مدل سازي رياضي انتقال جرم گازها در غشاءهاي نامتقارن متخلخل پليمري

سارا فرهنگي[۱]، مجتبي شريعتي نياسر[۲*]، محمد سلطانيه[۳] و مهدي پور افشاري چنار[۴]

[۱]دانش آموخته كارشناسي ارشد مهندسي شيمي- دانشكده فني- دانشگاه تهران

[۲]دانشيار دانشكده مهندسي شيمي- دانشكده فني- دانشگاه تهران

[۳]استاد دانشكده مهندسي شيمي و نفت- دانشگاه صنعتي شريف

[۴]فارغ التحصيل دكتري مهندسي شيمي- دانشكده مهندسي شيمي و نفت- دانشگاه صنعتي شريف

(تاريخ دريافت ۸۵/۶/۲۵ , تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۷/۸/۱۳ , تاريخ تصويب ۸۷/۸/۲۵)

چكيده

در چند دهه اخير فرايند غشايي براي جداسازي گازها وارد عرصه صنعت گرديده است و در اين ميان غشاءهاي پليمري با ساختارهاي متفاوت نقش عمده‌اي را ايفا مي‌كنند. در اين تحقيق با توجه به گسترش سريع استفاده از اين گونه غشاءها در زمينه جداسازي گازها و ضرورت پيش‌بيني رفتار اين فرآيند و به منظور آشنايي بيشتر با عوامل تأثيرگذار بر فرآيند غشاءيي، مدل سازي رياضي انتقال جرم گازها در غشاءهاي نامتقارن پليمري ارائه گرديده است. در قسمت فشرده غشاء از مدل تحرك مضاعف و در قسمت متخلخل آن از برآيند چهار جريان نادسن، ويسكوز، لغزشي و جريان سطحي استفاده شده است. مقادير عوامل موجود در مدل براساس مقادير تجربي براي تراوايي گازها در غشاءهاي مختلف و با استفاده از روش بهينه سازي ارائه شده، تعيين گرديد.

واژه هاي كليدي : غشاء غيرمتقارن - مدل سازي - تراوائي - جداسازي گاز

مقدمه

فرآيندهاي جداسازي از دير زمان در صنايع مختلف مورد توجه قرار گرفته اند. اصولاً جداسازي براساس وجود تفاوت بين خواص اجزاء مانند جرم، دانسيته، ابعاد، شكل، سرعت نفوذ و يا براساس تفاوت در طبيعت شيميايي آنها، مانند حلاليت صورت مي‌گيرد كه در يک فرآيند مي‌توان از اين خصوصيات با هم و يا به طور مجزا استفاده نمود [۱]. جداسازي به روش‌هاي گوناگوني صورت مي‌پذيرد كه يكي از مهم ترين آن‌ها جداسازي غشاءيي مي‌باشد. در يك فرايند غشايي عموماً دو فاز وجود دارد كه به وسيله فاز سوم (غشاء) به طور فيزيكي از يك ديگر جدا شده اند. غشاء انتقال جرم بين دو فاز را كنترل مي كند و عمل كرد انتخابي دارد. بنابراين دو وظيفه عمده قابليت انتخاب و نفوذپذيري بر عهده غشاء مي‌باشد. در فرآيندهاي غشايي، اجزائي كه به لحاظ ابعاد، قابليت عبور از غشاء را دارا مي‌باشند، توسط نيروهاي محركه مانند اختلاف فشار، غلظت، دما و يا پتانسيل الكتريكي از غشاء عبور مي‌كنند. تكنولوژي جداسازي غشايي از مزايايي مانند انرژي مصرفي كمتر و هزينه سرمايه گذاري پائين تر نسبت به روش‌هاي معمول جداسازي برخوردار است و علاوه بر سادگي فرآيند، به تجهيزات كم حجم تري نياز دارد. به همين دليل در فرآيندهاي مختلفي از جمله جداسازي گازها، به طور گسترده استفاده مي‌شود. توماس گراهام اولين كسي بود كه در زمينه عبور گاز و بخار در غشاءهاي پليمري آزمايش هائي انجام داد و در سال ١٨٦٦ در مورد مكانيسم انحلال – نفوذ[۱] در ارتباط با چگونگي نفوذ گازها در غشاء مطالبي ارائه نمود [۲و۳].

غشاءها براساس ساختار ساختماني به صورت متقارن يا نامتقارن، متخلخل يا غير متخلخل و منفرد يا مركب دسته‌بندي مي‌شوند. متناسب با ساختار غشاء و نوع گاز ورودي، مدل‌هاي مختلفي براي مكانيسم‌هاي انتقال گاز از آن‌ها وجود دارد كه از آن جمله مي‌توان به نفوذ نادسن، اثر غربال مولكولي (مكانيسم شارش تخلخلي[۲]) و مكانيسم انحلال- نفوذ اشاره نمود. مكانيسم هاي انتقال نه تنها در غشاءهاي فشرده (غير متخلخل) و متخلخل با هم متفاوتند، بلكه شرايط ساختاري و ريز ساختار غشاء نيز بر مكانيسم انتقال، اثر گذار خواهد بود. در همين رابطه در ادامه به تشريح چند حالت غشايي پرداخته مي شود.

غشاءهاي فشرده(پليمري): برخلاف غشاءهاي متخلخل كه اجزاء گازي عمدتاً به واسطه اختلاف اندازه و يا جرم

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۱۱۱۲۸۶۱ , فاكس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ , Email: mshariat@ut.ac.ir

مولکولي از يک ديگر جدا مي‌شوند، در غشاءهاي فشرده عمل جداسازي از طريق انحلال مولکول‌هاي گازي در سطح غشاء و نفوذ به درون ساختار آن انجام مي‌گيرد. بنابراين مكانيسم تراوايي معمولاً شامل سه مرحله جذب يا جذب سطحي در ناحيه بالا دستي، نفوذ از درون غشاء و تبخير يا دفع از ناحيه پايين دستي است که اين روش، مكانيسم انحلال– نفوذ ناميده مي‌شود. عمل كرد غشاءهاي فشرده به اين كه در دمايي كه بالاتر يا پايين تر از دماي شيشه‌اي قرار داشته باشد بستگي دارد. اين دما باعث تغيير در ساختار پليمري غشاء از حالت لاستيكي به حالت شيشه‌اي خواهد شد (غشاءهاي پليمري در دمايي بالاتر از دماي انتقال شيشه اي، حالت لاستيكي و در دماي كمتر از آن، حالت شيشه اي داشته و خواص پليمرها با توجه به اين كه در چه محدوده دمايي قرار دارند متفاوت مي باشد) [٤و٥]. از آنجا كه عمده غشاءهاي پليمري مورد استفاده در جداسازي گاز و مورد بحث در اين تحقيق از نوع شيشه‌اي مي‌باشند لذا قبل از مدل سازي، به تشريح اين نوع از غشاءها پرداخته مي شود:

