

# طراحی و ساخت یک واحد آزمایشگاهی برای جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید از متان با استفاده از تماس دهنده غشایی

فرزاد آشویی، سید عباس موسوی\*<sup>+</sup>، رضا روستا آزاد

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

**چکیده:** جداسازی گازها با تماس دهنده غشایی، دارای متغیرهای گوناگونی است که می‌بایست اثر آن‌ها در کارایی و عملکرد تماس دهنده در جداسازی مورد بررسی قرار گیرد. در این پژوهش سعی شده است یک واحد آزمایشگاهی برای جداسازی گازها با استفاده از تماس دهنده غشایی و با نگرش امکان مطالعه متغیرهای اثرگذار بر جداسازی طراحی و ساخته شود. برای بررسی عملکرد تماس دهنده نیز غشا از جنس پلی اترسولفون به صورت تخت ساخته شد و کارایی آن در جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید از متان آزمایش شد. جاذب استفاده شده در این پژوهش محلول آبی متیل دی اتانول آمین (MDEA) بود. ساختار غشای ساخته شده با کمک میکروسکوپ الکترونی رویی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد که غشای ساخته شده دارای ساختار متخلخل می‌باشد. نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده نشان داد که در شدت جریان ثابت گاز، افزایش شدت جریان مایع موجب افزایش جداسازی می‌شود و در صورت ثابت بودن شدت جریان مایع نیز، افزایش شدت جریان گاز منجر به افزایش جداسازی می‌شود. اثر تغییر دما بر عملکرد تماس دهنده‌ی غشایی با کمک مخلوط سه جزیی انجام شد و نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دما میزان جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید از متان را افزایش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** جداسازی، هیدروژن سولفید، کربن دی‌اکسید، تماس دهنده غشایی، پلی اتر سولفون.

**KEY WORDS:** Separation, Hydrogen sulfide, Carbon dioxide, Membrane contactor, Polyethersulfone.

## مقدمه

در یک تماس دهنده غشایی دو فاز گوناگون در دو سوی غشا قرار دارند و بدون اختلاط با هم تماس داده می‌شوند. در حال حاضر فناوری جداسازی غشایی در بسیاری از زمینه‌های صنعت در حال توسعه هستند و جایگزین روش‌های قدیمی و سنتی می‌شوند. یکی از این موارد جداسازی گازها و شیرین‌سازی گاز طبیعی است.

امروزه جداسازی مواد گوناگون در طول فرایندها اهمیت به‌سزایی در صنعت پیدا کرده است و همگان در تلاشند تا به روش‌های آسان‌تر، ارزان‌تر و سریع‌تری برای جداسازی مواد دست یابند. همچنین تا جایی که امکان دارد از اختلاط ناخواسته آن‌ها جلوگیری کنند. یکی از این روش‌های معمول استفاده از تماس دهنده‌های غشایی است.

\*عهدده دار مکاتبات

+E-mail: musavi@sharif.edu

با تغییر شرایط عملیاتی یا ویژگی‌های سیال تغییر نمی‌کند. این تغییر نکردن باعث می‌شود که نسبت به واحدهای معمول دارای بازده بالاتری باشند. از سوی دیگر در تماس دهنده‌های غشایی سطح تماس بیشتری در واحد حجم فراهم است. افزایش سطح در واحد حجم منجر به کوچک شدن اندازه واحد و کم شدن وزن آن می‌شود. سطح تماسی که در تماس دهنده غشایی فراهم می‌شود بین ۱۵۰۰ تا ۳۰۰۰ متر مربع به ازای یک مترمکعب است. در حالی که در تماس دهنده‌های معمولی این سطح بین ۱۰۰ تا ۸۰۰ متر مربع بر متر مکعب می‌باشد. سطح تماس بالا در واقع مهمترین دلیل افزایش بازده در تماس دهنده غشایی است. یکی دیگر از برتری‌های تماس دهنده‌های غشایی این است که فازها با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند به همین دلیل نیاز نمی‌باشد که در پایین دست فرایند دو فاز از یکدیگر جدا شوند. افزون بر این از آنجایی که دو فاز که انتقال جرم بین آنها انجام می‌شود توسط غشا از همدیگر جدا می‌شوند از پدیده‌هایی مانند تشکیل کف<sup>(۳)</sup> و طغیان<sup>(۴)</sup> جلوگیری می‌شود. با کاهش احتمال رخداد این پدیده‌ها می‌توان دامنه و یا تغییرهای شرایط عملیاتی را گسترده‌تر کرد که این به نوبه خود منجر به افزایش بازده می‌شود [۴].

در کنار برتری‌هایی که برای تماس دهنده‌های غشایی گفته شد، این روش جداسازی دارای عیب‌هایی نیز می‌باشد. وجود غشا باعث ایجاد یک مقاومت اضافی در سر راه انتقال جرم می‌شود. هر چند اگر شرایط عملیاتی به طور مناسب تنظیم شود این مقاومت به طور چشمگیری می‌تواند کم شود. عمر غشاها محدود است و ریسک گرفتگی آنها وجود دارد. فشار عملیاتی به خاطر فشار شکست عبوری<sup>(۵)</sup> محدود می‌باشد. کانالیزه شدن جریان و عبور جریان به صورت کنارگذر در هنگام عبور از دسته غشاهای الیاف توخالی در برخی موارد در تماس دهنده‌های غشایی دیده شده است [۴]. اما به طور کلی می‌توان گفت که جداسازی با استفاده از تماس دهنده غشایی زمینه نوپایی است که در چند سال اخیر توجه زیادی به آن شده است و پژوهش‌های گسترده‌ای بر روی آن در حال انجام است. در فرآیند جایگزینی تماس دهنده‌های غشایی با تماس دهنده‌های سنتی در صنعت می‌بایست اثر متغیرهای گوناگون بر آنها مطالعه و بررسی شود و باید قبل از ورود به مقیاس صنعتی از کارایی تماس دهنده‌ها در شرایط

این فرایند توسط برج‌های جذب انجام می‌گیرد اما بهره‌گیری از سامانه تماس دهنده غشایی موجب کاهش حجم دستگاه‌ها و کاهش هزینه عملیاتی می‌شود. غشاهای پلیمری اکنون بیشترین توجه را به خود معطوف نموده‌اند و کاربرد بسیاری در تماس دهنده‌های غشایی یافته‌اند [۱].

