

مطالعه پارامترهای موثر بر عملکرد تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی برای جداسازی دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی

علی اکبری، رضا یگانی*

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی

دریافت: ۹۱/۶/۱۷ پذیرش: ۹۱/۹/۱۶

چکیده

تماس دهنده‌های غشایی تجهیزاتی هستند که امکان تماس مستقیم یک فاز گازی و یک فاز مایع را به منظور انتقال جرم بین آن‌ها، بدون پراکنده شدن یک فاز در دیگری فراهم می‌آورد. مهمترین کاربرد این سیستم‌ها در شیرین سازی گاز طبیعی و حذف گاز کربن دی‌اکسید (CO_2) از آن می‌باشد. جریان گاز محتوی CO_2 در یک سمت غشا و یک محلول جاذب در سمت دیگر غشا جریان می‌یابد. نقش غشا در این فرایند، افزایش سطح تماس بین فاز گاز و مایع می‌باشد. تماس دهنده‌های غشایی معمولاً بصورت غشاهای آبگریز ریز متخلخل الیاف توخالی ساخته می‌شوند. از آنجاییکه غشا آبگریز است، به مایع اجازه عبور از میان حفره‌های غشا و وارد شدن به سمت جریان گاز را نمی‌دهد. این فرایند در مقایسه با فرایندهای مرسوم حذف CO_2 چندین مزیت دارد که مهمترین آن‌ها سطح تماس به ازای حجم بسیار بالا و کنترل ساده تر جریان‌های گاز و مایع می‌باشد. هدف اصلی این مقاله، مطالعه بر روی شیرین سازی گاز طبیعی با استفاده از تماس دهنده‌های الیاف توخالی و بررسی مطالعاتی بر پارامترهای موثر بر بازده و عملکرد فرایند جذب شامل خیس شدگی غشا، جاذب‌های مایع، مشخصات غشا و شرایط عملیاتی می‌باشد و همچنین روابط انتقال جرم که فرایند جذب را در این سیستم‌ها توصیف می‌کند نیز آورده شده است.

واژه‌های کلیدی: تماس دهنده غشایی، غشای الیاف توخالی ریز متخلخل، جذب کربن دی‌اکسید، خیس شدگی، آبگریزی

مقدمه

که بیشترین توجه را بخود جلب کرده است شیرین سازی گاز طبیعی است که با توجه وجود منابع بسیار عظیم کازی در کشور، از اهمیت خاصی برای ما برخوردار است. گاز طبیعی غالباً شامل گازهای اسیدی (H_2S و CO_2) است. وجود گازهای اسیدی بویژه در حضور بخار آب می‌تواند سبب بروز خوردگی در خطوط لوله انتقال گردد. علاوه بر آن سولفید هیدروژن یک گاز سمی است و گاز دی‌اکسید کربن نیز فاقد ارزش حرارتی است و حذف آن

تماس دهنده‌های غشایی به عنوان یکی از کاربردهای نوین غشاها در فرایندهای مختلف جداسازی و خالص سازی زمینه پژوهشی و کاربردی نوینی را به محققان و صنعتگران معرفی نموده‌اند. با رشد و توسعه دانش فنی مربوط به ساخت انواع غشاها این فناوری در مرحله گذر از آزمایشگاهها و پایلوتها و انتقال به کاربردهای صنعتی و نیمه صنعتی است. یکی از کاربردهایی

* ryegani@sut.ac.ir

و مایع، مشکلات چکه کردن، ماندگی، طغیان و کفزایی وجود ندارد. در حالت ایده‌آل حفره‌های غشا باید از فاز گاز پر شده باشد تا مقاومت انتقال جرم حداقل گردد.

این نوع غشاها برخلاف غشاهای دیگر، انتخاب پذیر نبوده و فقط سطح تماس زیادی بین گاز و مایع به ازای حجم مشخص ایجاد می‌کنند. در جدول ۱ مقایسه‌ای بین سطح تماس ویژه ی تماس دهنده‌های غشایی و دیگر تماس دهنده‌ها انجام شده است [۱].

تماس دهنده‌های غشایی سطح تماس ویژه بسیار بالایی دارند و میتوانند جایگزین نویدبخشی برای سیستم‌های سنتی جذب گاز و راه حلی در جهت غلبه بر معایب آنها باشند.

جدول ۱- مقایسه سطح تماس ویژه برخی تماس دهنده‌ها [۱].

تماس دهنده	سطح تماس ویژه (m^2/m^3)
برج‌های بدون پراکندگی	۱-۱۰
برج‌های پر شده	۱۰۰-۸۰۰
برج‌های همزده	۵۰-۱۵۰
تماس دهنده غشایی	۱۵۰۰-۳۰۰۰

جذب غشایی گاز با استفاده از تماس دهنده‌های غشایی توجه زیادی را در سالهای اخیر به خود جلب کرده است. ایساتو^۱ و ایزمن^۲ [۲] اولین کسانی بودند که تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع از جنس پلی تترا فلورو اتیلن را برای اکسیژندار کردن خون بکار گرفتند.

کی^۳ و کاسلر^۴ [۳] اولین کسانی بودند که ایده جداسازی CO₂ را با استفاده از جاذب سدیم هیدروکسید مطرح کردند.

بطور کلی می‌توان گفت، مهمترین مزایای تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی نسبت به دیگر دستگاه‌های تماس دهنده سنتی شامل موارد زیر می‌باشد:

- سطح به ازای حجم بسیار بالا، مشخص و ثابتی دارند و با تغییر سرعت جریان‌ها، سطح تماس بین دو فاز بدون تغییر می‌ماند.
- به دلیل عدم پخش یک فاز در فاز دیگر، بعد از جدایش فازی

باعث افزایش ارزش حرارتی گاز طبیعی خواهد شد. به دلایل فوق گازهای اسیدی باید حذف شوند تا گاز حاصل به مشخصات فروش و ایمنی لازم خطوط انتقال برسد. ایران با دارا بودن ۱۵% از کل ذخایر گازی دنیا، در رتبه دوم کشورهای صاحب منابع گاز در جهان قرار دارد. با توجه به وجود مخازن عظیم در کشور و میدانهای گازی جدیدی که همچنان کشف می‌شوند و نیاز کشور به این سوخت پاک، لازمست در جهت برداشت بیشتر از این مخازن، به دنبال روش‌های موثر و انعطاف پذیری که بتوانند در محدوده وسیعی از غلظت‌ها و سرعت‌های جریان، گازهای اسیدی را حذف کنند، باشیم.

روش‌های گوناگونی برای دفع گاز CO₂ از گاز طبیعی وجود دارد که جذب توسط آمینها، رایج ترین روش محسوب می‌شود. در این روش، تماس گاز و مایع با پراکنده کردن فاز گاز در فاز مایع با استفاده از دستگاههای جذب گازی مانند برجهای آکنده و سینی‌دار، صورت می‌گیرد. این سیستم‌ها بدلیل مشکلاتی نظیر ماندگی، طغیان، کفزایی و کانال سازی، در دامنه محدودی از جریانهای گاز و مایع استفاده می‌شوند. با توجه به مزایای نسبی فرایندهای غشایی نسبت به روشهای سنتی جذب با حلال، کاربرد این روش در سالهای اخیر در جهان رو به گسترش بوده است. از مزایای عمده فرایندهای غشایی می‌توان به اقتصادی بودن فرایند، کم بودن انرژی مصرفی، کم بودن آثار سوء زیست محیطی و کوچک بودن اندازه این تجهیزات و کاربرد به صورت ترکیبی با ستون‌های جذب (افزوده شدن به واحدهای سنتی) اشاره کرد.

تماس دهنده‌های غشایی^۱ نوع جدیدی از غشاهای ریز متخلخل هستند که معمولاً به شکل الیاف توخالی^۲ ساخته می‌شوند. در این سیستم‌ها، مخلوط گاز در یک سمت غشا و فاز مایع بعنوان جاذب در سمت دیگر جریان می‌یابد و سطح تماس گاز و مایع در دهانه هر حفره غشا در سمت مایع تشکیل می‌شود. گاز از سمت فاز گاز نفوذ کرده و پس از ورود به فصل مشترک گاز-مایع جذب مایع می‌شود. به دلیل مستقل بودن جریان‌های گاز

1. Membrane Contactor
2. Hollow fiber
3. Esato

4. Eiseman
5. Qi
6. Cussler

داشته باشیم. از آنجایی که در تشریح عوامل موثر بر عملکرد تماس دهنده‌های رویه‌ی نسبتا یکسانی وجود دارد ولی داده‌های عملی و آزمایشگاهی در مقالات مختلف و نویسندگان این مقاله، صرفا در زمینه جذب و خالص سازی گاز طبیعی در دسترس می‌باشند، لذا سعی شده است تا ضمن توصیف نحوه تاثیر پارامترهای تاثیر گذار، رویه کلی برای عملکرد این فناوری در سایر فرایندهای پالایشی را نیز پیش بینی شود.