غشاءهاي شيشه‌اي: حضور نواحي فشرده و ريز حجم هاي آزاد[۳] درون شبكه‌اي كه در حين سرد كردن و گذر از دماي شيشه‌اي به وجود مي‌آيند، باعث مي‌گردد كه مدل ساده حلاليت بر حسب قانون هنري در مورد پليمرهاي شيشه‌اي كارآئي نداشته باشد. جذب گازها درون پليمرهاي شيشه‌اي از ايزوترم پيچيده تري تبعيت مي‌نمايد كه به وسيله تركيب قانون هنري و قانون لانگموير به دست مي‌آيد. اين تئوري، تئوري جذب مضاعف ناميده مي‌شود. اين مدل وابستگي ضرايب حلاليت، نفوذ و تراوش پذيري به فشار گاز خوراک را در بازه وسيعي از آن، به خوبي نشان مي‌دهد. در فرمولاسيون اين مدل، فرضيات زير در نظر گرفته شده اند:

۱- اجزا تراوش‌پذير در غشاءهاي پليمري شيشه‌اي به دو صورت (هنري و لانگموير) جذب مي‌شوند.

۲- جذب گونه‌هاي تراوش‌پذير متحرك از يك رابطه خطي نظير قانون هنري پيروي مي‌نمايد [٤].

۳- نوع دوم جذب با گير افتادن مولكول‌ها در تعداد معيني از جايگاه‌ها، مطابق رابطه غير خطي لانگموير ارائه مي گردد.

٤- در ساختار غشاء همواره يك تعادل موضعي بين گونه‌هاي متحرك و غير متحرك در جايگاه‌هاي مختلف جذبي برقرار است.

۵- اجزا تراوش‌پذير كه در جايگاه هاي لانگموير جذب مي‌شوند، كاملاً غير متحرك بوده و در شار گذرنده از غشاء شركت نمي‌نمايند.

٦- نفوذ، تنها توسط گونه‌هاي متحرك صورت مي‌گيرد كه نيروي محركه آن اختلاف غلظت است [٤].

۷- ضريب نفوذ واقعي، ثابت و مستقل از غلظت و يا موقعيت موضعي در درون غشاء خواهد بود.

براساس فرضيات فوق معادلاتي بر مبناي عدم تحرك در جايگاه‌هاي جذب لانگموير حاصل شد، اما بعدها پيشنهاد گرديد كه ممكن است نياز نباشد كه مولكول‌هاي جذب شده در مكان‌هاي لانگموير كاملاً ثابت باشند. مطالعات بعدي نشان دادند كه مولكول‌هاي تراوش‌پذير در دو مكان مجزا، تحرك‌هاي متفاوتي دارند و مدل تحرك مضاعف براساس اختلاف در تحرك مولكول‌ها بيان گرديد. به‌اين ترتيب رابطه زير براي تعيين ضريب تراوش پذيري در غشاءهاي فشرده شيشه‌اي به دست آمد.

$$F = \frac{D_L}{D_H} \quad , \quad K = \frac{C_S\, b}{k_D}$$

$$P = k_D D_H \left[1 + \frac{F K}{(1 + b p_o)(1 + b p_L)} \right] \qquad (۱)$$

كه در آن $D_H\ [\frac{m^2}{s}]$ و $D_L\ [\frac{m^2}{s}]$، مشخصه ضرايب نفوذ ناشي از گراديان موضعي غلظت در دو مكان جذب هنري و لانگموير، $C_S \left[\frac{cc\,(gas)}{cc\,(polymer)}\right]$ ثابت اشباع حفره ها و $b\,[pa^{-1}]$ ضريب وابستگي و نسبت ثابت سرعت هاي جذب به دفع گاز در حفره ها را نشان مي‌دهد. ضمن اين كه $k_D[\frac{cc(gas)}{cc(polymer).pa}]$ ضريب حلاليت گاز و p_L, p_o به ترتيب فشار سمت خوراك و محصول مي‌باشند. در معادله (۱)، عبارت اول، تراوش ناشي از حلاليت است كه با قانون هنري تعريف مي‌شود و عبارت دوم تراوشي است كه با قانون لانگموير حاصل مي‌گردد. [٦ و ٤].

غشاءهاي متخلخل: انتقال گاز در غشاءهاي متخلخل اساساً با انتقال گاز در غشاءهاي فشرده متفاوت است. در غشاءهاي متخلخل، گازها به واسطه اختلاف جرم مولكولي يا اندازه از يک ديگر جدا مي‌شوند. براي بررسي ميزان

نفوذ گاز در غشاء متخلخل فرض مي‌شود كه غشاء، از يک دسته لوله موئين با شعاع‌هاي متفاوت تشكيل شده باشد. سپس بر اساس تئوري سينيتيک گازها، شار نفوذ در يكي از لوله هاي موئين محاسبه شده و در نهايت براي تمام لوله هاي موئين به دست مي‌آيد. براي دست يابي به يک مدل مناسب فرضيات زير در نظر گرفته مي‌شوند:

۱- در يک غشاء متخلخل نامتقارن، منافذ موجود در سطح به صورت لوله هاي موئينه مي باشند كه توزيع اندازه تخلخل‌ها از تابع نرمال زير تبعيت مي‌كند:

$$N(r)=\frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-0.5\left(\frac{r-\bar{r}}{\sigma}\right)^2\right] \quad (۲)$$

كه در آن $\bar{r}$ [m] شعاع متوسط، N_t تعداد كل منافذ كه شعاع آن‌ها از صفر تا r_{max} (حداكثر شعاع حفرات) است و σ [m] انحراف استاندارد مي‌باشد.

