن خواهد بود. در غیر این صورت میزان آن قابل صرفنظر کردن نیست و در محاسبات تراوش پذیری یا در مدلسازی غشاء بایستی لحاظ شود.

۲-۲- محاسبه افت فشار در داخل الیاف

از روابط افت فشار داخل لوله‌ها استفاده شده و افت فشار داخل الیاف محاسبه می‌شود. از آنجایی که در محاسبات مربوط به تراوش پذیری از روش المان‌های محدود استفاده شده است، محاسبه افت فشار کل در طول الیاف، به راحتی توسط محاسبه افت فشار هر المان با داشتن سرعت جریان در داخل الیاف برای آن المان و مشخصات طول و قطر الیاف، دما و فشار المان بر طبق رابطه Hagen-Poiseuille امکان پذیر است:

$$-d(p_r) = 128 \frac{mRTq_r}{pN_f p_r d_i^4} dz \quad (22)$$

۲-۳- اثر غیرایده‌آلی فاز گاز



همان طور که قبلاً بیان شد، روابط قبلی با فرض گاز ایده‌آل قابل استفاده بودند. حال اگر غیر ایده‌آلی فاز گاز را بخواهیم در روابط تراوش‌پذیری اجزاء لحاظ کنیم، بایستی به جای فشارهای جزئی دوطرف غشاء از فیوگاسیته اجزاء استفاده شود که بر این اساس رابطه (۸-آ) بدین صورت بازنویسی خواهد شد [۲۷]:

$$-d(q_r x_i) = dQ_i = 10^{-6} \left(\frac{P}{\rho}\right)_i dA(f_{i,r} x_i p_r - f_{i,p} y_i p_p) \quad (23)$$

در رابطه فوق ϕ ضریب فیوگاسیته اجزاء است که معرف رفتار غیر ایده‌آلی فاز گاز می‌باشد که رابطه بین فیوگاسیته (f) و فشار را برقرار می‌کند.

۳- مواد، تجهیزات مورد نیاز و آزمایشات

غشاهای الیاف توخالی پلی‌فنیلن‌اکسید توسط شرکت جداسازی گاز Aquilo (در حال حاضر شرکت Parker) از کشور هلند فراهم شدند. مدول‌های غشائی الیاف تو خالی پلی‌ایمید از نوع کاردو نیز از RITE¹ کشور ژاپن تهیه شدند. مشخصات این غشاها در جدول ۱ داده شده است. مخلوط‌های گازی دی‌اکسیدکربن-متان (۵٪، ۱۰٪ و ۲۴/۶٪ از دی‌اکسیدکربن در متان) نیز از شرکت Praxair کانادا خریداری شدند.

جدول ۱- مشخصات الیاف و مدول‌ها

Module Type	Hollow fiber parameters		Module specifications	
	Inside diameter (μm)	Outside diameter (μm)	Number of fibers	Permeation area (cm^2)
RITE-A (Cardo-type PI)	370	500	135	416
PPO#1	370	520	10	49

بررسی عملکرد جداسازی CO_2/CH_4 مدول‌های غشائی الیاف توخالی به وسیله یک سیستم جداسازی گاز غشائی فشار ثابت که در جای دیگر توضیح داده شده است انجام گرفت [۳۱]. آزمایشات در فشار خوراک برابر ۱۰۰ psig، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و برش‌مرحله‌ای ۵٪ انجام شدند.