به عنوان مثال تماس دهنده‌های غشایی در زمینه حذف ترکیبات با انرژی سطحی پایین و آب زدایی از برش‌های نفتی و هیدروکربن‌های نفتی در سالهای اخیر پیشرفت بسیار چشمگیری داشته است ولی به علت سری بودن فرایند بکار رفته شده اطلاعاتی در خصوص عملکرد و تاثیر عوامل موثر در آن به بیرون ارایه نشده است [۴].

عوامل موثر بر عملکرد تماس دهنده‌های غشایی

۱- خیس شدگی غشا

مهمترین پارامتری که در رابطه با تماس دهنده‌های غشایی مطرح شده است، فشار نفوذ بحرانی یا فشار ورود سیال (Δp) به داخل حفرات غشا می‌باشد. در فشارهای بالاتر از فشار نفوذ بحرانی، سیال به داخل حفره‌های غشا نفوذ کرده و پدیده خیس شدگی اتفاق می‌افتد. بر اساس جنس و خصوصیات غشا، حفره‌ها ممکن است از فاز گاز یا از فاز مایع پر شود. سیالات قطبی موجب خیس شدن غشاهای آبدوست و سیالات غیر قطبی موجب خیس شدن غشاهای آبگریز می‌شود.

از آنجایی که مقاومت نفوذ از میان فاز گاز کمتر از مقاومت نفوذ در فاز مایع است، بهتر است که حفرات از فاز گاز پر شده و فاز جذب به داخل حفرات نفوذ نکند. خیس شدگی حتی به میزان بسیار جزئی نیز باعث افزایش سریع مقاومت انتقال جرم در عملیات جذب گاز می‌شود [۵].

بررسی اثر خیس شدگی غشا بر عملکرد حذف CO_2 در تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی نشان داده است که اگر حفرات غشا به میزان ۵٪ خیس شوند، ضریب انتقال جرم کلی ممکن

نیاز به عملیات جداسازی ندارند.

- جریان‌های گاز و مایع مستقل از یکدیگرند به طوری که نرخ جریان هر دو سیال را می‌توان براحتی تغییر داد و بنابراین یک عملیات بدون مشکلات ماندگی، طغیان یا کفزایی خواهیم داشت.
- افزایش مقیاس این سیستم‌ها آسان و بصورت خطی است.
- فرایند جداسازی نسبت به روشهای سنتی در دماهای پایین تری صورت می‌گیرد.
- شامل هیچ بخش متحرکی نیست و کنترل و نگهداری آن‌ها راحت تر می‌باشد.

در کنار مزایایی که تماس دهنده‌های غشایی دارند، این سیستم‌ها معایبی از قبیل زیر نیز دارند:

- غشا به عنوان یک مقاومت اضافی در برابر انتقال جرم عمل می‌کند که در ستون‌های جذب این مقاومت مشاهده نمی‌شود. بعلاوه اگر غشا توسط جاذب مایع خیس شود، مقاومت غشا افزایش یافته و انتقال جرم کلی کاهش می‌یابد.
- عملیات در محدوده فشارهای کمتر از فشار نفوذ بحرانی انجام می‌شود.
- غشا می‌تواند منجر به کانالیزه شدن شدن جریان و در نتیجه پایین آمدن بازده شود.
- این غشاها عمر محدودی دارند و هزینه تعویض مداوم آن‌ها بایستی مد نظر قرار گیرد.
- برای نگهداشتن الیاف در کنار یکدیگر از چسب اپوکسی استفاده می‌شود که ممکن است در اثر تماس با حلال‌های آلی، دچار تخریب شود.

در این مقاله با مروری بر فرایندهای تماس دهنده‌های غشایی و بطور خاص شیرین سازی گاز طبیعی سعی بر آن داریم تا ضمن معرفی این فناوری و تشریح عوامل موثر در بهبود عملکرد و افزایش طول عمر آن و ارزیابی مدل‌ها و شبیه سازی‌های مربوطه، نگاه اجمالی به کاربردهای این فناوری در حوزه‌های مختلف صنعت نفت و گاز بخصوص فرایندهای پالایش و پخش

جدول ۲- کشش سطحی و فشار نفوذ بحرانی محلول‌های آلکانول آمین در دمای ۲۹۵ k [۶].

فشار نفوذ بحرانی (kpa)	آلکانول آمین	آب
۴/۲۵	۳/۷۲	آب
۲/۱۸	۲/۶۸	مونواتانول آمین (MEA)
۴/۱۴	۸/۶۴	دی اتانول آمین (DEA)
۱/۱۳	۲/۵۷	متیل دی اتانول آمین (MDEA)
۴/۱۲	۳/۴۹	دی متیل اتانول آمین (DMEA)
۰/۲۳	۱/۶۹	مونواتانول آمین حاوی 5% مولی CO ₂
-	۲/۷۰	مونواتانول آمین حاوی 12% مولی CO ₂
۵/۲۵	۶/۷۲	مونواتانول آمین حاوی 28% مولی CO ₂

کسینوس زاویه تماس جاذب با غشا، افزایش می‌یابد. داده‌های آزمایشگاهی فشار نفوذ بحرانی و کشش سطحی برای برخی محلول‌های آلکانول آمین و غشای پلی تترا فلورو اتیلن در جدول ۲ آورده شده است. برای جلوگیری از خیس شدگی غشاها چندین روش پیشنهاد شده است:

- استفاده از غشای چند لایه که لایه فوقانی آن شامل یک لایه غیر متخلخل بسیار نازک با عبور دهی بسیار بالا باشد تا ضمن داشتن مقاومت انتقال جرم پایین، مانع از نفوذ جاذب به داخل حفره‌ها شود و همچنین در فشارهای عملیاتی بالاتری بکار گرفته شود.

- استفاده از غشاهایی که اندازه حفرات کوچکتری دارند.
- افزودن ماده‌ای به فاز مایع که موجب افزایش کشش سطحی جاذب شود.

۲- جاذب مایع

در تماس دهنده‌های غشایی، فرایند جذب شامل انتقال یک یا چند جزء از فاز گاز به فاز مایع است که ممکن است به صورت جذب فیزیکی و یا جذب شیمیایی صورت گیرد. در جذب فیزیکی جزء مورد نظر گازی به صورت فیزیکی جذب جاذب می‌شود. اما در جذب شیمیایی بین آن جزء گازی و فاز جاذب، واکنش شیمیایی صورت می‌گیرد که در هر دو حالت نفوذ و حلالیت گاز در فاز مایع می‌بایست مورد بررسی قرار گیرد.

است به ۲۰٪ مقدار اولیه خود برسد [۵]. رابطه فشار نفوذ بحرانی بر اساس معادله یانگ-لاپلاس در معادله ۱ آورده شده است [۶].

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (1)$$

در این معادله σ کشش سطحی مایع (dynes/cm)، r شعاع حفرات (cm) و θ زاویه تماسی است که جاذب با سطح غشا می‌سازد و با افزایش آبگریزی غشا افزایش می‌یابد.

اگر اختلاف فشار اعمال شده در دو سمت غشا، از فشار نفوذ بحرانی بزرگتر باشد، غشا توسط مایع خیس خواهد شد. بررسی خیس شدگی غشاهای آبگریز، بخاطر فاکتورهای مختلف، پیچیده است. غیریکنواختی اندازه حفرات، موجب فشار نفوذ بحرانی متفاوت در مدول‌های یکسان می‌شود. در این صورت حفرات با اندازه بزرگتر، در فشارهای عملیاتی اعمال شده، به راحتی خیس می‌شوند. در جریان‌های متقابل فازهای گاز و مایع، افت فشار در طول الیاف، موجب خیس شدن بخش ابتدایی غشا در محل ورودی مایع که فشار نفوذ در آن بالاتر است، می‌شود. علاوه بر آن محتویات فاز مایع مانند اجزاء یونی، کمپلکسی، میکروارگانیزم‌ها یا ناخالصی‌های موجود در آن می‌توانند خصوصیات خیس شدگی یک سیستم غشایی را تغییر دهند.