در یک تماس دهنده غشایی که جذب گازها در آن انجام می‌شود، جریان گاز از یک سو و جریان مایع که به عنوان محلول جاذب به کار می‌رود از سوی دیگر غشا عبور داده می‌شوند. این دو جریان وارد تماس دهنده می‌شوند و بدون این که مخلوط شوند، با هم تماس داده می‌شوند و در اثر همین تماس انتقال جرم با مکانیسم نفوذ مولکولی انجام می‌گیرد و یک یا چند جز از مخلوط گازی وارد جریان مایع شده و از جریان گاز جدا می‌شوند. اصلی‌ترین نیروی محرکه برای انتقال جرم اختلاف پتانسیل شیمیایی است اما عامل‌های دیگری نیز مانند اختلاف فشار، اختلاف پتانسیل الکتریکی و یا گرادیان غلظت می‌توانند به عنوان نیروی محرکه عمل کنند. در تماس دهنده‌های دیگر مانند برج‌های آکنده هر دو مکانیسم نفوذ مولکولی و جابه‌جایی در انتقال جرم مؤثرند اما در تماس دهنده‌های غشایی تنها عامل انتقال جرم نفوذ مولکولی است [۲].

انواع گوناگونی از غشاهای پلیمری در جداسازی غشایی مورد استفاده قرار می‌گیرند اما به‌طور کلی می‌توان آنها را در دو دسته اصلی طبقه‌بندی کرد: (۱) غشاهای فشرده<sup>(۱)</sup> که با گزینش‌پذیری مورد نیاز انتخاب می‌شوند تا تنها جز مورد نظر را از خود عبور دهند و اجازه عبور مواد دیگر را از خود ندهند. (۲) غشاهای متخلخل<sup>(۲)</sup> که دارای گزینش‌پذیری بر اساس اندازه ذره‌ها هستند و بیشتر در جداسازی ذره‌های جامد از سیال مورد استفاده قرار می‌گیرند. در تماس دهنده‌های غشایی اغلب از نوع دوم غشاها استفاده می‌شود و جداسازی هر جزیی از مخلوط با انتخاب جاذبی که توانایی انحلال تنها آن جز را دارد انجام می‌گیرد [۳].

در مقایسه با عملیات‌ها و روش‌های معمول برقرار کننده تماس بین دو فاز، تماس دهنده‌های غشایی برتری‌های گوناگونی دارند که آنها را نسبت به روش‌های معمول متمایز می‌سازد. به‌عنوان مثال سطح بین دو فاز به طور کامل تعریف شده و ثابت می‌باشد. ثابت بودن سطح تماس بین دو فاز باعث می‌شود که همه دستگاه‌ها با سطح یکسان دارای بازده همانند باشند. این سطح تماس

(۱) Dense

(۲) Porous

(۳) Foaming

(۴) Flooding

(۵) Breakthrough

کارکرد آن در آزمایش‌های جداسازی گازها تشریح می‌شود. سرانجام به منظور بررسی توانمندی این واحد، غشایی از جنس پلی‌اتر سولفون به صورت تخت ساخته شده و به کمک آن عملکرد این واحد در جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید از متان مورد ارزیابی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### ساخت و راه اندازی واحد آزمایشگاهی

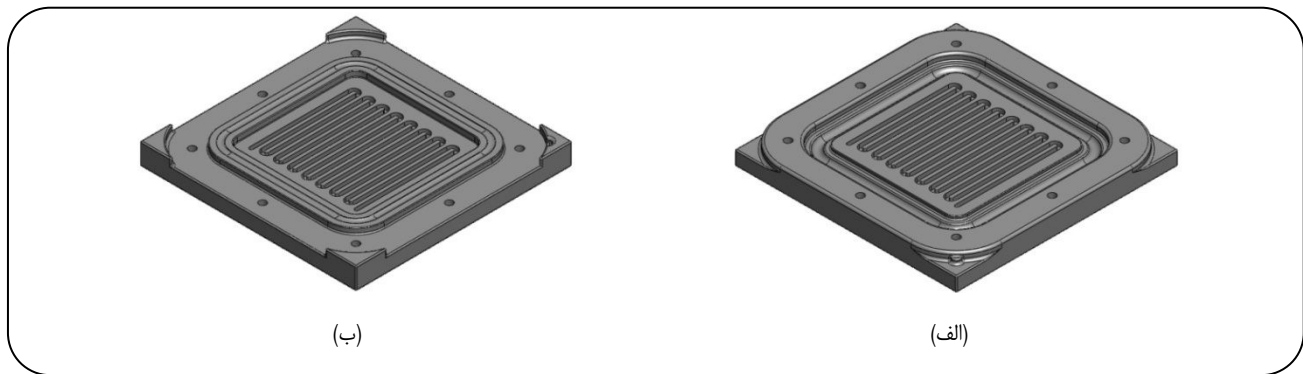
این واحد آزمایشگاهی به گونه‌ای طراحی شده است که امکان تغییر بسیاری از پارامترهای مؤثر مانند دما، فشار و شدت جریان گاز و مایع و همچنین استفاده از شکل‌های گوناگون تماس دهنده غشایی همچون تخت یا الیاف توخالی را برای کاربر مهیا می‌کند. بخش غشا اصلی‌ترین بخش فرایند جداسازی غشایی است. در تماس دهنده غشایی جریان‌های گاز و مایع وارد بخش غشا شده و با هم تماس برقرار می‌کنند و در صورت مساعد بودن شرایط عملیاتی مقداری از گاز وارد فاز مایع شده و با انحلال در آن از جریان اصلی گاز جدا می‌شود. بخش غشایی مورد استفاده در این واحد آزمایشگاهی برای غشاهای تخت طراحی شده است. برای ایجاد امکان استفاده از گازهای خورنده همچون هیدروژن سولفید و نیز مایع‌های خورنده مانند آلکانول آمین‌ها در آزمایش‌ها، جنس قطعه از فولاد ضد زنگ و ضد خوردگی انتخاب شده است تا استحکام لازم را در طول فرایند داشته باشد. بخش غشا از دو قطعه تشکیل شده است که از طریق پیچ به هم متصل می‌شوند و به وسیله یک واشر پلاستیکی (O-ring) آب بندی می‌شوند. در هر دو قطعه شیرهای ماریچی به صورت رفت و برگشتی برای عبور مایع و گاز طراحی شده است. علت این نوع طراحی افزایش زمان ماند مایع و گاز در بخش غشا است. غشا در میان دو قطعه قرار می‌گیرد و به نوعی می‌توان آن را فصل مشترک جریان در نظر گرفت. قطعه بالایی و پایینی بخش غشا در شکل ۱ نشان داده شده است. در طراحی واحد آزمایشگاهی سعی شده است نکته‌های زیر لحاظ شوند:

- امکان ساخت مخلوط گازی از ترکیب کردن دو جریان گاز با نسبت معین برای داشتن ترکیب درصد مورد نظر
- امکان کنترل جداگانه شدت جریان جریان‌های گاز و مایع
- امکان کنترل فشار جریان‌های گاز و مایع به صورت مستقل از هم
- امکان کنترل دما در کل فرایند تماس
- امکان تعویض و دسترسی آسان به بخش غشا

عملیاتی متفاوت اطمینان پیدا نمود. افزون بر آن باید ساز و کاری طراحی کرد تا بتوان انواع گوناگون غشاها را در شکل‌های گوناگون مورد آزمایش قرار داد. سرانجام باید شرایطی مهیا نمود تا جریان‌های ورودی به سامانه (چه خوراک گازی و چه جریان مایع به عنوان جاذب) را بتوان به صورت دلخواه تهیه و وارد تماس دهنده نمود.

یکی از حوزه‌هایی که تماس دهنده‌های غشایی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، حذف کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید از گاز طبیعی می‌باشد. چراکه الزام‌های زیست محیطی به دلیل سمی بودن بسیار زیاد گاز هیدروژن سولفید و فرسودگی و خوردگی خطوط انتقال و توزیع گاز، ضرورت حذف گازهای اسیدی از گاز طبیعی را دو چندان می‌کند [۵]. به گونه‌ای که حضور گاز هیدروژن سولفید در مقادیر کم (حدود ۶۰۰ ppm) می‌تواند منجر به مرگ انسان شود [۶]. بر این اساس، تاکنون پژوهش‌های بسیاری در حوزه حذف کربن دی‌اکسید و هیدروژن سولفید با استفاده تماس از دهنده‌های غشایی صورت گرفته است. به عنوان مثال در یک پژوهش *Rajabzadeh* و همکاران [۷] به مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از جداسازی کربن دی‌اکسید توسط غشایی از جنس PVDF (پلی وینیل دی فلوراید) و PTFE (پلی تترا فلورو اتیلن) با هم پرداختند. در این پژوهش مجموعه‌ای ساده برای ارزیابی تماس دهنده غشایی تهیه شد و به کار گرفته شد. *Atchariyawut* و همکاران [۸] با به کارگیری غشای PVDF، جداسازی کربن دی‌اکسید از متان را با کمک جاذب‌های گوناگون بررسی کرده‌اند. آنها در این پژوهش از یک مجموعه آزمایشگاهی متشکل از دو کپسول گازی برای تهیه مخلوط دو جزئی استفاده کردند. تنظیم شدت جریان گاز توسط کنترل کننده‌های جریان جرمی (MFC) انجام شد. جریان مایع نیز پس از عبور از یک روتامتر وارد بخش غشا شده و سپس از آن خارج می‌شود. *Dindore* و همکاران [۹] در یک بررسی، حلال‌های گوناگونی را بر روی دو نوع پلیمر PTFE و PP امتحان کردند و خیس شونده‌گی و زاویه تماس آن‌ها را اندازه گرفتند. در واحد آزمایشگاهی آن‌ها از یک تماس دهنده غشایی تخت استفاده شد.

در پژوهش حاضر یک واحد آزمایشگاهی برای جداسازی گازها به وسیله تماس دهنده‌های غشایی طراحی و ساخته شده است. سعی شده است تا واحد به گونه‌ای طراحی شود که بتوان متغیرهای اصلی در جداسازی گازها را مورد بررسی قرارداد که در ادامه اجزای گوناگون واحد توضیح داده می‌شوند و چگونگی