۲- گراديان فشار در داخل غشاء باعث جا به جايي مولكول‌هاي گاز در منافذ مي‌شود و هم زمان تعادل جذب در تمام نقاطي كه امكان جذب وجود دارد، برقرار مي‌شود. بنابراين مولكول‌ها، نه تنها طبق مكانيزم‌هاي معمول انتقال در توده گاز جا به جا مي‌شوند بلكه تحت تأثير نيروهاي جاذبه و دافعه بين جنس غشاء و مولكول گاز، جذب سطحي مي گردند كه مقدار گاز انتقال يافته با جذب و دفع، در انتقال جرم كلي تأثير چنداني ندارد [۷].

۳- با اين كه حضور مولكول‌ها در فاز گاز و فاز جذب شده پذيرفته شده است، تبادل سريع بين اين دو حالت در طي عبور گاز از غشاء، ناديده گرفته شده و گراديان فشار در طول آن خطي در نظر گرفته مي‌شود.

٤- فرض مي‌شود كه مولكول‌هاي جذب شده روي سطح غشاء و ديواره هاي منافذ متحرک بوده و در شار كل شركت دارند [۷]

انتقال مولكول‌ها در فاز گاز: انتقال گاز در لوله هاي موئين بر اساس تئوري سينيتيک گازها با سه مكانيزم زير مطرح مي‌باشد:

۱) جريان نادسن،
۲) جريان لغزشي[۴]،
۳) جريان ويسكوز.

ميزان انتقال از طريق هر يك از مكانيسم هاي فوق، بسته به اندازه نسبي شعاع منافذ (r [m]) و مسير آزاد پويش مولكولي گاز (λ [m])، تعيين مي گردد. وقتي كه $\frac{r}{\lambda}<0.05$ باشد جريان نادسن برقرار باشد، در صورتي كه $\frac{r}{\lambda}=0.05-50$ باشد جريان لغزشي و در صورتي كه $\frac{r}{\lambda}>50$ باشد جريان ويسكوز برقرار است. مقدار كل گاز تراوش‌پذير كه مجموع مكانيزم‌هاي فوق است از انتگرال گيري روي كل سيستم لوله هاي موئين (منافذ) به دست مي‌آيد [۷].

مسير آزاد ميانگين از رابطه زير قابل محاسبه خواهد بود:

$$\lambda=\frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N\bar{p}} \quad (۳)$$

كه در آن $\bar{p}$ [pa] فشار متوسط در طول غشاء، R ثابت عمومي‌گازها، T [°K] دماي مطلق، d [m] قطر مولكول‌هاي گاز و N عدد آووگادرو است.

در هريک از لوله هاي موئين معادلات زير به ترتيب براي هر سه مكانيزم جريان، نافذ است [۷]:

جريان نادسن:

جريان ويسكوز:

$$q_K=\frac{2\pi r^3}{3}\left[\frac{8RT}{\pi M}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\Delta p}{LRT}\right]=\left[\frac{32\pi}{9MRT}\right]^{\frac{1}{2}}\frac{r^3\Delta p}{L} \quad (۴)$$

جريان لغزشي:

$$q_V=\frac{\pi r^4\bar{p}\Delta p}{8\eta RTL} \quad (۵)$$

$$q_{sl}=\frac{\pi r^3\Delta p}{M\bar{C}L} \quad (۶)$$

كه در آنها L [m] طول منافذ، η [pa.s] ويسكوزيته گاز، M جرم مولكولي و $\bar{C}$ [m/s] سرعت متوسط مولكول‌هاي گاز كه به صورت رابطه زير تعريف مي‌شود:

$$\bar{C}=(8RT/\pi M)^{\frac{1}{2}} \quad (۷)$$

دبي كل گاز(Q_g [kmol/s])، از مجموع سه جريان فوق و انتگرال گيري روي محدوده اندازه منافذ به دست مي‌آيد:

$$Q_g=Q_K+Q_{sl}+Q_V \quad (۸)$$

$$Q_g=\sum_{r=0}^{0.05\lambda}N(r)q_k+\sum_{r=0.05\lambda}^{50\lambda}N(r)q_{sl}+\sum_{r=50\lambda}^{r_{max}}N(r)q_V \quad (۹)$$

اگر توزيع اندازه منافذ از معادله تابع توزيع نرمال جايگزين شود و به جاي مجموع ها در معادله فوق، انتگرال به كار رود رابطه‌اي به صورت زير به دست مي‌آيد [۷]:

$$Q_g=\frac{N_t}{L}[G_1I_1+G_2I_2+G_3I_3]\Delta p \quad (۱۰)$$

كه در آن G و I هاي مختلف برابر مقادير زير مي باشند:

$$G_1=\left[\frac{32\pi}{9MRT}\right]^{\frac{1}{2}} \quad , \quad G_2=\frac{\pi}{M\overline{C}} \quad , \quad G_3=\frac{\pi\overline{p}}{8\eta RT}$$
(۱۱)

$$I_1=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\int_{r=0}^{0.05\lambda} r^3\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r-\overline{r}}{\sigma}\right)^2\right]dr$$
(۱۲)

$$I_2=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\int_{r=0.05\lambda}^{50\lambda} r^3\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r-\overline{r}}{\sigma}\right)^2\right]dr$$
(۱۳)

$$I_3=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\int_{r=50\lambda}^{r_{\max}} r^4\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r-\overline{r}}{\sigma}\right)^2\right]dr$$
(۱۴)

با توجه به توزيع اندازه منافذ و شرايط عملياتي، سهم اين مكانيزم‌ها در انتقال كل گاز تغيير مي‌كند. تنها در صورتي كه $r_{\max} > 50\lambda$ باشد هر سه مكانيزم در انتقال گاز شركت دارند.