برای یک جاذب مشخص، تغییر دادن خصوصیات غشا بهترین روش برای افزایش فشار نفوذ بحرانی است. با توجه به معادله لاپلاس، فشار نفوذ بحرانی با کاهش اندازه حفرات و افزایش

- راحتی می‌شکنند.
- تاکنون جاذب‌های مختلفی چون آب خالص، محلولهای آبی سود، هیدروکسید پتاسیم، کربنات پتاسیم، کربنات سدیم، آمین‌ها، نمک‌های آمینواسیدی برای حذف CO_2 توسط تماس دهنده‌های غشایی مورد آزمایش قرار گرفته است. در این میان، آلکانول آمین‌ها بخاطر سرعت واکنش بالا، بیشتر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. بطور کلی، واکنش پذیری آمین‌های نوع اول (مانند مونو اتانول آمین MEA) بیشتر از آمین‌های نوع دوم (مانند دی اتانول آمین DEA) و آمین‌های نوع دوم بیشتر از آمین‌های نوع سوم (مانند متیل دی اتانول آمین MDEA) است. در ضمن آمین‌هایی مانند ۲-آمینو-۲-متیل-۱-پروپانول (AMP) قابلیت جذب بالاتری نسبت به آمین‌های نوع اول و دوم دارد [۸]. در سالهای اخیر تلاش‌های زیادی در جهت انتخاب بهترین جاذب صورت گرفته است.
- این^۱ و همکارانش [۹] جذب CO_2 را توسط جاذب MEA با استفاده از غشاهای PVDF (پلی وینیلیدین فلوراید) و PTFE (پلی تترا فلورو اتیلن)، مورد بررسی قرار داده‌اند. وانگ^۲ و همکارانش [۱۰] نیز حذف CO_2 را با استفاده از سه نوع آمین MDEA و AMP و DEA در تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی مطالعه کردند.
- در برخی از تحقیقات، ترکیب دو یا چند نوع آمین بعنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفته است که سرعت جذب بالاتر از نتایج آن بوده است.
- ژو^۳ و همکارانش [۱۱]، سنتتیک جذب CO_2 را با مخلوط MDEA و پیپرازین (PZ) مطالعه و بررسی کردند. پیپرازین بخاطر ماهیت حلقوی و دی آمین بودن، واکنش پذیری بالاتری نسبت به آمین‌های نوع اول دارد و بعنوان فعال‌کننده به جاذب‌های مختلفی افزوده شده است.
- لین^۴ و همکارانش [۸]، جذب CO_2 را با استفاده از مخلوط AMP و PZ و همچنین مخلوط MDEA و PZ در غشاهای پلی پروپیلن (PP) و پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) مطالعه کردند.
- جاذب‌های شیمیایی بدلیل سرعت و قابلیت جذب بیشتر، به جاذب‌های فیزیکی ترجیح داده می‌شود. این ویژگی کاهش در میزان مصرف حلال را نیز به دنبال دارد. انتخاب جاذب مایع بر اساس معیارهای زیر صورت می‌گیرد:
- با CO_2 واکنش پذیری بالا داشته باشد؛ در اثر تماس گاز و مایع در دهانه حفرات غشا، CO_2 با جاذب واکنش می‌دهد. همچنین باید گفت، جاذب با واکنش پذیری بالا موجب افزایش سرعت جذب CO_2 و کاهش مقاومت فاز مایع می‌شود.
- کشش سطحی بالایی داشته باشد؛ از آنجاییکه غشاهای مورد استفاده در تماس دهنده‌های غشایی آبریز هستند، مایع با کشش سطحی پایین تمایل بیشتری برای وارد شدن به داخل حفرات و خیس کردن غشا دارد. جاذب با کشش سطحی بالاتر سخت‌تر وارد حفره‌های غشا می‌شود. مواد آلی کشش سطحی مواد جاذب را کاهش می‌دهند و متأسفانه اکثر جاذب‌های مرسوم که مواد آمینی هستند، پایه آلی دارند.
- سازگاری شیمیایی با مواد غشا نیز فاکتور مهمی در میزان پایداری مدول‌های غشایی است. ناسازگاری جاذب با مواد غشا، موجب تغییر ساختار حفرات و کاهش فشار نفوذ بحرانی می‌شود [۷].
- فشار بخار پایین و پایداری حرارتی بالا داشته باشد. برای واکنش‌های برگشت ناپذیر مثل واکنش CO_2 با NaOH، دماهای بالا موجب افزایش جذب شیمیایی می‌شود. اما اگر حلال به راحتی تبخیر شود، بخار آن وارد حفرات غشا شده و مقاومت انتقال جرم را افزایش می‌دهد. علاوه بر آن، جاذب بایستی در محدوده وسیعی از دماها پایدار بوده و تجزیه نشود.
- احیا شدن آن آسان باشد. این پارامتر بخصوص در فرایندهایی که جاذب به سیستم برگشت داده می‌شود، مورد توجه قرار می‌گیرد. از این جهت محلول‌های آمینی ترجیح داده می‌شوند، چون بازهای ضعیفی هستند که با CO_2 واکنش داده و کمپلکس‌هایی با پیوند شیمیایی تشکیل می‌دهند که این پیوندهای شیمیایی با حرارت دادن و کاهش فشار به

1. Yeon
2. Wang

3. Xu
4. Lin

می‌شود که در این زمینه تحقیقات صورت گرفته به شرح زیر می‌باشد:

دیندور^[۱۴] انواع غشاهای پلیمری را در تماس با جاذب‌های فیزیکی مختلف در یک دوره زمانی یکسان قرار داد. با توجه به نتایج به دست آمده، تنها غشاهای PVDF و PP با برخی از جاذب‌ها سازگاری داشتند و غشاهای دیگر از نظر تغییر در مورفولوژی، متورم یا چروکیده شدن غشا، تغییر رنگ و یا تجزیه غشا، با جاذب‌های انتخاب شده ناسازگار بودند.

مقاومت حرارتی مواد غشا نیز پارامتر مهم دیگری در انتخاب نوع غشا است. تغییر ماهیت غشا برای پلیمرهای آمورف به دمای گذار شیشه‌ای و برای پلیمرهای کریستالی به دمای ذوب بستگی دارد. در دماهای بالاتر از این دماها خواص غشاها بطور چشمگیری تغییر می‌کند.

اما در میان همه این غشاها، غشای PVDF بخاطر آبگریزی نسبتاً بالا، مقاومت شیمیایی بالا و قیمت نسبتاً پایین، گزینه مناسبی برای بکارگیری در تماس دهنده‌های غشایی است. چندین مقاله در رابطه با جذب غشایی گاز با استفاده از مدول‌های غشایی ایف توخالی PVDF ریز متخلخل منتشر شده است.

ین^۳ و همکارانش^[۱۵]، آزمایشاتی را روی جذب CO_۲ از مخلوط CO_۲/N_۲ در محلول‌های آمینی انجام دادند که در آن مدول غشایی با غشاهای ریز متخلخل PVDF تجاری با قطر حفرات ۳۰ nm تجهیز شده بود. آن‌ها گزارش کردند زمانیکه محلول MEA به تنهایی به‌عنوان جاذب بکار گرفته شد، غشا پس از ۸ ساعت عملیات، خیس شد. اما زمانیکه MEA با تترا اتانول آمین (TEA) ترکیب شد، جذب CO_۲ در طول ۸۰ ساعت آزمایش، بدون خیس شدگی غشا، همچنان ادامه داشت.

اچاریوت^۴ و همکارانش^[۱۶]، جذب CO_۲ را در آب، NaOH و MEA با استفاده از غشاهای PVDF ریز متخلخل برای مدت زمان پانزده روز بررسی کرده و نتیجه گرفتند که در صورت استفاده از محلول MEA (با غلظت ۲ mol/dm^۳) به‌عنوان جاذب، شار جذب CO_۲ در اثر

لو^۱ و همکارانش^[۱۲] AMP را به‌عنوان فعال‌کننده به MDEA اضافه کردند و برای حذف CO_۲ به کار گرفتند.

۳- نوع غشا

انتخاب جنس مناسب غشا برای تماس دهنده‌های غشایی بسیار ضروری است. ارزیابی اولیه مواد غشا بر اساس آبگریزی آنهاست. غشاهایی که آبگریزی بالا و انرژی سطح پایینی دارند، معمولاً برای جذب گازها استفاده می‌شوند. از این نقطه نظر، غشاهای آبگریز ریز متخلخلی که تاکنون بکار گرفته شده است، غشاهای پلی پروپیلن (PP)، پلی اتیلن (PE)، پلی تترا فلورو اتیلن (PTFE) و پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) است که از میان آنها، غشاهای PP و PE بخاطر هزینه پایین و در دسترس بودن مدول‌های آن‌ها از لحاظ تجاری، نسبت به دیگر غشاها، بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما از آنجائیکه آبگریزی این غشاها مانند غشاهای فلئوئوردار PVDF و PTFE بالا نیست، توسط جاذب‌هایی که کشش سطحی پایینی دارند، خیس شده و بازده عملکرد آن‌ها شدیداً کاهش می‌یابد^[۴].