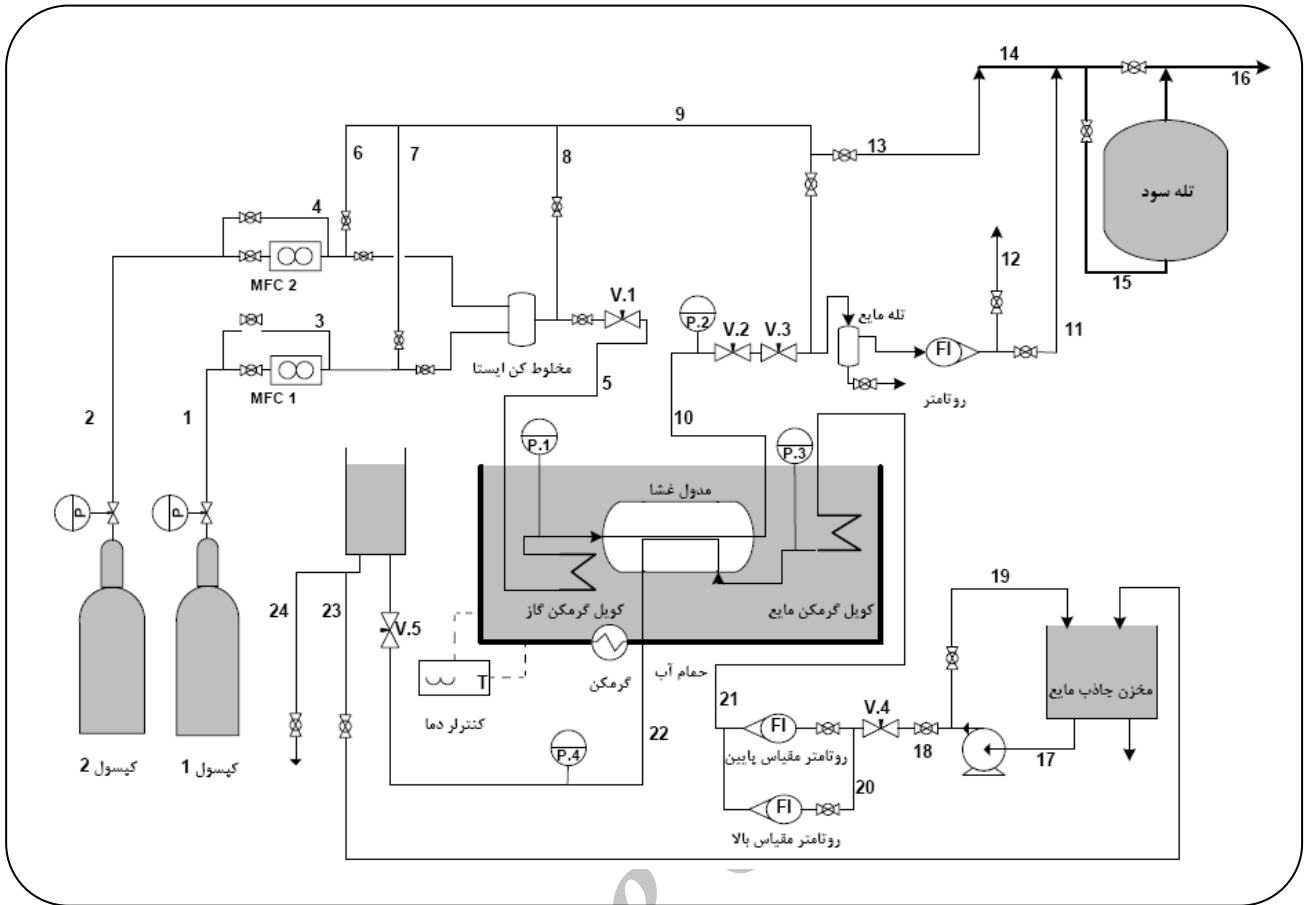


شکل ۱- الف) قطعه پایینی، ب) قطعه بالایی بخش غشا در تماس دهنده غشایی تخت ساخته شده.

جریان گاز پس از عبور از بخش غشا و تماس با جریان مایع (جریان ۱۰)، ترکیب و شدت جریان آن تغییر می‌کند. شیرهای سوزنی ۷.۲ و ۷.۳ وظیفه تنظیم فشار گاز در تماس دهنده را دارند. با بستن آنها فشار گاز در ورودی و خروجی از بخش غشا افزایش می‌یابد. جریان گاز در پایین دست (یعنی پس از تماس با مایع) ممکن است دارای قطره‌های مایع باشد. بنابراین وجود یک تله مایع ضروری است. تله مایع یک مخزن استوانه‌ای استیل است که به صورت عمودی نصب شده است. به واسطه افت فشار در این تله، قطره‌های مایع همراه گاز ته نشین شده و گاز از بالای آن خارج می‌شود. یک دبی سنج ویژه‌ی گاز پس از تله نصب شده است. در موارد زیادی لازم است که جریان‌های گاز پس از ورود به واحد وارد بخش غشا نشوند. این موارد شامل راه اندازی دستگاه، هنگام خاموش کردن و نیز برای آنکه از جریان‌های بالا دست گاز (یعنی پیش از تماس با مایع) نمونه‌گیری شود، می‌باشند. به این ترتیب جریان‌های ۶ تا ۹ گاز را از کپسول‌ها و یا پس از اختلاط به سمت پایین دست منتقل می‌کنند. جریان ۱۲ برای نمونه‌گیری از گاز تعبیه شده است. جریان‌های ۱۴ تا ۱۶ خطوط تهویه و تخلیه می‌باشند. جریان گاز از طریق خط ۱۳ از بالا دست و به وسیله خط ۱۱ از پایین دست وارد خط تخلیه می‌شوند. از آنجا که گاز می‌تواند حاوی گاز بسیار سمی  $H_2S$  باقیمانده باشد، یک ستون حباب‌زا که از محلول  $NaOH$  پر شده است در مسیر جریان قرار داده شده است. به این ترتیب گاز پیش از تخلیه از اجزای سمی احتمالی عاری می‌شود. اگر گاز دارای اجزای اشتعال پذیر باشد، بهتر است جریان ۱۶ به یک شعله آزمایشگاهی متصل شود. در سمت مایع ابتدا محلول آبی آلکانول آمین در غلظت مورد نظر در مخزن جاذب تهیه می‌شود. جریان ۱۷، محلول را به یک پمپ وارد می‌کند. شدت جریان مورد نظر از طریق

• آسان بودن در نمونه‌گیری از جریان‌های گاز و مایع پیش و پس از تماس در بخش غشا  
 • ملاحظات ایمنی در ارتباط با گازهای سمی و اشتعال پذیر  
 • مقاومت تجهیزها در برابر خوردگی ناشی از حضور گازها و مایع‌های خورنده  
 کلیه قطعه‌ها و اتصال‌های گاز و مایع از جنس فولاد ضد زنگ تهیه شد. با در نظر گرفتن این ملاحظه‌ها، واحد مطابق شکل ۲ طراحی و ساخته شد. در یک نگاه کلی دستگاه دارای دو دسته خطوط جریان برای گاز (جریان‌های ۱ تا ۱۶) و مایع (جریان‌های ۱۷ تا ۲۴) می‌باشد. در سمت گاز با تغییر نسبت شدت جریان‌های دو جریان ۱ و ۲ توسط کنترل کننده‌های جرمی جریان (MFC) ترکیب‌های گوناگونی از مخلوط گازها قابل تنظیم است. MFCهای مورد استفاده مدل SLA-5850S فراورده‌ی شرکت Brooks می‌باشند که از طریق یک محیط واسط به کامپیوتر متصل می‌شوند. بر روی هر یک از MFCها یک جریان عبور کناری تعبیه شده است (جریان‌های ۳ و ۴) که در صورت نیاز خط به شسته و تخلیه به وسیله گاز دیگری، نظیر نیتروژن، مورد استفاده قرار می‌گیرند.