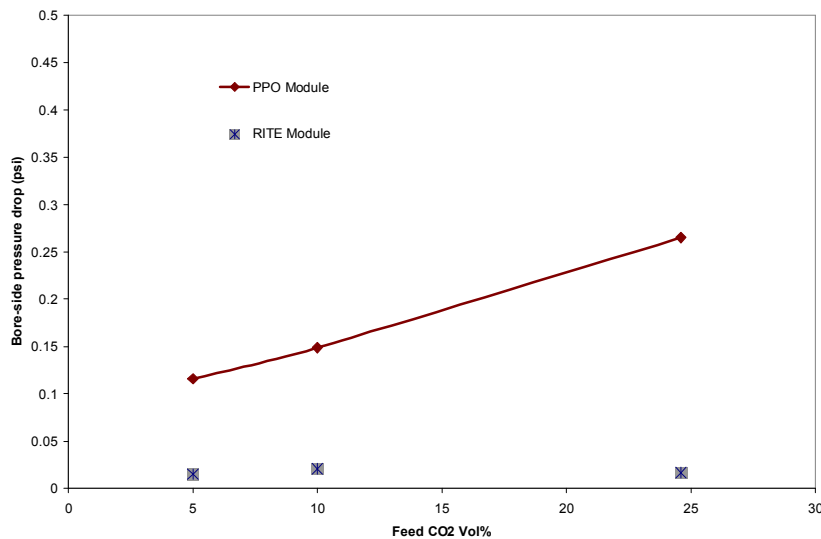
ترکیب جریان‌های گاز تراوش یافته و باقیمانده نیز توسط یک دستگاه کروماتوگرافی گاز مجهز به TCD و یک ستون Haysep-Q تعیین شدند. سپس ترکیب گاز با استفاد از ضرایب پاسخ حرارتی و با توجه به درصد سطح زیر منحنی کروماتوگرام‌ها تعیین شدند. ضرایب پاسخ حرارتی برای هر گاز بر مبنای روش Dietz محاسبه شدند [۳۲].

۴- نتایج و بحث

۴-۱ تاثیر افت فشار در داخل الیاف

برای بررسی میزان تأثیر افت فشار بر نتایج، در روش حل دقیق با الگوی جریان عرضی، افت فشار در هر المان به کمک روش المان‌های محدود محاسبه شد و در نتیجه افت فشار کل از مجموع افت فشار المان‌ها بدست آمد. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. با توجه به این که برای مدول RITE-A برش‌مرحله‌ای در غلظت ۲۵٪ دی‌اکسیدکربن در خوراک با برش‌مرحله‌ای دیگر غلظت‌ها تفاوت داشت، بنابراین این سری از نتایج به صورت نقطه‌ای نشان داده شده‌اند.

¹ Research Institute of Innovative Technology for the Earth (RITE)

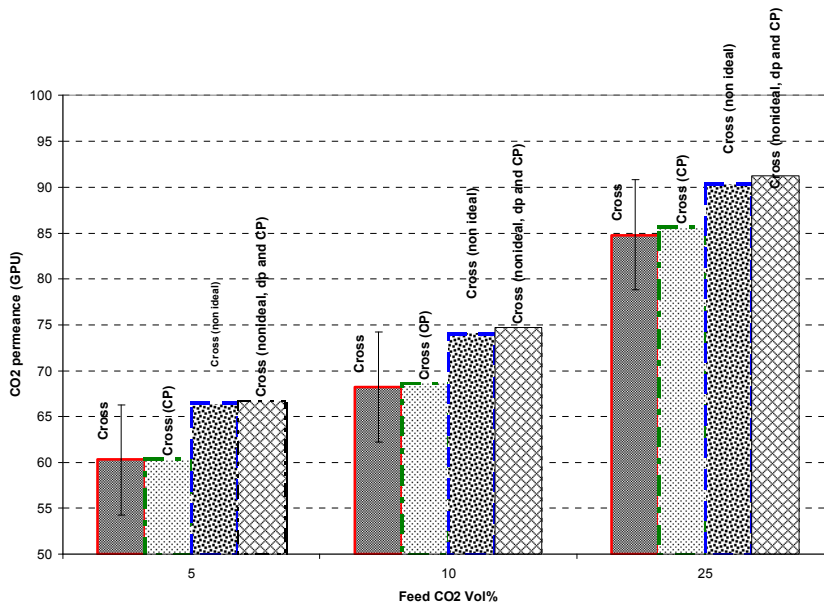


شکل ۲: افت فشار داخل الیاف بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدول های RITE-A و PPO#1