بر اساس مطالعات انجام شده، غشای ریز متخلخل PTFE آبگریزترین غشا می‌باشد و عملکرد جذب بالایی دارد و ویژگی بسیار مهم آن، پایدار بودن در برابر خیس شدگی است^[۱۳]. اما از آنجائیکه پلیمر آن قابلیت حل شدن در هیچ حلالی را ندارد، تهیه این غشا با استفاده از روش‌های معمول جدایش فازی ممکن نمی‌باشد. برای ساخت آن، تکنیک‌های کششی بکار گرفته می‌شود و به همین دلیل هزینه ساخت آن بسیار بالا است. مقاومت شیمیایی مواد غشا تأثیر مستقیم بر روی پایداری بلند مدت آن‌ها دارد. هر نوع واکنش بین مواد پلیمری و جاذب موجب تغییر ساختار سطح غشا می‌شود. جاذب‌های مایعی که قدرت جذب بالایی برای جذب CO_۲ دارند، خوردگی بالایی نیز داشته و باعث مقاومت پایین مواد غشایی در برابر حلال شیمیایی می‌شوند. برای اطمینان از پایداری در زمان‌های طولانی و حفظ عملکرد فرایند جذب گاز، سازگاری غشا و جاذب در نظر گرفته

1. Lu
2. Dindore

3. Yeon
4. Atchariyawut

اچاریوت [۲۱]، با افزودن مواد مختلف به محلول‌های حلال و غیر حلال در فرایند NIPS، غشاهای مختلفی را آماده نمود و پس از انجام آزمایشات، به این نتیجه رسید که یک غشا با دارا بودن یک لایه غیر متخلخل و یک لایه متخلخل، توانایی حفظ عملکرد و شار بالای جذب را در مدت زمان طولانی خواهد داشت. همچنین ژو و همکارانش [۱۱]، گزارش کردند که غشاهای الیاف توخالی نامتقارن که از روش NIPS تهیه شده‌اند و سطح داخلی آن‌ها فاقد لایه چگال است، سرعت جذب بالاتری نسبت به غشاهای دیگر PVDF و PP دارند بطوریکه در آزمایشات جذب CO_2 خالص در آب، عملکرد آن‌ها قابل مقایسه با یک غشای PTFE است.

البته غشاهای PVDF که از روش NIPS تهیه می‌شوند، بخاطر وجود حفرات توخالی غیر عادی^۶ در ساختار غشا، از استحکام مکانیکی خیلی بالایی برخوردار نیستند. روش دیگر ساخت غشای ریز متخلخل، بدون تشکیل حفرات توخالی غیرعادی، روش جدایش فازی از طریق القای حرارتی^۷ (TIPS) است.

رجب زاده و همکارانش [۲۲]، با استفاده از روش TIPS غشاهای PVDF با ساختارهای مختلف آماده کردند و برای جذب CO_2 در محلول‌های MEA بکار گرفتند که عملکرد آن‌ها بسیار رضایت بخش و قابل مقایسه با غشای PTFE تجاری بود.

اصلاح شیمیایی ساختار غشا، روشی برای افزایش بازدهی غشاهای ارزانتر مثل PVDF و PP است. روش پلازما یکی از روشهای عملی برای اصلاح مشخصات سطح غشا است و خواص آبگریزی غشا را بهبود می‌بخشد [۱۸]. تغییر مشخصات سطح غشای PVDF ساخته شده از روش NIPS در اثر غوطه‌ورسازی آن در محلول پلیمری هیفلون (Hyflon) (مخلوطی از پلیمرهای تترا فلوئورو اتیلن و ۲-۲-۴-تری فلوئورو ۵ تری فلوئورو متوکسی با درصد مشخص) باعث افزایش آبگریزی و مقاومت مکانیکی غشا گردید [۲۳].

خیس‌شدگی غشا مرتباً کاهش می‌یابد.

کیزی^۱ [۱۷]، مقاومت و عملکرد جذب سه غشای آبگریز ریز متخلخل PVDF، PP و PTFE تجاری را برای جذب CO_2 در محلول آبی MEA مقایسه کرده است. نتیجه عملکرد جذب CO_2 برای این غشاها به صورت PTFE > PVDF > PP بدست آمد. همچنین غشای PTFE پایداری فوق العاده ای نسبت به دیگر غشاها داشت.

غشای PTFE بهترین عملکرد را در میان غشاهای مختلف دارد اما هزینه تهیه مواد و هزینه بالای ساخت آن، کاربرد آنرا در صنایع محدود می‌کند. بنابراین باید به دنبال روش‌های جایگزینی چون اصلاح شیمیایی سطح غشاهای ارزانتر مثل PVDF و PP باشیم. به عنوان مثال، روش پلازما یکی از روشهای عملی برای اصلاح مشخصات سطح غشاست و خواص آبگریزی غشا را بهبود می‌بخشد [۱۸].

۴- اثر ساختار غشا

بررسی اثر ساختار غشا روی عملکرد جذب تماس دهنده‌های غشایی نیز بسیار مهم است. اما مقالات کمی وجود دارد که اثر ساختار غشا را بر روی عملکرد جذب بررسی کرده باشد.

کونگ^۲ و لی^۳ [۱۹]، تعدادی غشای الیاف توخالی ریز متخلخل PVDF را از روش جدایش فازی از طریق غوطه وری در غیر حلال^۴ (NIPS) آماده کرده و ضرایب انتقال جرم غشاها را از پارامترهای ساختاری، چون اندازه حفرات، توزیع اندازه حفرات و طول مؤثر حفره تخمین زدند. که نتایج آن کاملاً منطبق بر نتایج آزمایشگاهی بود. اما آن‌ها اثر ساختار غشا را بر روی سرعت جذب بررسی نکردند.

رن^۵ و همکارانش [۲۰]، غشاهای الیاف توخالی PVDF را از روش NIPS تهیه و اثر ساختار غشا را روی بازدهی جذب گاز بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد که در غشاهای با سایز حفرات بزرگتر (۳/۷-۴/۹ nm)، میزان جذب CO_2 بیشتر است.

1. Khaisri

2. Kong

3. Li

4. Non- Solvent Induced Phase Separation

5. Ren

6. Macrovoid

7. Thermally Induced Phase Separation

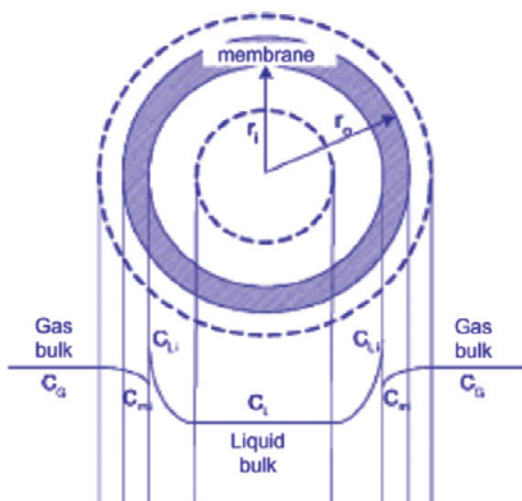
مدت می‌شود. بر این اساس بیشتر محققان، آزمایشات خود را در دمای محیط و فشار اتمسفری انجام داده‌اند. اما آزمایشاتی که در مورد جذب فیزیکی CO_2 در جاذبه‌های مختلف، در فشارهای بالای گاز (۱ تا ۲۰ بار) انجام شده است، میزان عملکرد بالایی به دست آمده که البته نتایج آن فقط برای جاذبه‌های فیزیکی معتبر بوده است [۲۵].

افزایش در سرعت جریان گاز، زمان ماند جزء گاز و در نتیجه سرعت جذب گاز را کاهش می‌دهد. اما افزایش سرعت جاذبه، آشفستگی لایه مرزی را به همراه دارد که مانع از اشباع شدن جاذبه از CO_2 می‌گردد. همچنین موجب کاهش مقاومت انتقال جرم در فاز مایع و افزایش میزان جذب گاز می‌شود [۱۸، ۲۶]. با در نظر گرفتن نکات بالا، بهترین عملکرد جذب گاز در تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی، با کنترل پارامترهای عملیاتی در شرایط بهینه به دست می‌آید.

روابط انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی

۱- مقاومت کلی انتقال جرم

برای توصیف جذب گاز در یک مایع توسط غشاهای الیاف توخالی، مدل مقاومت سری که در شکل ۱ نشان داده شده است، می‌تواند استفاده شود.



شکل ۱- فرایند انتقال جرم در یک غشای تماس دهنده الیاف توخالی گاز-مایع [۲۵].