دو جریان گاز پس از عبور از کنترل کننده‌های جریان، توسط یک مخزن اختلاط با هم مخلوط می‌شوند. مخلوط کن ایستا یک مخزن استوانه‌ای استیل می‌باشد که درون آن از آکنه‌های استیل برای اختلاط بهتر، پر شده است. جریان ۵ که اکنون مخلوط گازی با ترکیب و شدت جریان مورد نظر است، پس از عبور از شیر سوزنی ۷.۱، ابتدا وارد کویل گرمکن گاز می‌شود تا دمای گاز پیش از ورود به بخش غشا در مقدار مورد نظر تنظیم شده باشد و از انجام عملیات تماس در دمای مورد نظر اطمینان به دست آید. پس از آن فشارسنج P.1 فشار گاز قبل از بخش غشا را نشان می‌دهد.



شکل ۲- جانمایی واحد آزمایشگاهی تماس‌دهنده غشایی.

پس از پایان عملیات با گازهای سمی و پیش از ترک آزمایشگاه، حتماً شیرهای کپسول  $H_2S$  باید بسته شوند و کلیه خطوط با گاز نیتروژن در فشار بالا شسته شوند [۱۰].

### نمونه گیری و تجزیه گازها

همان گونه که بیشتر اشاره شده، جریان ۱۲ برای نمونه گیری از گاز خروجی از بخش غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد. غلظت دو گاز  $H_2S$  و  $CO_2$  در جریان گاز ورودی به بخش غشا مشخص است. زیرا گازهای خالص به کمک MFCها با نسبت دلخواه ترکیب شده و وارد می‌شوند و یا از کپسول‌هایی که با غلظت معین پر شده‌اند استفاده می‌شود. پس با اندازه‌گیری غلظت گازها در خروجی می‌توان میزان جداسازی را محاسبه نمود. برای اندازه‌گیری غلظت  $H_2S$  از روش تیتراسیون توت - وایلر استفاده شد. بدین صورت که جریان ۱۲ به‌طور مستقیم به بورت توت - وایلر متصل شده و پس از دریافت حجم مورد نیاز، جریان قطع می‌شود و اندازه‌گیری

شیر سوزنی V.4 تنظیم می‌شود و مازاد جریان خروجی از پمپ به کمک جریان ۱۹ به مخزن جاذب بازگردانده می‌شود. برای اندازه‌گیری شدت جریان مایع، دبی سنج نصب شده است. خط ۲۱، جریان مایع را وارد کویل درون حمام می‌کند. محلول پس از عبور از کویل گرمکن و فشارسنج P.3 که فشار مایع را در پایین دست می‌دهد وارد بخش غشای تماس‌دهنده غشایی می‌شود. پس از بخش غشای تماس‌دهنده، فشارسنج P.4 قرار دارد. شیر سوزنی V.5 وظیفه تنظیم فشار مایع در تماس‌دهنده را دارد. مستقل از میزان باز بودن شیر V.4، هر چه شیر V.5 بسته‌تر باشد افت فشار مایع در بخش غشاکمتر خواهد بود. برای تنظیم فشار و شدت جریان مایع بر روی مقدارهای مورد نظر، شیرهای V.4 و V.5 همزمان باید تنظیم شوند. جریان ۲۳ مایع را به مخزن جاذب بر می‌گرداند تا دوباره وارد خط شود. جریان ۲۴ در مواردی که لازم است تمام مایع به مخزن بازگردانده نشود و قسمتی از آن تخلیه شود مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این صورت روند اسیدی شدن محلول جاذب کندتر می‌شود.

به کارگیری غشای ساخته شده در ارزیابی کارایی واحد تماس دهنده غشایی، ساختار غشا به کمک آزمون SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است غشای ساخته شده دارای ساختار متخلخل با تخلخل انگشتی می باشد. میزان و اندازه تخلخل از یک طرف و سمت طرف دیگر کاهش می یابد. در اینجا غشاء را می توان به سه قسمت، شامل یک لایه با تخلخل ریزتر در بالای غشاء، لایه های با حفره های درشت تر و حد واسط و لایه متخلخل با حفره های درشت در پایین غشاء تقسیم کرد. طول حفره های قسمت متراکم تر حدود  $6/81 \mu\text{m}$  است. طول حفره ها در قسمت میانی حدود  $11/77 \mu\text{m}$  و قطر آن ها در حد  $2/27 \mu\text{m}$  می باشد. هرچه به سمت پایین غشاء می رویم طول و قطر حفره ها افزایش می یابد. قطر این حفره ها در قسمت پایین غشاء به  $8/10 \mu\text{m}$  می رسد. سمتی از غشا که دارای تخلخل کمتری است می بایست در تماس دهنده در مجاورت فاز جاذب قرار گیرد. چراکه هرچه نفوذ فاز جاذب مایع به درون حفره های غشا کمتر باشد مقاومت انتقال جرم در عرض غشا کمتر خواهد بود که آن را می توان به سخت تر بودن نفوذ در فاز مایع نسبت به فاز گاز نسبت داد.

برای بررسی کارایی واحد آزمایشگاهی تماس دهنده غشایی ساخته شده، سعی شد جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید از متان مورد بررسی قرار گیرد. در این بررسی ها سعی بر آن بوده است تا اثر متغیرهای گوناگون همچون شدت جریان جریان های گاز و مایع و نیز دما بر روند جداسازی مورد مطالعه قرار گیرد.

نتیجه های مربوط به میزان جداسازی در شدت جریان های گوناگون فاز مایع (جریان جاذب) در شکل ۴ ارائه شده است. همان گونه که در این شکل آمده است، نتیجه ها در دو گروه ارائه شده اند که در هر گروه شدت جریان گاز ثابت ولی شدت جریان مایع متغیر است. در گروه A که شدت جریان گاز برابر با  $200 \text{ mL/min}$  بوده است، وقتی شدت جریان فاز مایع از  $950 \text{ mL/min}$  به  $1250 \text{ mL/min}$  تغییر می کند، میزان جداسازی گاز  $\text{H}_2\text{S}$  افزایش می یابد. چراکه در شدت جریان ثابت فاز گاز، افزایش شدت جریان مایع موجب افزایش ضریب انتقال جرم فاز مایع شده و در نتیجه سبب کاهش مقاومت انتقال جرم سمت فاز مایع می شود؛ از این رو انتقال و جذب بیشتر مولکول های  $\text{H}_2\text{S}$  در درون داخل فاز مایع را خواهیم داشت. در گروه B نیز که شدت جریان فاز گاز برابر با  $300 \text{ mL/min}$  می باشد، روال همانندی دیده می شود