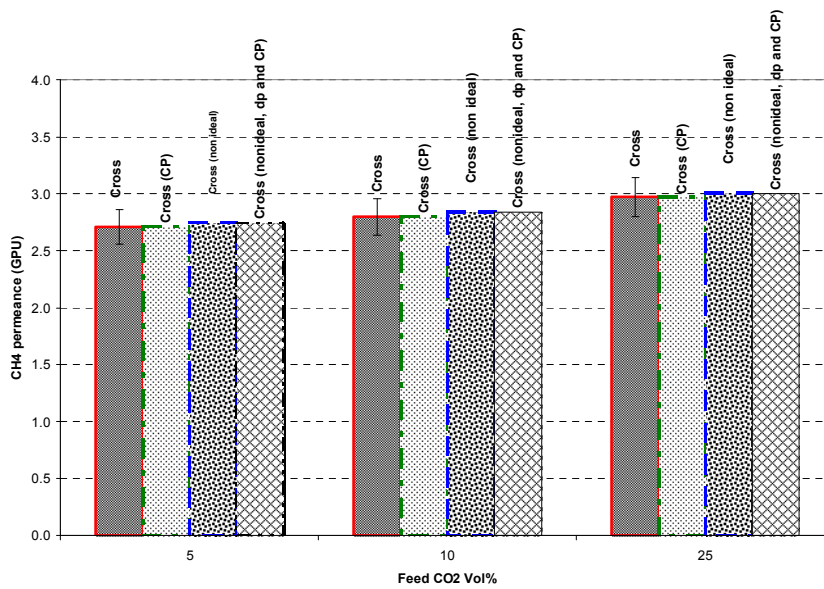
همانگونه که در شکل ۲ دیده می شود افت فشار برای مدول پلی فنیلن اکسید در همه حالات نسبت به مدول پلی ایمید بیشتر است. این به دلیل تراوش پذیری بالاتر و در نتیجه نیاز به مقادیر جریان خوراک (در داخل الیاف) یا مقدار جریان در سمت جریان باقیمانده بالاتر در یک برش مرحله ای ثابت و غلظت خوراک ثابت برای این مدول می باشد. همانگونه که دیده می شود افت فشار حداکثر که برای مدول پلی فنیلن اکسید اتفاق افتاده، در شرایط آزمایش برابر ۰/۲۷psi می باشد که چیزی در حدود ۰/۲۴٪ فشار خوراک (۱۱۴/ypsia) می باشد. بنابراین، با توجه به کم بودن مقادیر افت فشار در داخل الیاف و با توجه به این که اختلاف چندانی بین نتایج محاسبه تراوش پذیری اجزاء، حتی برای جزء با تراوش پذیری بالا یعنی دی اکسید کربن، برای هر دومدول فوق در دو حالت با و بدون در نظر گرفتن افت فشار مشاهده نشد، از ارائه شکل های مربوطه صرف نظر می شود.

۲-۴- تاثیر غیرایده آلی فاز گاز و پلاریزاسیون غلظتی بر نتایج

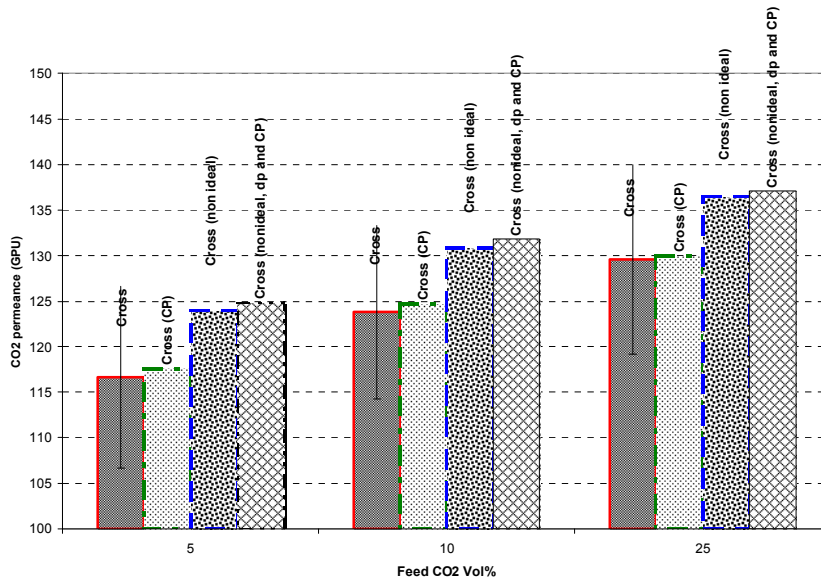
در این بخش اثرات در نظر گرفتن غیرایده آلی فاز گاز و پلاریزاسیون غلظتی (CP) بر نتایج مورد بررسی قرار گرفته اند. همانطور که در شکل های ۳ تا ۶ مشاهده می شود نتایج برای حالت هایی که این عوامل همزمان و یا به تنهایی در نظر گرفته شده اند، با نتایج الگوی جریان عرضی (به عنوان روش مبنا) مقایسه شده اند.