۵- اثر پارامترهای عملیاتی

مطالعات زیادی در زمینه مقایسه عملکرد تماس دهنده‌های مختلف با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی انجام شده است. نتایج نشان داده است که هم در تماس دهنده‌های غشایی و هم در ستون‌های جذب، تغییر در سرعت جریان گاز، سرعت جریان مایع و غلظت محلول بر روی عملکرد جذب گاز موثر است. اما مقادیر انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی بیش از چهار برابر مقادیر جذب بدست آمده از ستون‌های پر شده محتوی پکینگ‌های ویژه است [۲۴].

بطور کلی در تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع، الیاف توخالی بصورت تصادفی در ردیف‌های موازی داخل پوسته قرار می‌گیرند. توزیع غیر یکنواخت الیاف می‌تواند باعث کانال‌سازی سیال و جریان کنارگذر روی پوسته مدول شده و میزان انتقال جرم را کاهش دهد.

یکی از رایج‌ترین شکل‌های هندسی بکار گرفته شده برای الیاف توخالی، ترکیب لوله-پوسته با مجموعه‌ای از صدها الیاف متخلخل است که بصورت موازی باهم قرار گرفته‌اند. با این وجود عملکرد این مدول‌ها به خاطر فاکتورهایی چون بی‌نظمی الیاف در مدول، توزیع چندگانه قطر حفرات، حرکت الیاف در طول عملیات و اثر دیواره مدول تغییر می‌کند. بنابراین در طراحی موفق تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع، علاوه بر نوع جاذبه و ساختار غشا، می‌بایست چگونگی جریان و هندسه مدول نیز مد نظر قرار گیرد. مشخصات غشا و ترکیب بندی مدول، شرایط عملیاتی مثل دما و فشار، سرعت جریان‌های گاز و مایع و غلظت مایع می‌تواند تأثیر چشمگیری بر روی عملکرد جذب غشایی گاز داشته باشد.

فشار فاز مایع باید بیشتر از فشار فاز گاز نگه داشته شود تا از تشکیل حباب‌های گاز در سمت مایع که منجر به از دست رفتن اجزای گاز و مانع از پایداری عملیات می‌گردد، جلوگیری شود. اما باید در نظر گرفت که فشارهای خیلی بالا در سمت مایع نیز منجر به خیس شدگی غشا در عملیات طولانی مدت می‌شود.

افزایش دمای مایع جاذبه، سرعت واکنش را در جذب شیمیایی افزایش داده، اما موجب کاهش کشش سطحی مایع و خیس شدن سریع غشا و یا موجب تغییر در خواص غشا در طی عملیات طولانی

۱-۱- ضرایب انتقال جرم در غشا

ضرایب انتقال جرم در غشا (K_{ml} , K_{mg}) توسط معادلات ۳ و ۴ بیان می‌شود.

$$K_{mg} = \frac{D_{g,eff} \varepsilon_m}{\tau_m l_m} \quad (۳)$$

$$K_{ml} = \frac{D_l \varepsilon_m}{\tau_m l_m} \quad (۴)$$

K_{ml} و K_{mg} ضرایب انتقال جرم غشا می‌باشند برای زمانی که کل حفره‌ها از فاز گاز و یا فاز مایع پر شده باشد. $D_{g,eff}$ ضریب نفوذ موثر گاز در حفره‌های پر شده از گاز، با در نظر گرفتن اثر متقابل بین مولکولها (خود نفوذی مولکول) و اثر متقابل مولکولها با دیواره حفره (نفوذ نادسون) که از رابطه ۵ تعیین می‌شود.

$$D_{g,eff} = \left(\frac{1}{D_{g,m}} + \frac{1}{D_{g,Kn}} \right)^{-1} \quad (۵)$$

ضریب خودنفوذی مولکولی گاز ($D_{g,m}$ (m²/s) با بکارگیری تئوری سنتیک گازها، و ضریب نفوذ نادسون گاز $D_{g,Kn}$ ، از روابط ۶ و ۷ محاسبه می‌شوند.

$$D_{g,m} = 1200 \left(\frac{RT}{MP} \right) \left(\frac{\Omega_\mu}{\Omega_D} \right) \mu \quad (۶)$$

$$D_{g,Kn} = 0.97 r_p \left(\frac{T}{M} \right)^{0.5} \quad (۷)$$

M جرم مولکولی گاز، μ ویسکوزیته دینامیکی گاز (Pa.s)، Ω_μ و Ω_D انتگرال‌های برخورد توابع بی بعد هستند و از معادلات تجربی محاسبه می‌شوند و r_p شعاع حفره (cm) است.

همچنین ضریب نفوذ گاز در حفره‌های پر شده با جاذب مایع، D_l ، توسط اثر متقابل بین مولکولها، با استفاده از معادله ۸ تعیین می‌شود.

$$D_l = 2.35 \times 10^{-6} \exp \left(-\frac{2119}{T} \right) \quad (۸)$$

برای حفره‌هایی که بطور جزئی خیس می‌شوند، مقاومت غشا تابعی از مقاومت حفره‌های پر شده با گاز، مقاومت حفره‌های پر شده با مایع، و نسبت خیس شدگی (X^*) است که X^* عبارتست از طول حفره خیس شده توسط مایع به طول کل حفره (L_m) که

فرایند انتقال شامل سه مرحله اصلی است؛ انتقال گاز حل شده از میان توده فاز گاز تا سطح غشا، سپس انتقال از میان حفره‌های غشا و در نهایت انتقال از سطح مشترک مایع-غشا به داخل توده مایع. بنابراین، برای تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی که جاذب مایع در سمت لوله جریان دارد و حفره‌های غشا از فاز گاز پر شده است، ضریب کلی انتقال جرم در فاز مایع (K_{OL}) بوسیله مدل مقاومت سری بیان می‌شود [۲۱، ۲۷].

$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{m}{k_g d_o / d_i} + \frac{m}{k_m d_{tm} / d_i} + \frac{1}{Ek_l} \quad (۲)$$

که k_g ، k_m ، k_l به ترتیب ضرایب انتقال جرم موضعی فاز گاز، غشا و فاز مایع (m/s) است. d_o ، d_i ، d_{tm} به ترتیب قطر خارجی، قطر داخلی و متوسط لگاریتمی قطر غشای الیاف توخالی (m) می‌باشد. m ضریب توزیع بین فاز گاز و مایع و E فاکتور افزایش انتقال جرم در اثر انجام واکنش شیمیایی است. با توجه به معادله ۲، مقاومت کل برابر با مجموع مقاومت‌های فاز گاز، فاز غشا و فاز مایع است. در فرایند جذب گاز، از مقاومت نفوذ در توده گاز تا سطح خارجی غشا، در مقایسه با دیگر مقاومتها صرف نظر می‌شود [۲۸].

مقاومت خود غشا بستگی به نوع عملیات دارد. عملیات ممکن است بصورت خیس شونده، خیس نشونده و بطور جزئی خیس شونده باشد. مقاومت غشا برای حفره‌های کاملاً پر از گاز، یا کاملاً پر از مایع، به ضریب نفوذ گاز جذب شونده در فاز گاز D_{eff} ، یا در فاز مایع D_l و نیز به مشخصات هندسی غشا مانند ضخامت (L_m)، تخلخل (ε)، و ساختار پیچ و خم غشا (τ_m) بستگی دارد [۳].

شرایط عملیاتی خیس نشونده، بهترین روش عملیاتی برای تماس دهنده‌های غشایی است چون در این حالت مقاومت غشا کمینه است. به منظور جلوگیری از خیس شدگی، شرایطی چون توازن فشار عملیاتی گاز-مایع، استفاده از غشاهای آبریزتر، انتخاب مایع جاذب با کشش سطحی بالاتر و ساختار غشایی با حفره‌های کوچکتر می‌تواند در نظر گرفته شود. برای فرایند جذب گاز، بهتر است جریان مایع از سمت لوله غشا وارد شود و گاز روی پوسته جریان یابد.

چون فاصله بین حفره‌ها در مقایسه با قطر حفره‌ها بسیار کوچک است. در واقع سطح کل غشا به عنوان سطح تماس گاز-مایع فرض می‌شود.

۲- انتقال جرم سمت پوسته

عملکرد انتقال جرم سمت پوسته برای ترکیب بندی‌های مختلف غشاهای تماس دهنده برای جریان‌های موازی و متقاطع در بسیاری از مقالات مطالعه شده است. انتقال جرم فیزیکی به کمک عدد شروود^۱ محاسبه می‌شود.

$$Sh = f(\varphi, Re^a, Sc^b)$$

که φ دانسیته ایاف می‌باشد.

جدول ۳ برخی روابط انتقال جرم سمت پوسته را برای جریان‌های موازی و متقاطع ایاف نشان می‌دهد [۱].