به روش تیتراسیون یدومتری انجام می گیرد [۱۱]. برای اندازه گیری غلظت  $\text{CO}_2$ ، از طیف سنجی FT-IR استفاده شده است. ملکول های گاز  $\text{CO}_2$  در طیف FT-IR یک پیک جذب در  $668 \text{ cm}^{-1}$  نشان می دهند. بر این اساس یک منحنی استاندارد با استفاده از چهار غلظت مشخص مخلوط  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  رسم شد و این منحنی برای تعیین غلظت نمونه های مجهول استفاده شد. برای انتقال نمونه های گاز از جریان ۱۲ به دستگاه FT-IR از یک نگه دارنده نمونه گازی از جنس استیل که در دو طرف آن قرص های شفاف KBr با آب بندی کامل تعبیه شده اند استفاده شد. [۱۲].

### مواد مورد استفاده

دی متیل فرمامید (DMF) فرآورده ی شرکت مرک به عنوان حلال و پلی اتر سولفون فرآورده ی شرکت BASF در ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفتند. محلول آبی متیل دی اتانول آمین (MDEA) فرآورده ی شرکت پتروشیمی اراک به عنوان جاذب استفاده شد که تا غلظت ۲۰ درصد وزنی رقیق شد. مخلوط گاز  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CH}_4$  با غلظت ۶۰۰۰ ppm از شرکت ترکیب گاز الوند و  $\text{CO}_2$  با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت گاز پارسین خریداری شد. همچنین  $\text{CH}_4$  با خلوص ۹۹/۹۹٪ از فرآورده های شرکت Air Product تهیه شد.

### ساخت و مشخصه یابی ساختاری غشا

برای ساخت غشاهای مورد نیاز از روش برگردانی فاز مرطوب استفاده شد. در این روش ابتدا محلول یکنواختی از پلی اتر سولفون با غلظت ۱۶ درصد وزنی در حلال DMF آماده شد. سپس محلول مورد نظر بر یک صفحه شیشه ای با ضخامت ۱۵۰ میکرون پخش شد. محلول پخش شده در درون ظرفی که دارای آب مقطر به عنوان محیط انعقاد بوده است قرار گرفت. پس از ۲۰ دقیقه فیلم شکل گرفته شده به ظرف دیگری منتقل شد و مدت ۲۴ ساعت در این ظرف برای تکمیل خروج حلال قرار گرفت [۱۳]. ساختار عرضی غشا پس از شکست در نیتروژن مایع به کمک میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) مدل JSM-5800 مورد بررسی قرار گرفت.

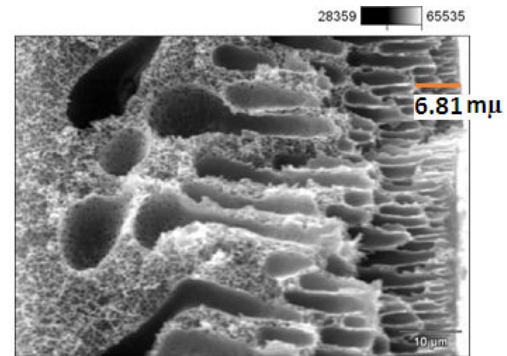
### نتیجه ها و بحث

از آنجایی که غشای به کار رفته در تماس دهنده غشایی می بایست دارای ساختار متخلخل باشد، از این رو پیش از

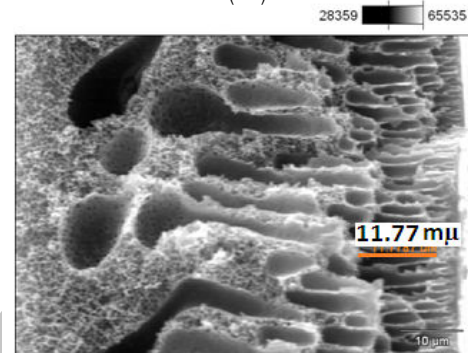
و با افزایش شدت جریان جاذب میزان جداسازی افزایش می‌یابد. با مقایسه نتیجه‌های گروه‌های A و B می‌توان گفت که با وجود اینکه شدت جریان فاز مایع در گروه B کمتر از گروه A است ولی میزان حذف  $H_2S$  در گروه B بیشتر است. علت را می‌توان به دو پدیده نسبت داد؛ از یک طرف با افزایش شدت جریان فاز گاز ضریب انتقال جرم در سمت گاز افزایش می‌یابد و با توجه به نتیجه‌ها به نظر می‌رسد که این اثر بر اثر کاهش ضریب انتقال جرم سمت مایع از گروه A به گروه B غالب است و از سوی دیگر نیز با افزایش شدت جریان فاز گاز تعداد مولکول‌های  $H_2S$  که در معرض جاذب قرار می‌گیرند بیشتر شده و در نتیجه احتمال جذب مولکول‌های گاز  $H_2S$  و میزان حذف آن افزایش می‌یابد.

شکل ۵ نتیجه‌های به‌دست آمده برای میزان جدایش  $H_2S$  در شدت جریان‌های گوناگون فاز گاز را نشان می‌دهد. در این آزمایش‌ها، دما و غلظت  $H_2S$  اولیه نیز در کل آزمایش‌ها ثابت بود. افزایش شدت جریان فاز گاز از یک طرف منجر به افزایش میزان درهم شدن جریان و در نتیجه ضریب انتقال جرم در فاز گاز می‌شود؛ ولی از طرف دیگر به کاهش زمان اقامت گاز در تماس‌دهنده منتهی می‌شود. عامل اول منجر به افزایش انتقال جرم و در نتیجه افزایش میزان جدایش  $H_2S$  می‌شود ولی عامل دوم اثر عکس دارد و موجبات کاهش میزان جدایش  $H_2S$  را فراهم می‌آورد. نتیجه‌های ارایه شده در شکل ۵ نشان می‌دهد که عامل اول غالب بوده و با افزایش شدت جریان فاز گاز میزان جدایش گاز  $H_2S$  افزایش می‌یابد.