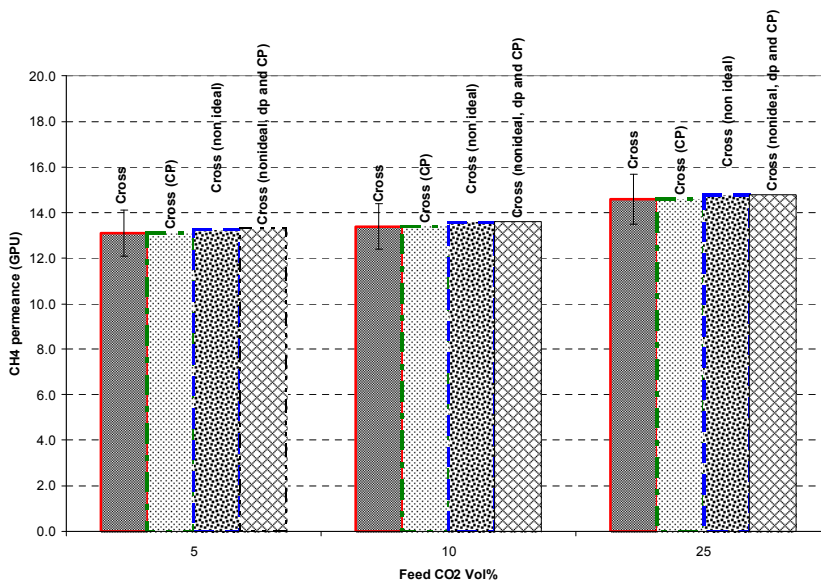
شکل ۳: تاثیر در نظر گرفتن پلاریزاسیون غلظتی و غیرایده‌آلی فاز گاز بر نتایج تراوش‌پذیری دی‌اکسیدکربن بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدل RITE-A



شکل ۴: تاثیر در نظر گرفتن پلاریزاسیون غلظتی و غیرایده‌آلی فاز گاز بر نتایج تراوش‌پذیری متان بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدل RITE-A



شکل ۵: تاثیر در نظر گرفتن پلاریزاسیون غلظتی و غیر ایده‌آلی فاز گاز بر نتایج تراوش‌پذیری دی‌اکسیدکربن بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدول PPO#1



شکل ۶: تاثیر در نظر گرفتن پلاریزاسیون غلظتی و غیر ایده‌آلی فاز گاز بر نتایج تراوش‌پذیری متان بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدول PPO#1

از مقایسه نتایج مشاهده می‌شود که هنگامی که هر یک از این عوامل در محاسبات تراوش‌پذیری لحاظ شده‌اند، تراوش‌پذیری‌های بالاتری نسبت به نتایج الگوی جریان عرضی بدست آمده‌اند. علت این امر نیز این است که هر دوی پلاریزاسیون غلظتی و غیرایده‌آلی فاز گاز باعث کاهش گرادیان غلظت مؤثر انتقال در غشاء و در نتیجه کاهش عملکرد غشاء می‌شوند. از آنجائی که در این جا هدف بدست آوردن عملکرد غشاء (تراوش‌پذیری) از داده‌های آزمایشگاهی بوده است و فلاکس تراوش در این حالت ثابت و برابر مقدار اندازه‌گیری شده بوده است، بنابراین تراوش‌پذیری‌های بالاتری در گرادیان‌های