۳- انتقال جرم سمت لوله

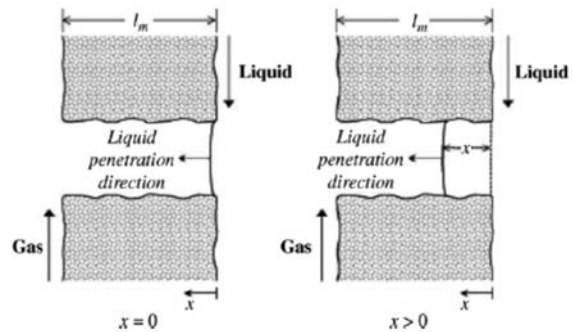
در مورد سیستم‌هایی که مایع از سمت لوله وارد می‌شود، اگر هیدرودینامیک نزدیک سطح شناخته شده باشد، انتقال جرم را می‌توان دقیقاً تخمین زد. از آنجاییکه قطر ایاف بسیار کوچک است، جریان مایع درون آن در رژیم آرام ($Re < 2100$) قرار دارد و بنابراین هیدرودینامیک نزدیک سطح کاملاً شناخته شده است.

جدول ۳- روابط تجربی انتقال جرم سمت پوسته [۱].

شرایط	رابطه	نوع جریان
$0.5 < Re < 500; \varphi = 0.03$	$sh = 1.25(Re d_h/l^*)^{0.93} Sc^{0.33}$	موازی
$0 < Re < 500; 0.04 < \varphi < 0.4$	$sh = 5.85(1 - \varphi)(d_h/l)Re^{0.6} Sc^{0.33}$	
$21 < Re < 324; 0.32 < \varphi < 0.76$	$sh = (0.53 - 0.58\varphi)Re^{0.53} Sc^{0.33}$	
$32 < Re < 1287; 0.1 < \varphi < 0.7$	$sh = 5.85(0.345\varphi^2 - 0.345\varphi + 0.0015)Re^{0.9} Sc^{0.33}$	متقاطع
$1 < Re < 25; \varphi = 0.7$	$sh = 1.38Re^{0.34} Sc^{0.33}$	
$1 < Re < 25; \varphi = 0.07$	$sh = 1.90Re^{0.40} Sc^{0.33}$	
$0.6 < Re < 49; \varphi = 0.003$	$sh = 0.61Re^{0.363} Sc^{0.333}$	

1. Sherwood number

در شکل ۲ شماتیک آن نشان داده شده است.



شکل ۲- طول خیس شدگی غشا [۲۹].

وقتی مایع به داخل حفرات غشا وارد شود با گذشت زمان، X^* تغییر می‌کند و در نتیجه ضریب انتقال جرم غشا $K_m(t)$ نیز تغییر خواهد کرد که با استفاده از معادله ۹ قابل محاسبه است [۲۹]. K_{mg} و K_{ml} به صورت ضرایب انتقال جرم، برای زمانیکه کل حفره‌ها از فاز گاز و یا فاز مایع پر شده باشد بیان می‌شوند و با معادلات ۳ و ۴ تعریف شدند.

$$K_m(t) = \frac{1}{\left(\frac{1-x^*(t)}{K_{mg}} + \frac{x^*(t)}{K_{ml}}\right)} \quad (9)$$

اگرچه گاز فقط در ورودی حفره با مایع در تماس است، اما سطح کل غشا برای تعیین ضریب انتقال جرم در نظر گرفته می‌شود.

$$\bar{Sh} = Sh \left[1 - \left(\frac{18Sh}{Gz} + 7 \right) \varepsilon_0^2 + \dots \right] \quad (12)$$

عدد شروود متوسط، Sh شروود مورد انتظار برای توزیع شعاعی یکنواخت الیاف، ε انحراف معیار شعاعی الیاف است. این معادله برای شرایط سرعت جریان پایین یعنی $Gz < 4$ گسترش یافته است. در سرعت‌های پایین، عبارت داخل براکت کمتر از ۱ است. از آنجائیکه توزیع قطر الیاف منجر به سرعت پایین در برخی الیاف می‌شود، نهایتاً توزیع چندگانه منجر به کاهش ضریب انتقال جرم خواهد شد.

۴- انتقال جرم همراه با واکنش شیمیایی

در انتقال جرم بین گاز و مایع در غیاب واکنش شیمیایی، معمولاً از مقاومت فاز گاز صرف‌نظر می‌شود و مقاومت لایه مرزی فاز مایع، کنترل کننده انتقال جرم است. با این وجود، اگر واکنش شیمیایی بین اجزای گاز جذب شونده و جاذب اتفاق بیفتد، مقاومت سمت مایع کاهش می‌یابد و ممکن است مقاومت فاز گاز کنترل کننده باشد [۳۰]. فاکتور افزایش E ، افزایش انتقال جرم در اثر واکنش شیمیایی را توصیف می‌کند که بصورت نسبت شار جذب در حضور واکنش شیمیایی به شار جذب در غیاب واکنش شیمیایی (جذب فیزیکی) برای نیروی انتقال جرم یکسان تعریف می‌شود.

$$E = \frac{J_{chem}}{J_{phy}} \quad (13)$$

روش‌های تقریبی برای تخمین فاکتور افزایش بر اساس مدل‌های انتقال جرم مختلف (فیلم، نفوذ و تجدید سطح) در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی با واکنش دهنده‌ها و حل شونده‌های مختلف در مقالات موجود است.

عدد گراتز، نسبت زمان نفوذ گاز حل شونده تا رسیدن به محور الیاف توخالی (از سطح مشترک گاز-مایع) به زمان ماند متوسط مایع در الیاف است. با توجه به عدد گراتز، ناحیه انتقال جرم در

زمانیکه مقاومت انتقال جرم روی سطح خارجی خیلی کوچک باشد بطوریکه بتوان از آن صرف‌نظر کرد و همچنین اگر در سطح گاز-مایع تعادل برقرار باشد، معادلات مختلف با در نظر گرفتن شرایط مرزی، از موازنه جرم داخل الیاف بدست خواهد آمد. حل این معادلات با استفاده از روش پیشنهاد شده توسط لوکو^۱ و گراتز^۲ انجام می‌شود. مقدار محلی عدد شروود در ترم‌های حل گراتز و عدد شروود متوسط توسط برخی از معادلات به دست می‌آید. در این معادلات برای اعداد گراتز کوچک، عدد شروود محلی به سرعت همگرا می‌شود. بطوریکه فقط اولین ترم سریهای این معادلات مهم است. تحت این شرایط، عدد شروود متوسط با رابطه ۱۰ تعیین می‌شود.

$$Sh = \frac{k_l d_i}{D_i} \quad Gz < 10 \quad (10)$$

حل دیگری هم توسط معادله لوکو با فرض اینکه لایه مرزی غلظت، محدود به منطقه نازک نزدیک دیواره الیاف است، ارائه شده است که البته این تقریب در مورد سرعت‌های جرمی بالا از میان الیافی نسبتاً کوتاه در جریان آرام معتبر است. یک نتیجه مهم این فرض اینست که حل لوکو فقط برای اعداد گراتز بالاتر از ۲۰ قابل استفاده است.

$$Sh = 1.62(Gz)^{1/3} \quad Gz > 20 \quad (11)$$

مطالعات نشان می‌دهد که توزیع جریان سمت لوله غالباً غیر یکنواخت است. با استفاده از فتو گرافی سرعت بالا و مطالعات اثر رنگ، محققان به این نتیجه رسیدند که این توزیع جریان وابسته به شکل ورودی (استوانه ای یا مخروطی)، بلندی لوله، قطر داخلی الیاف، قطر پوسته، دانسیته بسته‌های الیاف و عدد رینولدز است.

ویک راماس^۳ یک توزیع سهموی در جهت شعاعی فرض کرد و معادلات پایه برای ضریب انتقال جرم در تمام شعاع‌ها را انتگرال گیری کرد و سپس حل سری توانی زیر را برای متوسط ضریب سمت لوله به دست آورد.