جريان سطحي : همان طور كه در غشاءهاي فشرده، گاز در سطح غشاء جذب شده و سپس نفوذ مي‌كند، در غشاءهاي متخلخل نيز قسمتي از مولكول‌هاي گاز بر روي ديواره منافذ جذب شده و منتقل مي‌شود. براي محاسبه مقدار جريان سطحي، براساس موازنه دو بعدي نيرو بر روي يك فيلم جذب شده، رابطه زير ارائه شده است [۷]:

$$\frac{Q_S}{A_p}=\frac{RT\rho_{app}}{1000\,\tau\,C_R S_s L_p}\int\frac{\mathrm{X}^2}{p}dp \qquad (۱۵)$$

كه در آن $Q_S\ [kmol/s]$ دبي گاز منتقل شده توسط جذب سطحي، τ ضريب پيچش منافذ، $\rho_{app}\ [kg/m^3]$ دانسيته ظاهري غشاء، $C_R\ [kg/(s.m^2)]$ ضريب مقاومت در مقابل انتقال مولكول‌هاي جذب شده، $X\ [kmol/kg]$ مقدار گاز جذب شده در هر كيلو گرم از ماده غشاء بوده و $S_S\ [m^2/\mathrm{kg}]$ مساحت سطح مقطع منافذ، $A_p\ [m^2]$ مساحت سطح داخلي منافذ غشاء كه مولكول‌هاي جذب شده بر روي آن متحرك هستند, مي‌باشد و با استفاده از تعريف توزيع اندازه منافذ به ترتيب زير محاسبه مي‌شوند:

$$A_p=\pi I_4 \ , \ S_S=2\pi LI$$

$$I_4=\int_{r=0}^{r_{max}}N(r)r^2dr \quad I_5=\int_{r=0}^{r_{max}}N(r)rdr$$
(۱۶)

در روابط فوق $L=\tau L_p$ مي‌باشد. با توجه به معادلات (۱۵) الي (۱۶)، دبي كل جريان سطحي به صورت زير نوشته مي‌شود:

$$Q_S=\frac{RT\rho_{app}}{2000\,\tau\,C_R L^2}\frac{I_4}{I_5}\int_{p_L}^{p_o}\frac{\mathrm{X}^2}{p}dp \qquad (۱۷)$$

پس براي محاسبه Q_S اطلاعاتي در مورد ساختار غشاء از قبيل $\overline{r},L,\sigma,\tau,\rho_{app}$ و نوع تعادل جذب كه X را مشخص مي‌كند و تحرك اجزاء جذب شده كه C_R را مشخص مي‌كند لازم است. در رابطه (۱۸)، X ايزوترم جذب مي‌باشد و چنانچه از قانون هنري براي جذب استفاده شود، جريان سطحي از رابطه (۱۹) حاصل مي گردد:

$$X=k_D p \qquad (۱۸)$$

$$Q_S=\frac{RT\rho_{app}}{2000\,\tau\,C_R L^2}\frac{I_4}{I_5}\int_{p_L}^{P_o}k_D{}^2pdp=A_2^{'}\frac{I_4}{I_5}\overline{p}\Delta p \qquad (۱۹)$$

كه $A_2^{'}\ [kmol/(m\,s\,pa^2)]$ از رابطه زير محاسبه مي‌شود :

$$A_2^{'}=\frac{RT\,\rho_{app}}{2000\quad\tau\,C_R L^2}k_D{}^2 \qquad (۲۰)$$

دبي كل جريان گاز، Q_{tota} از حاصل جمع جريان در فاز گاز Q_g و جريان سطحي Q_S حاصل مي گردد. بنابراين عبارت دبي كل جريان گاز در غشاء متخلخل به صورت زير نوشته مي‌شود:

$$Q_{total}=Q_g+Q_S=\frac{N_t}{L}\left[G_1I_1+G_2I_2+G_3I_3\right]\Delta p+\ldots$$
$$A_2^{'}\frac{I_4}{I_5}f(p,\ldots)$$
(۲۱)

و تراوايي گاز ($J\ [kmol/(m^2.s.pa)]$) با توجه به معادله (۲۱) به اين شكل قابل تعريف مي باشد:

$$J_{total}=\frac{Q_{total}}{S_{total}\ \Delta p}=A_1\left[G_1I_1+G_2I_2+G_3I_3\right]+\ldots$$
$$A_2\frac{I_4}{I_5}\frac{f(p,\ldots)}{\Delta p}$$
(۲۲)

كه $S_{total}\ [m^2]$ سطح كل غشاء و $A_1\ [m^{-3}]$ و $A_2\left[\frac{Kmol}{m^3.s.Pa^2}\right]$ به صورت روابط زير بيان مي‌شود:

$$A_1=\frac{N_t}{S_{total}L}\ ,\ A_2=\frac{RT\rho_{app}}{2000\,\tau\,C_R L^2 S_{total}}s^2 \qquad (۲۳)$$

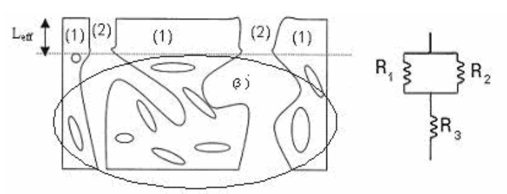
اگر ساده ترين حالت تعادل جذب (قانون هنري) براي تعادل بين گاز و غشاء در نظر گرفته شود، رابطه زير براي تراوايي حاصل مي‌گردد [۷]:

$$J_{total}=A_1\left[G_1I_1+G_2I_2+G_3I_3\right]+A_2\frac{I_4}{I_5}\overline{p} \qquad (۲۴)$$

مدل سازي غشاء نامتقارن متخلخل

در خصوص مدل سازي غشاءهاي نامتقارن مورد استفاده براي جداسازي گازها مطالعات محدودي تاكنون انجام گرفته است كه از جمله آنها مي توان به تحقيقات Rangarajan و همكارانش [۷] در سال ۱۹۸٤ اشاره نمود. در اين تحقيق براي مدل سازي عمل كرد غشاء نامتقارن از مدل شارش تخلخلي به تنهايي استفاده شده است و در سال ۱۹۸۸ Tremblay [۱۱] و در ادامه تحقيق Rangarajan از روش Simplex براي تعيين مشخصه هاي مجهول مدل ارائه شده استفاده نمودند. در سال ۱۹۹۰ Wang و همكارانش [۱۰] براي تعيين مشخصات غشاء نامتقارن با تخلخل سطحي كم و حفرات كوچك مدلي را ارائه و ادعا نمودند كه انتقال گازها در حفرات، تنها توسط جريان‌هاي نادسون و ويسكوز صورت مي گيرد و شار كل عبوري نه تنها شامل اين دو جريان بلكه جريان انحلال-نفوذ حاصل از عبور گازها از قسمت فشرده سطحي را نيز در بر مي گيرد. به علاوه آنها ضريب تراوش‌پذيري را مستقل از فشار فرض كرده و براي تعيين مشخصات غشاء تراوايي كل گاز مورد نظر را در اختلاف فشارهاي مختلف اندازه گرفته و سپس تراوايي كل را برحسب فشار متوسط ترسيم و در نهايت مقدار تراوايي كل گاز را در فشار صفر(براساس شكل حاصل) برون‌يابي نمودند. در ادامه تحقيقات انجام گرفته در اين زمينه در اين تحقيق سعي شده است كه يك مدل كلي با در نظر گرفتن كليه جوانب امر ارائه شود.