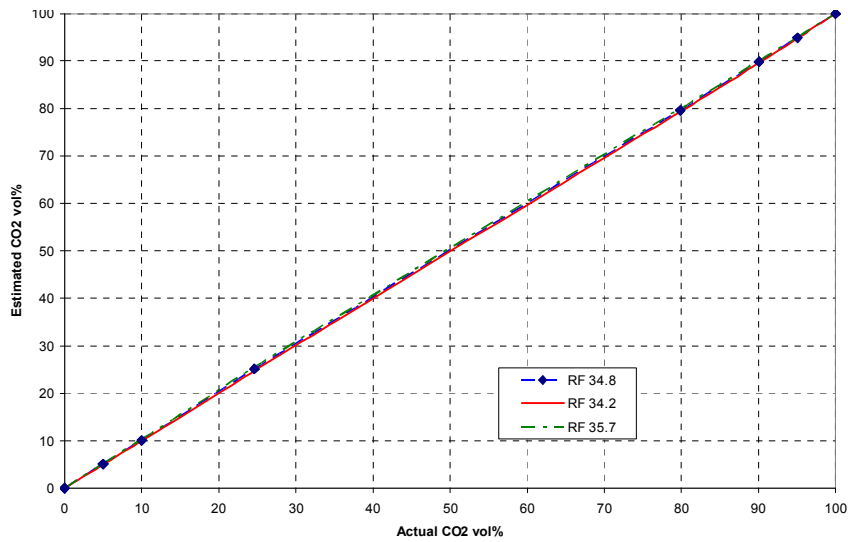


غلظت کمتر منجر به فلاکس ثابت می‌شوند. از مقایسه نتایج روش مبنا با حالت‌هایی که غیرایده‌آلی فاز گاز و پلاریزاسیون غلظتی لحاظ شده‌اند مشاهده می‌شود که علیرغم این که در این حالت فشار چندان بالا نبوده، ولی غیرایده‌آلی فاز گاز تأثیر بیشتری بر نتایج داشته است (شکل‌های ۳ و ۵). همچنین به دلیل این که مقادیر اندیس پلاریزاسیون غلظتی محاسبه شده در این سری از آزمایشات خیلی نزدیک به صفر بوده (حداکثر مقدار بدست آمده برابر 0.052 بوده است) و با توجه به نتایج ارائه شده در شکل‌های ۳ تا ۶ می‌توان گفت پلاریزاسیون غلظتی عملاً بی‌تأثیر بوده است، هر چند که روند افزایش ضرایب تراوش‌پذیری در همه غلظت‌ها نسبت به حالت پایه در اینجا نیز دیده می‌شود. همانگونه که در شکل‌های ۳ و ۵ مشاهده می‌شود در نظر گرفتن تمام عوامل فوق باعث افزایش قابل ملاحظه تراوش‌پذیری دی‌اکسیدکربن نسبت به حالت مبنا شده است. حداکثر اختلاف بین نتایج 11% بوده است که اندکی بیشتر از خطای آزمایشگاهی بدست آمده برای روش مبنا است. همین امر سبب شده که مقادیر در برخی از موارد خارج از محدوده خطا قرار گیرند که این امر برای غشاء با انتخابگری بالا به وضوح دیده می‌شود.

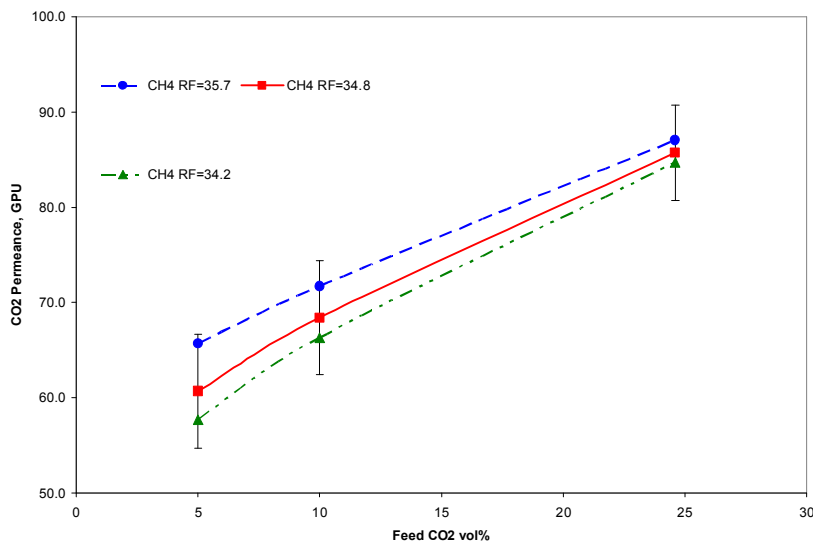
همانطور که در شکل‌های ۴ و ۶ مشاهده می‌شود اثرات در نظر گرفتن غیرایده‌آلی فاز گاز و پلاریزاسیون غلظتی بر تراوش‌پذیری متان خیلی کم می‌باشد. علت تأثیر کم این عوامل بر تراوش‌پذیری متان نیز به دلیل تغییرات کم در اختلاف فشار جزئی بین دو طرف غشاء (Δp_i) برای این جزء و بزرگ بودن این جمله در مخرج روابط محاسبه تراوش‌پذیری و حساسیت کم نتایج به این جمله می‌باشد.