1. Leveque
2. Graetz

3. Wickramas
4. Enhancement factor

نفوذ گاز A حل شونده ایجاد می‌شود صرف نظر می‌کند. این فرض، هم‌راستا با فرضیات قانون فیک است که اساس تعریف بالا می‌باشد. مقادیر n با توجه به نوع مدل انتقال جرم تغییر می‌کند. برای مدل فیلم $n=0$ ، مدل نفوذ $n=1/2$ و مدل لوکو که در ناحیه انتقال جرم یک گرادیان سرعت حضور دارد، مقدار $n=1/3$ است. در حالت کلی، فاکتور افزایش تقریبی بر اساس عدد اصلاح شده‌ها و فاکتور افزایش بینهایت اصلاح شده، توسط رابطه ۱۶ داده می‌شود. در اعداد گراتز خیلی پایین، جزء B در بخشی از لیاف کاملاً مصرف شده و سپس جزء A در فاز مایع شروع به جذب شدن فیزیکی می‌کند تا زمانیکه از جزء A اشباع شود. در چنین مواردی افزایش انتقال جرم در اثر انجام واکنش شیمیایی کاملاً بوسیله ضرایب استوکیومتری و غلظت‌های اجزاء A و B تعیین می‌شود.

$$E_{app} = \frac{-(Ha^*)^2}{2(E_\infty^* - 1)} + \sqrt{\frac{(Ha^*)^2}{4(E_\infty^* - 1)^2} + \frac{E_\infty^*(Ha^*)^2}{(E_\infty^* - 1)} + 1} \quad (16)$$

۵- معادلات اصلی

۵-۱- معادلات فاز مایع

بر اساس فرضیات، معادله بقا برای انتقال جرم در فاز مایع به صورت معادله ۱۷ به دست می‌آید:

$$u \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_i \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) - R_i \quad 0 < r < r_i \quad (17)$$

زیرنویس i مربوط به اجزای حل شونده و جاذب است. z, r, R_i, C, D به ترتیب ضریب نفوذ، غلظت، سرعت واکنش، شعاع و مختصه محوری می‌باشد. u پروفایل سرعت محوری است که در لیاف توخالی پروفایل سرعت برای جریان آرام بصورت معادله ۱۸ می‌باشد.

$$u = 2\bar{u} \left(1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right) \quad (18)$$

سرعت متوسط جریان، r فاصله شعاعی، r_i شعاع داخلی لیاف است. شرایط اولیه و شرایط مرزی برای حل معادله بقا در معادلات ۱۹-۲۱ آورده شده است.

فاز مایع ممکن است حتی تا محور لیاف گسترش یابد و ناحیه غلظت محور مرکزی آشفته شود. تحت شرایط زمان تماس کوتاه گاز-مایع (عدد گراتز بالا)، عمق نفوذ گاز نفوذکننده از سطح مشترک گاز-مایع در مقایسه با شعاع لیاف کوچک بوده و در نتیجه مایع دور از سطح مشترک، الزاماً غیر آشفته خواهد بود و در واقع مشابه با توده مایعی است که فرض می‌شود در فاصله بینهایت از سطح مشترک گاز-مایع در مدل‌های انتقال جرم معمولی قرار دارد. همچنین غلظت B واکنش دهنده در فاز مایع در محور مرکزی لیاف با غلظت B ورودی لیاف یکسان است. بنابراین در اعداد گراتز بالاتر ($Gz > 1000$)، فاکتور افزایش در مورد جذب گاز در مایع ریزان از میان لیاف توخالی، می‌تواند بوسیله تئوری‌های انتقال جرم داده شود. عدد هاتا^۱ به عنوان یک عدد بی بعد و فاکتور افزایش، بر اساس تئوری تجدید سطح و شرایط ورودی مایع ($Z=0$) بصورت معادله ۱۴ تعریف می‌شود.

$$E = Ha^* = \sqrt{\frac{k_{m,n} D_A C_{A,i}^{m-1} C_{B,0}^n}{k_L}} \quad (14)$$

m, n درجه واکنش نسبت به A و B و $k_{m,n}$ ثابت سرعت واکنش می‌باشد. D_A و $C_{A,i}$ ضریب نفوذ و غلظت جزء A در فاز مایع و $C_{B,0}$ غلظت جزء B در ورودی لیاف است. ضریب انتقال جرم برای شرایط جریان آرام با استفاده از معادله لوکو تخمین زده می‌شود.

در اعداد گراتز پایین عمق نفوذ و در نتیجه منطقه واکنش ممکن است تا محور لیاف گسترش یابد. بنابراین رژیم جذب می‌تواند بطور پیوسته از ورودی مایع تا خروجی مایع تغییر کند، و رژیم جذب در تمام ورودی مایع می‌تواند مانند رژیم یک واکنش سریع فرض شود. در اینصورت فاکتور افزایش بوسیله فاکتور افزایش بینهایت اصلاح شده تعریف می‌شود:

$$E_\infty^* = \left(1 + \frac{C_{B,0} D_B}{v_B C_{A,i} D_A} \right) \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^n \quad (15)$$

v_B ضریب استوکیومتری جزء B در واکنش و D_B ضریب نفوذ جزء B در مایع است. تعریف فوق از جابجایی جریان که بوسیله

1.Hatta

۳-۵- معادلات فاز غشا

در فاز غشا، پدیده نفوذ به صورت معادله ۲۸ نشان داده شده است.

$$D_{Am} \left(\frac{\partial^2 C_{Am}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{Am}}{\partial r} \right) = 0 \quad r_i < r < r_o \quad (28)$$

و شرایط مرزی عبارتند از:

$$r = r_i C_{Al} = HC_{Am} \quad (29)$$

$$r = r_o C_{Am} = C_{Ag} \quad (30)$$

با توجه به شرایط مرزی، می‌توان معادله فوق را حل نمود و پروفایل غلظت در غشا بدست می‌آید.

$$\frac{C_{Am} - C_{Al}/H}{C_{Ag} - C_{Al}/H} = \frac{\ln(r/r_i)}{\ln(r_o/r_i)} \quad (31)$$

بدلیل مشکل بودن حل معادلات دیفرانسیلی برای جزء گاز در سمت پوسته و لوله با روش‌های تحلیلی، از روش‌های عددی برای بدست آوردن پروفایل غلظت در دو طرف پوسته و لوله مشخص می‌توان استفاده کرد. با در نظر گرفتن فرضیات زیر مدل‌های تئوری مختلفی برای توصیف جذب گاز در تماس‌دهنده‌های غشایی بکار گرفته شده است [۱۰].

- شرایط پایا و ایزوترمال برقرار باشد.
- پروفایل سرعت در مجرای الیاف سهموی آرام باشد.
- از نفوذ محوری صرف‌نظر شده باشد.
- برای فاز گاز، رفتار ایده‌ال معتبر است.
- برای شرایط سطح مشترک، قانون هنری قابل استفاده است.
- با توجه به فرضیات فوق معادلات اصلی برای جذب گاز، در یک تماس دهنده غشایی الیاف توخالی را می‌توان بدست آورد.

نتیجه‌گیری

در تماس دهنده‌های غشایی، هر دو فرایند جداسازی غشایی و جذب در یک سیستم بطور همزمان انجام می‌گیرد. بنابراین در این روش به مزایای هر دو سیستم می‌توان دست یافت. تماس دهنده‌های غشایی با داشتن تجهیزاتی با حجم کوچک و سبک می‌توانند در جداسازی گازها مورد استفاده قرار گیرند.

$$Z = 0, \quad C_{Al} = 0, \quad C_B = C_{B0} \quad (19)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_{Al}}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad (20)$$

$$r = r_i, \quad C_{Al} = HC_{Am,i} \quad \frac{\partial C_B}{\partial r} = 0 \quad (21)$$

تقارن در جهت شعاع الیاف توخالی و جاذب غیر فرار نیز جزء فرضیات است. همچنین از قانون هنری برای ارتباط دادن غلظت جزء حل شونده در فصل مشترک فاز مایع-غشا بکار گرفته شده است.

۲-۵- معادلات فاز گاز

جریان گاز سمت پوسته تماس دهنده غشایی، می‌تواند اطراف الیاف را احاطه کند. با فرض اینکه اثرات متقابل بین الیاف وجود ندارد، معادله بقای جرم مشابهی برای فاز گاز نیز می‌توان نوشت:

$$u \frac{\partial C_A}{\partial Z} = D_{Ag} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right) \quad r_o < r < r_e \quad (22)$$

در مقالات مورد مطالعه، بکارگیری مدل سطح آزادهاپل^۱ برای مشخص کردن پروفایل سرعت روی الیاف پیشنهاد شده است [۳۱]. پروفایل سرعت سهموی برای جریان آرام بر روی الیاف به معادلات ۲۳-۲۵ می‌باشد:

$$u = 2\bar{u} \left(1 - \frac{r_o}{r_e} \right) \times \left(\frac{\left(\frac{r}{r_e} \right)^2 - \frac{r_o}{r_e} + 2 \ln \frac{r_o}{r}}{3 + \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^4 - 4 \left(\frac{r_o}{r_e} \right) + 4 \ln \left(\frac{r_o}{r_e} \right)} \right) \quad (23)$$

$$r_e = \left(\frac{1}{1 - \varphi} \right)^{1/2} r_o \quad (24)$$

$$\varphi = \frac{nr_o^2}{r_s^2} \quad (25)$$

n تعداد الیاف و Γ_s شعاع داخلی مدول است. شرایط مرزی برای معادله ۲۲، در معادلات ۲۶ و ۲۷ می‌باشد:

$$r = r_o \quad Z = z \quad C_{Ag} = C_{Am} \quad (26)$$

$$r = r_e \quad Z = z \quad \frac{\partial C_{Ag}}{\partial r} = 0 \quad (27)$$

1. Happel's free surface model

شیمیایی بالا، استحکام مکانیکی خوب) و ایجاد خواص مطلوب برای جاذب (غیر فرار، کشش سطحی بالا، سازگاری با مواد غشا، احیا پذیری راحت) باید در تحقیقات آینده مد نظر قرار گیرد. همچنین باید توجه کرد که جایگزین کردن سیستم‌های سنتی با تماس دهنده‌های غشایی نه فقط از نقطه نظر تکنیکی، بلکه از نظر اقتصادی با جزئیات کامل نیز مورد بررسی واقع شود.