در اين تحقيق، غشاءهاي نامتقارن مورد بحث غشاءهايي با تخلخل سطحي كم مي‌باشند كه براي آنها سه ناحيه جداگانه در نظر گرفته شده كه در شكل (۱) اين نواحي و تشابه الكتريكي اين نوع از غشاء ها مشخص گرديده اند.



شكل ۱ : شمايي از غشاء نامتقارن و مدار مقاومت الكتريكي معادل.

اين نواحي به ترتيب عبارتند از: قسمت فشرده ناحيه سطحي (ناحيه شماره ۱) با ضخامت L_{eff} (ضخامت مؤثر جداسازي)، تخلخل ناحيه سطحي (ناحيه شماره ۲) و شبكه كاملاً متخلخل (ناحيه شماره ۳).

با توجه به مدل‌هاي قبلي ارائه شده براي غشاءهاي نامتقارن، فرض مي‌شود كه ناحيه ۳ مشخص شده در شكل (۱) تخلخل بسيار بالايي داشته و مقاومت آن در مقابل عبور جريان گاز قابل اغماض است $(R_3 \cong 0)$. بنابراين جريان گاز هنگام عبور از اين نوع غشاء ها با دو مقاومت موازي مواجه مي‌شود و با توجه به تشابه الكتريكي، جريان كل گاز عبوري از غشاء به صورت زير بيان مي‌گردد:

$$I_{total} = I_1 + I_2 ,\quad Q_{total} = Q_1 + Q_2 \qquad (۲۵)$$

كه در آن Q_{total} $\left[\frac{kmol}{s}\right]$ دبي كل جريان گاز، Q_1 دبي جريان گاز عبوري از قسمت چگال و Q_2 دبي جريان گاز عبوري از منافذ سطح غشاء مي‌باشد. بر اساس مدل عنوان شده براي محيط هاي متخلخل، دبي كل گاز عبوري از منافذ مطابق رابطه زير محاسبه مي‌شود :

$$Q_2 = \frac{N_t}{L}(G_1 I_1 + G_2 I_2 + G_3 I_3)\Delta p + A_2' \frac{I_4}{I_5}\bar{p}\Delta p \qquad (۲۶)$$

با توجه به اين كه عبور گاز از قسمت فشرده ناحيه سطحي از مكانيزم انحلال- نفوذ تبعيت مي‌كند بنابراين دبي جريان عبوري براي اين حالت به صورت زير قابل بيان مي باشد :

$$Q_1 = \mathrm{P}\ \mathrm{S}_1 \frac{\Delta p}{\mathrm{L}_{eff}} \qquad (۲۷)$$

كه در آن $S_1[m^2]$ مساحت قسمت فشرده ناحيه سطحي، $\Delta p\ [pa]$ اختلاف فشار، $\mathrm{L}_{eff}\ [m]$ ضخامت ناحيه سطحي و $\mathrm{P}\left[\frac{kmol.m}{m^2.pa.s}\right]$ ضريب تراوش پذيري مي‌باشد.

از تركيب روابط(۲٦) و (۲۷) دبي كل جريان گاز عبوري از غشاء نامتقارن متخلخل و رابطه تراوايي آن به صورت زير بيان مي‌گردد:

$$Q_{total} = \frac{N_t}{L}(G_1 I_1 + G_2 I_2 + G_3 I_3)\Delta p + A_2' \frac{I_4}{I_5}\bar{p}\Delta p + \ldots$$
$$\mathrm{P}S_1 \frac{\Delta p}{\mathrm{L}_{eff}} \qquad (۲۸)$$

$$J_{total} = \frac{Q_{total}}{\Delta p\, S_{total}} \qquad (۲۹)$$

بنابراين

$$J_{total}=\frac{N_t}{L\,S_{total}}(G_1I_1+G_2I_2+G_3I_3)+\frac{A'_2}{S_{total}}\frac{I_4}{I_5}\bar{p}\ \ +...\ \frac{S_1}{S_{total}}\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{L_{eff}}}$$

(۳۰)

كه در آن $[m^2]$ S_{total} سطح كل غشاء و J_{total} تراوايي گاز مي‌باشد. ضمن اين كه تخلخل سطحي بر اساس رابطه زير بيان مي‌شود :

$$\varepsilon=\frac{S_2}{S_{total}}\quad\Rightarrow\quad\frac{S_1}{S_{total}}=1-\varepsilon \qquad (۳۱)$$

كـه $[m^2]$ S_2 سـطح منافـذ و ε تخلخـل سـطحي مي‌باشند.

در غشاءهاي نامتقارن مناسب براي جداسازي گازهـا معمولاً $\varepsilon \langle\ 10^{-5}$ مي‌باشد[۸]. بنابراين :

$$\frac{S_1}{S_{total}}=1-\varepsilon\cong 1\quad\Rightarrow\quad S_1\cong S_{total} \qquad (۳۲)$$

در اين حالت رابطه (۳۰) به صورت زير بيان مي‌شود :

$$J_{total}=A_1(G_1I_1+G_2I_2+G_3I_3)+A_2\frac{I_4}{I_5}\bar{p}\ \ +\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{L_{eff}}} \qquad (۳۳)$$

كه در آن

$$A_1=\left[\frac{1}{m^3}\right]\ ,\ A_2=\frac{A'_2}{S_{total}}\ ,\ A_1=\frac{N_t}{L\ S_{total}} \qquad (۳۴)$$

و

$$A_2=\left[\frac{kmol}{m^3.s.pa^2}\right] \qquad (۳۵)$$

مي باشد.

در رابطه (۳۳) G_2, G_1 مقادير ثابت و P, G_3 به فشار بستگي داشته و $\mathrm{L_{eff}}$ مشخصه ساختاري غشاء است كه بر اساس تصاوير SEM[5]، مقدار آن مشخص مي‌شود . I_2 ،I_1 ، I_3 ، I_4 و I_5 تـابعي از $\bar{r}$ ، σ، فشـار و $\sigma,\bar{r},A_2,A_1$ مشخصه هاي مجهول رابطه فوق بوده و بايد تعيين شـوند. براين اساس، رابطه (۳۳) تابعي غير خطي از فشار بـوده و. اگـر مقـادير تراوايـي گـاز خـالص (J_{total}) در اخـتلاف فشارهاي مختلف معلوم باشد، براي تعيـين مجهـول هـاي رابطه مي‌توان از رگرسيون غير خطي استفاده نمود.