۴-۳- حساسیت نتایج به کالیبراسیون دستگاه‌ها و سایر متغیرهای اندازه‌گیری شده

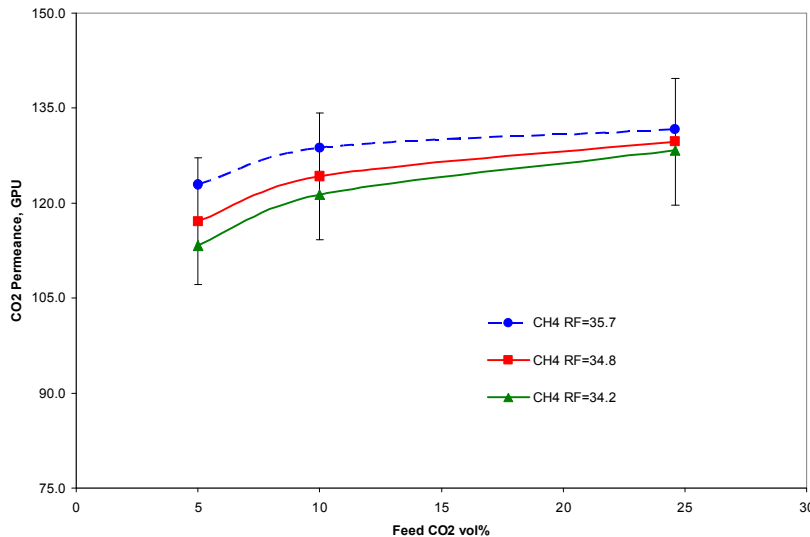
نتایج حاصل از کالیبراسیون دستگاه کروماتوگرافی گاز در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. مقدار ضرایب پاسخ (RF) بدست آمده در این سری از محاسبات که بر مبنای روش Dietz بدست آمده‌اند به ترتیب برابر ۴۸ و $34/8$ برای دی‌اکسیدکربن و متان می‌باشند. برای بررسی حساسیت نتایج به ضرایب پاسخ و روش محاسبه آن (نحوه کالیبراسیون GC)، با ثابت در نظر گرفتن ضریب پاسخ مربوط به دی‌اکسیدکربن، دو تا ضریب پاسخ دیگر برای متان انتخاب شدند (مقدار پیشنهاد شده توسط Dietz، یعنی $35/7$ ، و مقدار انتخابی دیگری که با استفاده از تعداد محدودتری از تزریقات به GC بدست آمده، یعنی $34/2$ و محاسبات با این دو ضریب پاسخ جدید تکرار شدند که این نتایج در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شده‌اند. همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود این مقادیر ضرایب پاسخ که در محدوده خطای 3% در نظر گرفته شده برای ضرایب پاسخ هستند، تأثیر چندانی بر تخمین غلظت ندارند، ولی همانگونه که در شکل‌های ۸ و ۹ مشاهده می‌شود، این تغییرات اندک در ضرایب پاسخ تأثیر بزرگتری را بر محاسبه تراوش‌پذیری اجزاء خواهند گذاشت، بخصوص برای غشاء با انتخابگری بالاتر که حساس به تغییرات کوچک در اختلاف فشار جزئی بین دو طرف غشاء (Δp_i) است.