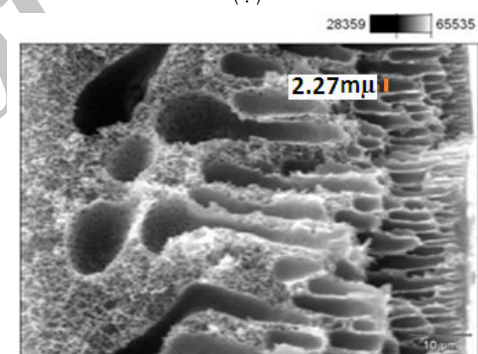
نتیجه‌های مربوط به جداسازی  $H_2S$  و  $CO_2$  از مخلوط سه جزیی  $H_2S$  و  $CO_2$  و  $CH_4$  در دماهای گوناگون در شکل ۶ نشان داده شده است. مقدارهای به دست آمده برای غلظت گازهای خروجی از تماس دهنده حاکی از افزایش میزان جداسازی با افزایش دما برای هر دو گاز  $H_2S$  و  $CO_2$  است. افزایش دما در حالت کلی موجب کاهش انحلال گازها در مایع‌ها می‌شود اما در تماس‌دهنده‌ها علاوه بر انحلال فیزیکی، انحلال شیمیایی و ترکیب شدن گاز با جاذب وجود دارد و با افزایش دما ثابت سرعت واکنش شیمیایی گاز و جاذب افزایش می‌یابد. از این رو سرعت واکنش گازهای  $H_2S$  و  $CO_2$  با محلول آبی MDEA با افزایش دما افزایش می‌یابد و این امر موجب افزایش انحلال این گازها در محلول جاذب شده و به بیشتر شدن جداسازی منجر می‌شود [۱۴].



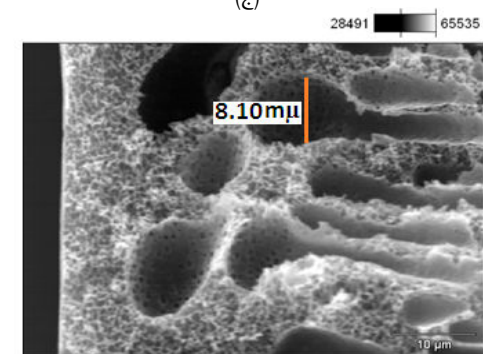
(الف)



(ب)

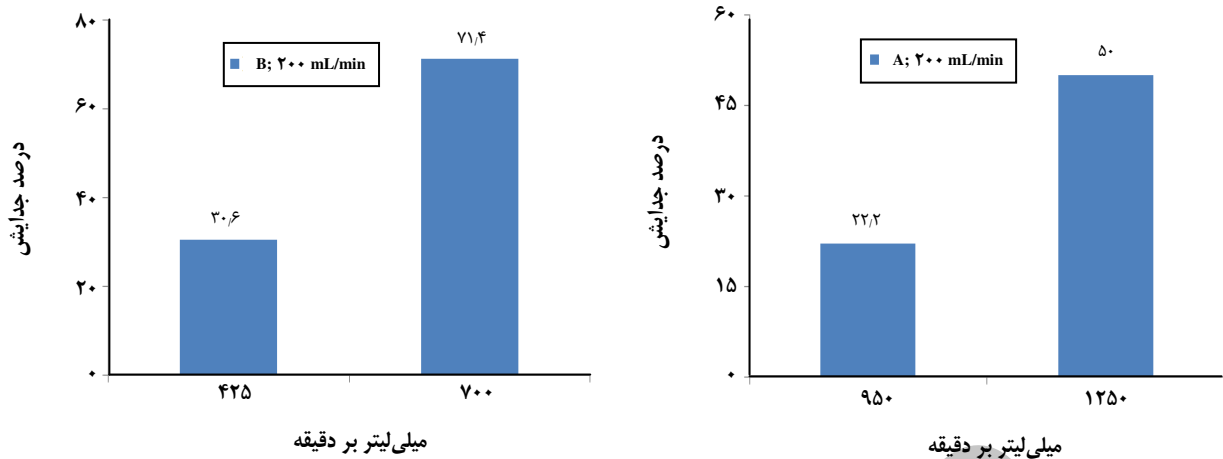


(ج)

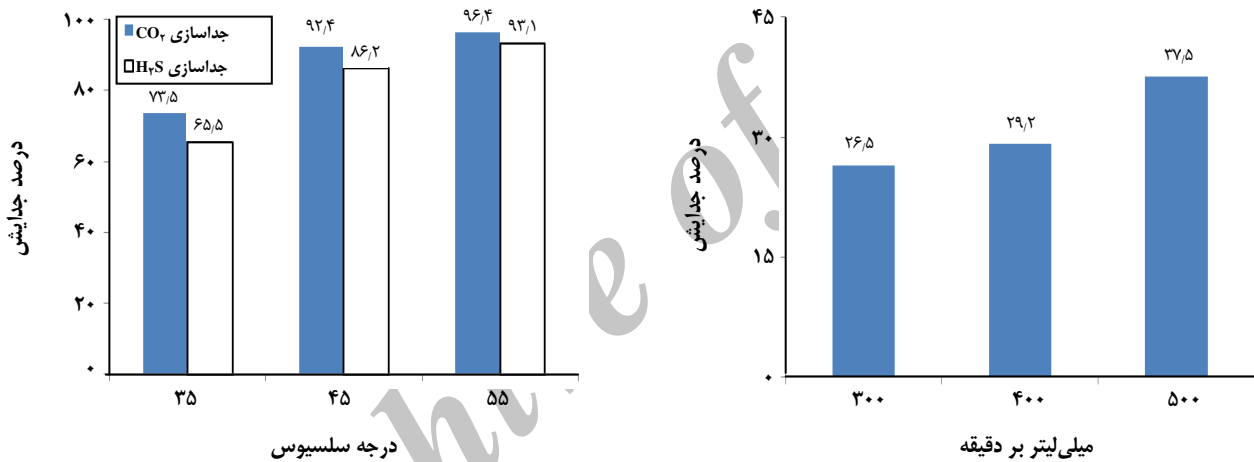


(د)

شکل ۳- تصویر SEM از غشای پلی‌اترسولفون تهیه شده در حلال دی‌متیل‌فرمامید؛ (الف) تعیین طول لایه اول با حفره‌های ریز، (ب) تعیین طول لایه میانی، (ج) تعیین قطر حفره‌ها در لایه میانی، (د) تعیین قطر حفرات در لایه پایینی.