تعيين مشخصه هاي مجهول مدل

با توجه به رابطه (۳۳) تراوايي يك گاز خالص تابـع غير خطي از فشار متوسط بوده و براي محاسبه مقـدار آن، مجهول هاي $\sigma,\bar{r},A_2,A_1$ بايد مشخص شوند. به همـين منظور اگر مقادير تراوايي گاز خالص J_{total} (متغير وابسته) در فشارهاي متوسط $\bar{p}$ (متغير مستقل) معلوم باشـد، بـا استفاده از "رگرسيون غيـر خطـي" بهتـرين منحنـي قابـل برازش بر نقاط تجربـي موجـود تعيـين شـده و در نتيجـه مقادير مشخصه هاي مجهول به دست مي‌آيد.

براي انجام رگرسـيون غيرخطـي، تـابعي بـه صـورت مجموع مربعات تفاوت بين تراوايي محاسبه شـده (J_{calc}) توسط رابطه (۳۳) و تراوايي تجربي ($J_{\exp}$)، قابل تعريـف مي باشد:

$$SS_R=\sum_{i=0}^{n}(J_{\exp i}-J_{calci})^2 \qquad (۳۶)$$

كه در آن n تعداد داده هاي تجربي مي‌باشد. تابع SS_R را به عنوان تابع هدف در نظر گرفته و بـا بـه كـارگيري يـك روش مناسب بهينه سازي، مقاديري از پارامترهاي مجهول ($\sigma,\bar{r},A_2,A_1$) كه مقدار تابع هدف را حداقل مـي‌كننـد، محاسبه مي‌شود.

روش تعيين مشخصه ها : از آن جا كه روش‌هاي بهينـه سازي براي انجام محاسبات، به يك نقطه شروع نياز دارنـد به همين دليل مرتبه اعدادي كه مي‌توان به مشخصه هـاي موجود اختصاص داد، بايد تعيين شوند. كه در زير در مورد هر يك از آنها بحث مي‌گردد:

($\bar{r}$): با توجه به‌اين كه مقدار حداكثر شعاع حفرات (r_{max})، مشخص مي‌باشد، پس شعاع متوسط حفرات ($\bar{r}$)، مقداري در بازه (r_{max} و ۰) مي‌تواند داشته باشد.

(σ): براساس تعريف تابع دانسيته احتمال[6] كه به صـورت $f(r)=\frac{N(r)}{N_t}$ بيان مي‌شود، رابطه زير برقرار مي‌باشد:

$$\int_0^{\infty} f(r)dr=1 \qquad (۳۷)$$

اگر احتمال حضور حفـرات بـا شـعاع بزرگتـر از r_{max} برابر صفر فرض شود، بنابراين:

$$\int_0^{r_{max}} f(r)dr=1 \qquad (۳۸)$$

در نتيجه انحراف از معيار(σ) و $\bar{r}$ مقاديري را قبول مي‌كنند كه رابطه (۳۸) برقرار گردد.

(A_1 و A_2): با فرض اين كه مقـادير σ و $\bar{r}$ معلـوم باشـد و A_1 و A_2 را به عنوان متغيرهاي مستقل با X_2 ، X_1 و J_{total}

را به عنوان متغير وابسته با Y جايگزين نمائيم، رابطه (۳۳) به صورت زير بيان مي شود:

$$Y_i = a_i X_1 + b_i X_2 + c_i \qquad (۳۹)$$

كه در رابطه بالا مقادير ضرايب عبارتند از:

$$a_i = G_1 I_{1,i} + G_2 I_{2,i} + G_{3,i} I_{3,i}$$
$$b_i = \frac{I_{4,i}}{I_{5,i}} \overline{p_i} \quad , \quad c_i = \frac{P_i}{L_{eff}} \qquad (۴۰)$$

a_i، b_i و c_i در يك فشار متوسط، مقادير ثابتي مي‌باشند، بنابراين:

$$SS_R = \sum_{i=1}^{n} [Y_{\exp i} - (a_i X_1 + b_i X_2 + c_i)]^2 \qquad (۴۱)$$

براي يافتن نقطه حداقل تابع، از اين تابع نسبت به X_1 و X_2 مشتق جزئي گرفته و معادلات به دست آمده را برابر صفر قرار مي‌دهيم بنابراين:

$$\frac{\partial SS_R}{\partial X_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial SS_R}{\partial X_2} = 0 \qquad (۴۲)$$

با حل دستگاه معادلات به دست آمده مقادير A_1 و A_2 به دست آمده و مرتبه آنها مشخص مي‌شود. بنابراين مسئله بهينه سازي در اين تحقيق به صورت زير قابل تعريف مي باشد :

$$\min \; SS_R(A_1, A_2, \bar{r}, \sigma) \quad subject \;\; to:$$
$$LB_{A_1} < A_1 < UB_{A_1}$$
$$LB_{A_2} < A_2 < UB_{A_2}$$
$$0 < \bar{r} < r_{\max}$$
$$\int_0^{r_{\max}} \frac{N(r)}{N_t} dr = 1 \qquad (۴۳)$$

متناسب با مرتبه به دست آمده براي A_1 و A_2 مقاديري اختياري به عنوان ابتدا و انتهاي بازه مربوطه (LB_{A1} و UB_{A_1} و LB_{A1} و UB_{A_2}) در نظر گرفته مي‌شود.

براي تعيين نقطه بهينه تابع موجود، روش بهينه سازي كه دامنه عمل آن را بتوان محدود كرد (constrained method) مورد نياز است. به همين دليل از روش Quasi Newton و تابع Fmincon نرم افزار Matlab7 كه قابليت پذيرش قيود خطي و غير خطي را دارد، استفاده شده است.

با روش Quasi Newton براي نقاط شروع مختلف، حداقل هاي متفاوتي حاصل مي‌شود (Local Minimums). به همين دليل از تركيب روش Quasi Newton و الگوريتم ژنتيك كه در واقع نوعي الگوريتم تركيبي[۷] محسوب مي شود استفاده شده است. براساس الگوريتم ژنتيك از نواحي مختلف دامنه عمل تابع هدف، جمعيت هايي از نقاط شروع انتخاب شده و براي هر كدام از نقاط موجود در هر جمعيت، با استفاده از روش Quasi Newton نقطه بهينه محاسبه مي‌شود و با مقايسه پاسخ‌هاي به دست آمده، كمترين مقدار به عنوان نقطه بهينه جمعيت مذكور ذخيره شده و بعد از اعمال اين روش براي كليه جمعيت ها، نقطه بهينه اصلي از مقايسه مقادير ذخيره شده، تعيين مي‌شود.