شکل ۷: مقادیر غلظت دی‌اکسیدکربن تخمین زده شده با استفاده از کالیبراسیون GC بر حسب مقادیر واقعی غلظت دی‌اکسیدکربن تزریق شده به GC



شکل ۸: تاثیر کالیبراسیون GC بر نتایج تراوش‌پذیری دی‌اکسیدکربن بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدول RITE-A (CO₂ RF=48)



شکل ۹: تاثیر کالیبراسیون GC بر نتایج تراوش پذیری دی اکسیدکربن بر حسب ترکیب جریان خوراک در فشار ۱۰۰ psig، دمای ۳۰°C و با استفاده از مدول PPO#1 (CO₂ RF=48)

حساسیت نتایج به کالیبراسیون فلومتر و سایر پارامترهای اندازه‌گیری نیز انجام شد و باز هم نتیجه گرفته شد که عواملی که تأثیر مستقیم و زیاد بر Δp_i و یا به عبارت بهتر بر غلظت اجزاء را دارند، بیشترین تغییر را در نتایج تراوش پذیری ایجاد می‌کنند که از این میان می‌توان به عوامل موثر بر اندازه‌گیری سرعت تراوش اشاره کرد که همانند ضرایب پاسخ GC عمل می‌کند.

۵- نتیجه‌گیری

نتیجه‌گیری کلی که از مباحث مقایسه‌ای بین نتایج حاصل از روش‌های محاسبه ضرایب تراوش پذیری با در نظر گرفتن اثرات افت فشار داخل الیاف، غیرایده‌آلی فاز گاز و پلاریزاسیون غلظتی و حساسیت نتایج به سایر پارامترهای اندازه‌گیری و کالیبراسیون وسایل می‌توان گرفت این است که اگر در جهت عکس محاسبات این پروژه، مدلسازی غشاء مد نظر باشد، بایستی دقیقاً به این نکته توجه شود که برای غشاهایی که از داده‌های آنها در مدلسازی استفاده می‌شود، محاسبات تراوش پذیری تحت چه شرایطی و با در نظر گرفتن کدام یک از عوامل فوق انجام گرفته‌اند. از مقایسه نتایج حاصل از در نظر گرفتن افت فشار داخل الیاف، پلاریزاسیون غلظتی و غیرایده‌آلی فاز گاز همچنین نتیجه گرفته شد که مقادیر ضرایب تراوش پذیری بزرگتری برای اجزاء، بخصوص برای جزء با تراوش پذیری بالاتر، نسبت به حالتی که از اثرات عوامل فوق صرف‌نظر شود بدست می‌آیند. با توجه به اینکه مقادیر افت فشار در داخل الیاف و اندیس پلاریزاسیون غلظت کم بدست آمدند، اختلاف بین نتایج برای حالتی که این عوامل در نظر گرفته شوند و یا در نظر گرفته نشوند چندان زیاد نبود و در محدوده خطاهای آزمایشگاهی قرار داشتند. ولی برای حالتی که غیرایده‌آلی فاز گازی لحاظ شد، با این که فشار چندان بالا نبود و ضرایب فیوگاسیته فاز گاز نزدیک به ۱ بدست آمدند، تأثیر این عامل بر نتایج بیشتر به چشم می‌خورد.

مراجع

- 1- S. Weller and W. Steiner, "Engineering aspects of separation of gases. Fractional permeation through membranes", Chem. Eng. Progress 46 (1950) 585
- 2- A.S. Kovvali, S. Vemury, K.R. Krovvidi and A. A. Khan, "Models and analyses of membrane gas permeators", J. Membrane Sci. 73 (1992) 1