شکل ۴- نحوه تغییرهای درصد جدایش H<sub>2</sub>S در دبی‌های مختلف فاز مایع، الف) سری A در دبی فاز گاز ۲۰۰ ml/min؛ ب) سری B در دبی فاز گاز ۳۰۰ ml/min.



شکل ۵- نحوه تغییرهای درصد جدایش H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub>، خوراک ورودی حاوی ۳٪ گاز CO<sub>2</sub> و ۴۳۰۰ ppm گاز H<sub>2</sub>S، دبی فاز گاز ۲۰۰ ml/min و دبی فاز مایع ۲۰۰ ml/min.

شکل ۶- نحوه تغییرهای درصد جدایش H<sub>2</sub>S در شدت جریان‌های گوناگون فاز گاز و دبی فاز مایع ۱۵۰۰ ml/min.

### نتیجه‌گیری

از جنس پلی اتر سولفون بوده است که به روش برگردانی فازی مرطوب ساخته شده است. میزان جداسازی H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> از مخلوط‌های دوتایی و سه تایی توسط غشای ساخته شده در شرایط گوناگون شدت جریان گاز، شدت جریان مایع و دما مورد مطالعه قرار گرفته است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت در شدت جریان ثابت گاز، با افزایش شدت جریان مایع میزان درصد جداسازی افزایش پیدا کرده است. برای بررسی اثر تغییر شدت جریان گاز نیز از مخلوط دو جزیی H<sub>2</sub>S و CH<sub>4</sub> استفاده شده است. با افزایش شدت جریان گاز در شدت جریان مایع ثابت، در مقدار

در این پژوهش یک واحد آزمایشگاهی تماس دهنده غشایی برای جداسازی گازهای H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> از مخلوط سه جزیی H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> طراحی و ساخته شده است. در طراحی این واحد آزمایشگاهی سعی بر این بود که بتوان اثر متغیرهای گوناگون مانند دما، شدت جریان و غلظت جریان‌ها را بر روی جداسازی مورد بررسی قرار داد. همچنین برای اندازه‌گیری میزان جداسازی یک بخش غشایی دو قطعه‌ای طراحی و ساخته شد تا به‌توان کارایی غشاهای تخت را مورد ارزیابی قرار داد. غشای به‌کار رفته در تعیین عملکرد تماس دهنده‌ی غشایی،



### قدردانی

نویسندگان بدین وسیله، مراتب تشکر و قدردانی خود را نسبت به پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز ایران به عنوان حامی مالی این طرح ابراز می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۱/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۹/۱۱

معینی از جاذب، میزان بیشتری از گاز تماس داده شده و احتمال جذب مولکول‌های گاز افزایش می‌یابد و در نتیجه میزان جداسازی افزایش می‌یابد. برای بررسی اثر دما از مخلوط سه جزیی  $H_2S$  و  $CO_2$  استفاده شد. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهند با افزایش دما سرعت واکنش  $H_2S$  و  $CO_2$  با محلول آبی MDEA بیشتر شده و این موجب افزایش میزان جداسازی می‌شود.

### مراجع

- [1] Klaassen R., Feron P., Jansen A., *Membrane Contactor Applications, Desalination*, **224**, p. 81 (2008).
- [2] Mansourizadeh A., Ismail A.F., *Hollow Fiber Gas-Liquid Membrane Contactors for Acid Gas Capture: A Review, Journal of Hazardous Materials*, **171**, p. 38 (2009).
- [3] Li J.L., Chen B.H., *Review of  $CO_2$  Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors, Separation and Purification Technology*, **41**, p. 109 (2005).
- [4] Gabelman A., Hwang S.T., *Hollow Fiber Membrane Contactors, Journal of Membrane Science*, **159**, p. 61 (1999).
- [۵] مرتضی افخمی‌پور، رضا آذین، شهریار عصفوری، مدل‌سازی جذب انتخابی گاز هیدروژن سولفید توسط محلول متیل دی اتانول آمین در برج جذب پرشده، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، دوره ۳۱، شماره ۲، ص. ۲۷، (۱۳۹۱).
- [۶] گل محمد مجرد، اسماعیل فاتحی‌فر، سعید ساعدی، حذف زیستی هیدروژن سولفید در راکتور ایرلیفت بیوفیلمی سوسپانسیون، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، دوره ۳۰، شماره ۲، ص. ۱، (۱۳۹۰).
- [7] Rajabzadeh S., Yoshimoto S., Teramoto M., Al-Marzouqi M., Matsuyama H.,  *$CO_2$  Absorption by Using PVDF Hollow Fiber Membrane Contactors with Various Membrane Structures, Separation and Purification Technology*, **69**, p. 210 (2009).
- [8] Atchariyawut S., Jiratananon R., Wang R., *Separation of  $CO_2$  from  $CH_4$  by Using Gas-Liquid Membrane Contacting Process, Journal of Membrane Science*, **304**, p. 163 (2007).
- [9] Dindore V.Y., Brilman D.W.F., Geuzebroek F.H., Versteeg G.F., *Membrane-Solvent Selection for  $CO_2$  Removal Using Membrane Gas-Liquid Contactors, Separation and Purification Technology*, **40**, p. 133 (2004).
- [10] Hughes M. N., Centelles M. N., Moore K. P., *Making and Working with Hydrogen Sulfide, The Chemistry and Generation of Hydrogen Sulfide in Vitro and Its Measurement in Vivo: A Review, Free Radical Biology & Medicine*, **47**, p. 1346 (2009).
- [11] American Gas Association, "Gas Engineers Handbook: Fuel Gas Engineering Practices", Industrial Press, New York, NY, First Edition (1965).

[۱۲] فرزاد آشوبی، "ساخت یک تماس دهنده غشایی برای جداسازی  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$ "، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۹.

[۱۳] سید عباس موسوی، "بررسی ساخت غشاهای پلیمری به منظور جداسازی گازها"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۰.

[14] Kierzkowska-Pawlak H., Chacuk A., [Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous MDEA Solutions](#), *Ecological Chemistry and Engineering S*, **17**, p. 463 (2010).

Archive of SID