نتايج

براي يك غشاء مشخص به منظور پياده سازي مدل رياضي مذكور علاوه بر مشخصه هايي كه در ذيل ذكر شده مي بايست مقادير تراوايي گاز مورد نظر در فشارهاي متوسط نيز معلوم باشد. با توجه به اين كه انجام چنين آزمايش هائي امكان پذير نبود از اين رو از نتايج تجربي كه Rangarajan و همكاران [۷] و همكارانش در مورد گاز آرگون و Wang و همكاران [۱۰] و همكارانش در مورد گاز نيتروژن در غشاء هاي نامتقارن پلي سولفوني به دست آورده اند استفاده شده است.

جدول۱ : مشخصه هاي مدل جذب مضاعف و ضرايب نفوذ در پلي‌سولفون[۹].

مشخصه	Ar	N_2
$k_D\left(\frac{cm^3}{cm^3.atm}\right)$	0.15	0.0753
$C_S\left(\frac{cm^3}{cm^3}\right)$	6.72	9.98
$b\left(\frac{1}{atm}\right)$	0.0317	0.0156
$D_H \times 10^8 (\frac{cm^2}{s})$	1.7	1.03
$D_L \times 10^8 \left(\frac{cm^2}{s}\right)$	0.639	0.468

جدول ۲: قطر مولكولي و ويسكوزيته گازها[۹].

گاز	قطر مولكولي d [°A]	ويسكوزيته $\eta \times 10^7$ $[pa.s]$
Ar	3.542	222
N_2	3.798	178

با توجه به اين كه در اين تحقيق از تركيب مدل هاي شارش تخلخلي و جذب مضاعف استفاده شده است، وجود

مشخصه هاي جذب مضاعف (b، S و C_S)، ضرايب نفوذ هنري و لانگموير(D_H و D_L) نيز براي زوج گاز- پليمر ضروري بوده تا بتوان ضرايب تراوش پذيري مورد نياز را محاسبه نمود و در مدل شارش تخلخلي براي محاسبه پويش آزاد ميانگين گازها(λ)و G_3، به قطر مولكولي و ويسكوزيته گازها نياز مي باشد كه در جداول (۱) و (۲) نمونه‌اي از آنها در مورد گازهاي آرگون و نيتروژن ارائه شده است [۹]. نتايج به دست آمده براي مشخصه هاي مدل كه بر اساس روش ارائه شده در قسمت تعيين مشخصه هاي مدل به دست آمده در جداول (۵) و (٦) ارائه شده است.

جدول۳ : مقادير تراوايي گاز نيتروژن [١٠]

تراوايي $J_{exp}\times10^{11}[Kmol/m^2.s.pa^2]$	فشار سمت خوراك * $P_o\times10^{-5}[pa]$
0.216	1.15
0.216	1.28
0.205	1.73
0.220	1.93
0.233	2.40
0.227	3.00
0.259	3.43
0.255	3.96
0.281	4.47
0.277	5.00
0.286	5.53
0.307	6.04
0.324	6.57

* (فشار سمت محصول) $p_L=1\times10^5 pa$

جدول ۴ : مقدار تراوايي گاز آرگون در غشاء پلي سولفون[۷].

تراوايي $J_{exp}\times10^{10}[Kmol/m^2.s.pa^2]$	فشار سمت خوراك * $P_o\times10^{-6}[pa]$
0.431	0.50
0.485	0.95
0.526	1.43
0.628	1.84
0.703	2.31

* (فشار سمت محصول) $p_L=0pa$

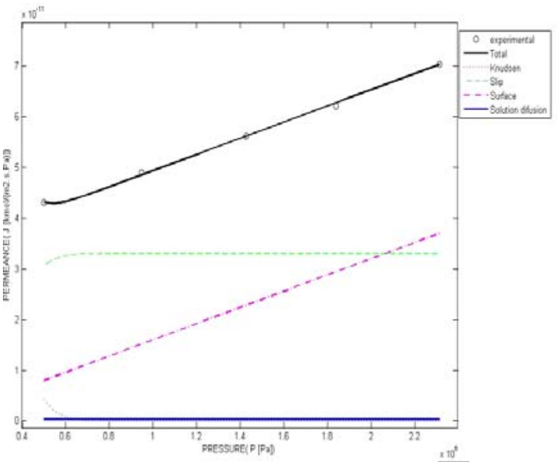
براي درك بهتر اهميت مشخصه هاي به دست آمده، تراوايي كل به تفكيك نوع جريان در مورد گاز آرگون در شكل (۲) رسم شده است.

جدول۵ : مقادير مشخصه هاي مدل در مورد تراوايي گاز نيتروژن $L_{eff}=20000^oA$.

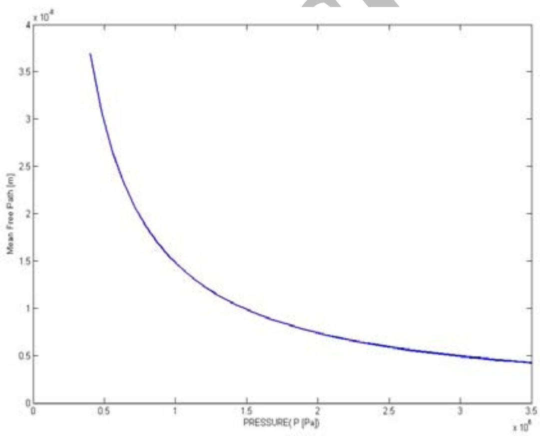
$A_1\times10^{-16}[1/m^3]$	6.13
$A_2\times10^{10}[Kmol/m^3.s.pa^2]$	8.40
$\bar{r}$ (°A)	47.34
σ (°A)	5.05

جدول۶ : مقادير پارامترهاي مدل در موردتراوايي گاز آرگون درغشاء پلي سولفون $L_{eff}=5000^oA$.