- 3- R.W. Naylor and P.O. Backer, "Enrichment calculations in gaseous diffusion: large separation factor", *AIChE J.* 1 (1955) 95
 - 4- C.Y. Pan and H.W. Habgood, "Gas separation by permeation. Part I. Calculation methods and parametric analysis", *Can. J. Chem. Eng.* 56 (1978) 197
 - 5- C.Y. Pan and H.W. Habgood, "Gas separation by permeation. Part II. Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure", *Can. J. Chem. Eng.* 56 (1978) 210
 - 6- C.T. Blaisdel and K. Kammermeyer, "Countercurrent and co-current gas separation", *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 1249
 - 7- D.W. Brubaker and K. Kammermeyer, "Separation of gases by plastic membranes. Permeation rates and extent of separation", *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 733
 - 8- K. Li, D.R. Acharya and R. Hughes, "Mathematical modeling of multicomponent membrane permeators", *J. Membrane Sci.* 52 (1990) 205
 - 9- H. Chen, G. Jiang and R. Xu, "An approximate solution for countercurrent gas permeation separation multicomponent mixtures", *J. Membrane Sci.* 95 (1994) 11
 - 10- J.M. Thorman, H. Rhim and S.A. Stern, "Gas separation by diffusion through silicone rubber capillaries", *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 751
 - 11- C.R. Antonson, R.J. Gardner, C.F. King and D.Y. Ko, "Analysis of gas separation by permeation in hollow fibers", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 16 (1977) 463
 - 12- R.T. Chern, W.J. Koros and P.S. Fedkiw, "Simulation of a hollow-fiber gas separator: the effects of process and design variables", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 24 (1985) 1015
 - 13- C.Y. Pan, "Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membranes", *AIChE J.* 32 (1986) 2020
 - 14- S.P. Kaldis, G.C. Kapantaidakis, T.I. Papadopoulos and G.P. Sakellariopoulos, "Simulation of binary gas separation in hollow fiber asymmetric membranes by orthogonal collocation", *J. Membrane Sci.* 142 (1998) 43
 - 15- S.P. Kaldis, G.C. Kapantaidakis and G.P. Sakellariopoulos, "Simulation of multicomponent gas separation in a hollow fiber membrane by orthogonal collocation — hydrogen recovery from refinery gases", *J. Membrane Sci.* 173 (2000) 61
 - 16- K. Haraya, T. Hakuta and H. Yoshitome, "A study of concentration polarization phenomenon on the surface of a gas separation membrane", *Sep. Sci. & Technology* 22 (1987) 1425
 - 17- A.G. Narinsky, "Applicability conditions of idealized flow models for gas separation by asymmetric membrane", *J. Membrane Sci.* 55 (1991) 333
 - 18- S. Bhattacharya and S.-T. Hwang, "Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes", *J. Membrane Sci.* 132 (1997) 73
 - 19- O. Lüdtke, R.-D. Behling and K. Ohlogge, "Concentration polarization in gas permeation", *J. Membrane Sci.* 146 (1998) 145
 - 20- J.M.S. Henis and M.K. Tripodi, "Multicomponent membranes for gas separation", US Patent 4230463, 1980
 - 21- J.M.S. Henis and M.K. Tripodi, "Composite hollow fiber membranes for gas permeation: the resistance model method", *J. Membrane Sci.* 8 (1981) 233
 - 22- G. He, X. Huang, R. Xu and B. Zhu, "An improved resistance model for gas permeation in composite membranes", *J. Membrane Sci.* 118 (1996) 1
 - 23- G. He, Y. Mi, P.L. Yue and G. Chen, "Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes", *J. Membrane Sci.* 153 (1999) 243
 - 24- F. Peng, J. Liu and J. Li, "Analysis of the gas transport performance through PDMS/PS composite membranes using the resistances-in-series model", *J. Membrane Sci.* 222 (2003) 225
 - 25- K.A. Fattah, S.M. Hamama, G. Al-Enezi, H.M. Ettouney and R. Hughes, "A nonideal model for analysis of gas separation permeators", *J. Membrane Sci.* 65 (1992) 247
 - 26- H.M. Ettouney and R. Hughes, "Modeling of nonideal effects in separation of CO₂ from ternary gas systems by membranes", *Chem. Eng. Comm.* 120 (1993) 177
 - 27- R. Wang, S.L. Liu, T.T. Lin and T.S. Chung, "Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures", *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 967
- ۲۸- وارن ال. مک کیب، جولیان سی. اسمیت و پیتر هاریوت (ترجمه: بهرام پوستی)، "عملیات واحد مهندسی شیمی"، نشر کتاب دانشگاهی، ۱۳۸۱
- 29-R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, "Transport phenomena", John Wiley & sons, Inc., 2002
- ۳۰- طارق احمد (ترجمه: بابک امین شهیدی و رضا نعیمی تاجدار)، "رفتار فازی هیدروکربن‌ها"، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۷۶
- 31- M. Pourafshari Chenar, M. Soltanieh, T. Matsuura, A. Tabe-Mohammadi and C. Feng, "Gas Permeation Properties of Commercial Polyphenylene Oxide and Cardo-type Polyimide Hollow Fiber Membranes", *Sep. & Purif. Technology*, In Press
 - 32- W.A. Dietz, "Response factors for gas chromatographic analyses", *J. G. C.*, Feb. 1967, 68