اگرچه غشا و نوع جاذب مایع جزء پارامترهای بسیار مهم در سیستم‌های تماس دهنده غشایی می‌باشند، اما ترکیب بندی مدول می‌تواند نقش اساسی در بهبود انتقال جرم بین فاز گاز و مایع داشته باشد. بنابراین ایجاد مدول‌های جدید برای بهبود انتقال جرم، با در نظر گرفتن نظم الیاف، دانسیته الیاف در مدول و جهت جریانها می‌تواند موضوع مهمی برای تحقیقات آینده باشد.

در نهایت با توجه به اینکه میزان اهمیت و تاثیر عوامل موثر در عملکرد تماس دهنده‌های غشایی برای فرایندهای مختلف تقریباً یکسان می‌باشد لذا با شناخت و درک عمیق این پارامترها، امکان تعمیم این فناوری به سایر فرایندهایی که به طور مشخص در صنعت پالایش و پخش و یا پتروشیمی رایج هستند، ممکن می‌گردد.

فرایند جذب گاز با استفاده از تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی ریز متخلخل توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. اما بیشتر تحقیقات هنوز در مرحله آزمایشگاهی هستند. در این زمینه، بیشترین توجه محققان بر روی خیس شدگی غشا بر اساس مشخصات غشا و محلول‌های جاذب و خواص آن متمرکز شده است که می‌تواند مشکل پایداری بلند مدت در کاربردهای صنعتی را حل کند.

در حال حاضر تعدادی پابلوت و تأسیسات تماس دهنده‌های غشایی برای جذب گاز، با عملیات موفقیت آمیز وجود دارد [۳۲-۳۴] که برای عملیات بلند مدت تحت شرایط عملیاتی تأیید شده است.

اگر چه برخی کاربردهای صنعتی برای جداسازی گازها وجود دارد، اما هنوز تلاش‌های زیادی باید صورت گیرد تا جنبه‌های مختلف این تکنولوژی مطالعه و از نظر تجاری قابل اجرا گردد. به منظور تحقق این اهداف برخی پیشنهادات می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. پایداری بلند مدت عملیات جذب غشایی گاز از نقطه نظر اقتصادی بسیار مهم است. برای رسیدن به این هدف، گسترش ساختار و مواد غشا(ساختار بسیار متخلخل با اندازه حفرات بسیار کوچک، آبگریزی بالا، پایداری حرارتی و

منابع

1. Mansourizadeh, A. and A.F. Ismail, Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 171: pp. 38-53.
2. Esato, K. and B. Eiseman, Experimental evaluation of Core-Tex membrane oxygenator. *Journal of Thorac. Cardiovascular Surg*, 1975. 69: pp. 690-697.
3. Qi, Z. and E.L. Cussler, Microporous hollow fibers for gas absorption. *Journal of Membrane Science*, 1985. 23: pp. 321-345.
4. Compact Membrane System Inc. <http://www.compactmembrane.com/index.html>.
5. Wang, R., Zhang, H.Y., Feron, P.H.M., Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fiber membrane contactors. *Separation and Purification Technology*, 2005. 46: pp. 33-40.
6. Kim, B.S. and P. Harriot, Critical entry pressure for liquid in hydrophobic membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987. 115: pp. 1639-1648.
7. Kumar, P.S., New absorption liquids for the removal of CO₂ from dilute gas streams using membrane contactors. *Journal of Chemical Engineer Science*, 2002. 57: pp. 1639-1651.
8. Wang, R., Li, D.F., Liu, M., Impact of DEA solutions with and without CO₂ loading on porous polypropylene membranes intended for use as contactors. *Journal of Membrane Science*, 2004. 229: pp. 147-157.
9. Yeon, S.H., Determination of mass transfer rates in PVDF and PTFE hollow fiber membranes for CO₂

- absorptions, *Journal of Separation Science Technology*, 2003. 38: pp. 271-293.
10. Wang, R., D.F. Li, and D.T. Liang, Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors. *Chemical Engineering and Processing*, 2004. 43: pp. 849-856.
 11. Xu, G.W., Kinetics study on absorption of carbon dioxide into solutions of activated methyldiethanolamin, *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 1992. 31: pp. 921-927.
 12. Lu, J.G., Zheng, Y.F., Effects of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using activated alkanolamine solutions, *Journal of Membrane Science*, 2007. 289: pp. 138-149.
 13. Nishikawa, N., Ishibashi, M., CO₂ removal by hollow fiber gas-liquid contactor. *Energy Conversion and Management*, 1995. 36: pp. 415-418.
 14. V.Y. Dindore, D.W.F.B., F.H. Geuzebroek, G.F. Versteeg., Membrane solvent selection for CO₂ removal using membrane gas-liquid contactors. *Separation and Purification Technology*, 2004. 40: pp. 133-145.
 15. Yeon, S.H., Lee, K.S., Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas. *Journal of Membrane Science*, 2005. 257: pp. 156-160.
 16. Atchariyawut, S., R. Jiratananon, and R. Wang, Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process. *Journal of Membrane Science*, 2007. 304: pp. 163-172.
 17. Khaisri, S., deMontigny, D., Comparing membrane resistance and absorption performance of three different membranes in a gas absorption membrane contactor. *Separation and Purification Technology*, 2009. 65: pp. 290-297.
 18. Lin, S.-H., et al., Absorption of carbon dioxide by mixed piperazine-alkanolamine absorbent in a plasma-modified polypropylene hollow fiber contactor. *Journal of Membrane Science*, 2009. 333: pp. 30-37.
 19. Kong, J. and K. Li, An improved gas permeation method for characterising and predicting the performance of microporous asymmetric hollow fibre membranes used in gas absorption. *Journal of Membrane Science*, 2001. 182 pp. 271-281.
 20. Ren, J., Wang, R., Zhang, H., Effect of PVDF dope rheology on the structure of hollow fiber membranes used for CO₂ capture. *Journal of Membrane Science*, 2006. 281 pp. 334-344.
 21. Atchariyawut, S., Feng, C., Wang, R., Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 2006. 285 pp. 272-281.
 22. Rajabzadeh, S., Yoshimoto, S., Teramoto, M., CO₂ absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures. *Separation and Purification Technology*, 2009. 69: p. 210-220.
 23. Gugliuzza, A. and E. Drioli, PVDF and HYFLON AD membranes: Ideal interfaces for contactor applications. *Journal of Membrane Science*, 2007. 300: pp. 51-62.
 24. Demontigny, D., P. Tontiwachwuthikul, and A. Chakma, Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44: pp. 5726-5732.
 25. Dindore, V.Y., et al., CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 2004. 235: pp. 99-109.
 26. Rongwong, W., R. Jiratananon, and S. Atchariyawut, Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO₂ absorption by single and mixed absorbents. *Separation and Purification Technology*, 2009. 69: pp. 118-125.
 27. Gabelman, A. and S.-T. Hwang, Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 1999. 159: pp. 61-106.
 28. Rangwala, H.A., Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane

- contactors. *Journal of Membrane Science*, 1996. 112: pp. 229-240.
29. Mavroudi, M., S.P. Kaldis, and G.P. Sakellaropoulos, A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes, *Journal of Membrane Science*, 2006. 272 pp. 103-115.
 30. Kim, Y.S. and S.M. Yang, Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents. *Separation and Purification Technology*, 2000. 21: pp. 101-109.
 31. Happel, J., Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE journal*, 1959. 5: pp. 174-180.
 32. Feron, P.H.M. and A.E. Jensen, CO₂ separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids: performance and prospects. *Separation and Purification Technology*, 2002. 27 pp. 231-242.
 33. Klaassen, R., P. Feron, and A. Jansen, Membrane contactor applications. *Desalination*, 2008. 224: pp. 81-87.
 34. Aresta, M., *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*. Springer, 2003.