$A_1\times10^{-19}[1/m^3]$	2.74
$A_2\times10^{8}[Kmol/m^3.s.pa^2]$	1.74
$\bar{r}$ (°A)	17.61
σ (°A)	3.46



شكل ۲ : تراوايي حاصل از جريان‌هاي مختلف گاز آرگون (L_{eff}=5000°A) .



شكل ۳ : تغييرات مقدار پويش آزاد ميانگين مولكول گاز آرگون بر حسب فشار.

به‌اين ترتيب براساس نتايج ارائه شده، با تعيين مشخصه هاي مدل مي‌توان تراوايي حاصل از جريان‌هاي

مختلف در غشاء مورد نظر را، محاسبه و چگونگي عمل كرد غشاء در جداسازي گازها را مورد بررسي قرار داد. متناسب با توزيع اندازه منافذ و شرايط عملياتي، سهم جريان‌هاي نادسن، لغزشي و ويسكوز در انتقال گاز تغيير كرده و در صورتي هر سه مكانيزم در انتقال نقش دارند كه $r_{max} > 50\lambda$ باشد. در مورد گاز آرگون با توجه به شكل (۲) در اين محدوده از فشار عملياتي و بر اساس توزيع در نظر گرفته شده براي شعاع منافذ، جريان ويسكوز در انتقال گاز نقش ندارد و در فشارهاي بسيار كم به علت افزايش مقدار پويش آزاد ميانگين (λ) جريان نادسن برقرار مي باشد كه با كمي افزايش فشار، به دليل كاهش λ، مقدار اين جريان به صفر ميل نموده و هم چنان ناچيز باقي مي‌ماند. در محدوده فشار عملياتي، و توزيع به دست آمده براي اندازه حفرات، عمده انتقال مولكول‌ها در فاز گاز به وسيله جريان لغزشي صورت مي‌گيرد، و مقدار اين جريان با افزايش فشار، بيشتر شده و سپس تغييرات آن با فشار، ناچيز مي‌گردد. با توجه به رابطه (۱۲) ميزان تراوايي حاصل از جريان لغزشي در يک غشاء خاص، به مقدار λ بستگي داشته و به همين دليل روند تغييرات λ گاز آرگون، برحسب فشار در شكل (۳) رسم شده است. همان گونه كه مشاهده مي‌شود در فشارهاي كم شيب تغييرات λ زياد و با افزايش فشار ميزان تغييرات ناچيز مي‌گردد و به همين دليل با افزايش فشار، تفاوت مقدار تراوايي حاصل از جريان لغزشي در فشارهاي مختلف بسيار كم به دليل رابطه مستقيم تراوايي حاصل از جريان سطحي با فشار (رابطه ۱۹)، در فشارهاي پايين مقدار تراوايي كم و با افزايش فشار بيشتر مي گردد. در شكل (۲) تراوايي حاصل از مكانيزم انحلال- نفوذ و تراوايي كل كه برابر با مجموع تراوايي حاصل از انواع مختلف جريان‌ها مي‌باشد رسم شده اند.

نتيجه گيري

مدل ارائه شده در اين تحقيق، در راستاي تكميل تحقيقات قبلي [۹] يک مدل كلي است كه بر خلاف ساير مدل‌هاي ارائه شده، كليه شرايط موجود در يک غشاء نامتقارن را مد نظر قرارداده و به اين ترتيب مدل سازي غشاء هاي مركب و نامتقارن را حتي الامكان منطبق بر واقعيت مي سازد. بديهي است در صورت دست يابي به داده هاي بيشتر مي توان به نتايج دقيق تري نيز دست يافت. اين مدل مي‌تواند در شبيه سازي و بهينه سازي عمل كرد مدول‌هاي جداسازي غشاءيي گازها به عنوان مدل بيان كننده عمل كرد درون غشاء مورد استفاده قرار گيرد. روش بهينه سازي ارائه شده براي تعيين پارامترهاي مجهول، روشي جديد محسوب شده و نتايج حاصل از مدل سازي به دست آمده در اين تحقيق مناسب بودن اين روش را تأييد مي نمايد و در نتيجه روشي تحليلي براي تعيين مشخصات مربوط به انتقال جرم گاز در غشاءهاي پليمري بر اساس داده‌هاي آزمايشگاهي حاصل شده است.

مراجع

1 - Setford, S. J. (1995). *A basic introduction to separation science*. Rapra Technology LTD.

2 - Madaeni, S. S. (2003). *Membranes and Membrane Processes* , Tagh-Bostan Publication, Iran.

3 - Chauhan, R. S. and Panday, P. (2001). "Membrane for gas separation." *Prog. Polym. Sci.,* Vol. 26, PP. 853-893.

4 - Kesting, R. E. and Fritzche, A. K. (1993). *Polymeric gas separation membranes*. Wiley Interscience Publishers., New York.

5 - Seader and Henley. (1998). *Separation process principles*. John Wiley and Sons., New York.

6- Hojjati, S. A. (2002). *The Modeling of Multi-component gas mixture transport through membranes*, M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

7 - Rangarajan, R., Mazid, M. A. and Matsuura, Sourirajan, T. S. (1984). "Permeation of pure gases under pressure through asymmetric porous membranes. Membrane characterization and prediction of performance." *Ind. Eng. Chem. Process Des.Dev*, Vol. 23, PP. 79-87.

8 - Wang, D., Li, K. and Teo, W. K. (1995). "Effects of temperature and pressure on gas permselection properties in asymmetric membranes." *Journal of membrane science*, Vol. 105, No. 1-2, PP. 89-101.

9 - Momeni, M. (1997). *Transport of multi-component gas mixture through membranes*, M.S. Thesis, Department of chemical engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

10 - Wang, D., Xu, R., Jiang, G. and Zhu, B. (1990). "Determination of surface dense layer structure parameters of the asymmetric membrane by gas permeation method." *Journal of membrane science*, Vol. 52, No. 1, PP. 97-108.

11 -Tremblay, A. Y., Fouda, A., Matsuura,T. and Sourirajan, S. (1988). "The use of the simplex method to characterize dry cellulose acetate membrane for gas separations." *Canadian Journal of Chemical* Engineering, Vol. 66, PP. 1027-10430

واژه هاي انگليسي به ترتيب استفاده در متن

1 - Solution-diffusion Model
2 - Pore Flow Model
3 - Microvoids
4 - Slip Flow
5 - Scanning Electron Microscopy (SEM)
6 - Probability Density Function
7 - Hybrid Algorithm