

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

مدل سازی و شبیه سازی جذب کربن دی اکسید توسط حلال در تماس دهنده غشایی صفحه ای

پایان نامه کارشناسی ارشد شبیه سازی و طراحی فرآیندهای شیمیایی

سونای آسید نژاد

استاد راهنما

جناب آقای دکتر محمود موسوی

۱۳۹۲

تعهدنامه

اینجانب .سونا آسیدنژاد.. دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی - شبیه سازی و طراحی فرایندهای شیمیایی.. پردیس بین الملل دانشگاه فردوسی مشهد نویسنده پایان نامه مدل سازی و شبیه سازی جذب CO₂ در یک تماس دهنده غشایی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر سید محمود موسوی..... متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تا کنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه فردوسی مشهد- پردیس بین الملل» و یا «Ferdowsi University of Mashhad – International Campus» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد. متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده وجود داشته باشد.

امضا دانشجو

چکیده

در این پژوهش مدل سازی و شبیه سازی جذب کربن دی اکسید در یک تماس دهنده غشایی صفحه ای مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا مدل ریاضی برای جذب فیزیکی کربن دی اکسید از مخلوط گازی کربن دی اکسید و نیتروژن توسط آب خالص به عنوان جاذب در یک تماس دهنده غشایی تخت با فرض آرام و هم جهت بودن جریان ها ارائه شد. برای این منظور، معادلات لازم با شرایط مرزی مناسب در نظر گرفته شد. به منظور حل عددی معادلات مدل، نرم افزار COMSOL استفاده شد. در نهایت نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی موجود مقایسه شد.

نتایج شبیه سازی نشان داد که نرخ انتقال جرم کربن دی اکسید با افزایش دبی های جریان های مایع و گاز ورودی، غلظت کربن دی اکسید در خوراک گازی، دمای فاز گاز و هم چنین تخلخل غشاء، روند افزایشی داشت. حال آنکه با افزایش دمای مایع نتیجه معکوسی حاصل شد، یعنی نرخ انتقال جرم کاهش یافت. علاوه بر این، نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی دبی جریان مایع مطابقت خوبی داشت.

واژگان کلیدی: تماس دهنده غشایی صفحه ای، جذب گاز، انتقال جرم، مدل سازی، شبیه سازی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	پیش گفتار.....
	فصل اول: کلیاتی درباره تماس دهنده های غشایی
۲	۱-۱- مقدمه.....
۲	۲-۱- ویژگی های غشاهای جذب گاز.....
۵	۱-۲-۱- مواد سازنده غشاء.....
۶	۲-۲-۱- شکل و هندسه غشاء.....
۹	۳-۱- مروری بر انواع روش های جداسازی دی اکسید کربن.....
۱۱	۴-۱- انواع روش های جداسازی گازها به وسیله ی غشاء.....
۱۱	۱-۴-۱- جداسازی غشایی گازها.....
۱۲	۲-۴-۱- مکانیسم های تراوش پذیری.....
۱۳	۳-۴-۱- آرایش های متفاوت جریان به منظور جداسازی درغشاهای تخت.....
۱۵	۴-۴-۱- فرآیند جذب غشایی گازها.....
۱۸	۵-۱- معرفی مایع جاذب.....
۱۹	۶-۱- هدف پروژه.....
	فصل دوم: مروری به نشریات
۲۳	۱-۲- مطالعات انجام شده پیرامون تاثیر خیس شدگی غشاء.....
۲۵	۲-۲- مطالعات انجام شده پیرامون تاثیر جاذب مایع.....
۲۹	۳-۲- مطالعات انجام شده پیرامون تاثیر نوع غشاء.....
۳۲	۴-۲- مطالعات انجام شده پیرامون اثر ساختار غشاء.....
۳۴	۵-۲- مطالعات انجام شده پیرامون تاثیر پارامترهای عملیاتی.....
۳۵	۶-۲- مدل های تجربی بر مبنای انتقال جرم.....
۳۹	۷-۲- مدل های نیمه تجربی.....
۴۳	۸-۲- مدل های تئوری برای تعیین توزیع غلظت در هر دوفاز.....
۴۹	۹-۲- مطالعات انجام شده پیرامون غشاهای تخت (صفحه ای).....
	فصل سوم: مدل سازی
۵۴	۱-۳- معرفی مدل ریاضی.....
۵۶	۲-۳- ساده سازی ها و فرضیات.....
۵۷	۱-۲-۳- معادلات مربوط به فاز گاز.....
۵۷	۲-۲-۳- معادلات مربوط به غشاء.....
۵۸	۳-۲-۳- معادلات مربوط به فاز مایع.....
	فصل چهارم: شبیه سازی
۵۹	۱-۴- مقدمه.....
۶۰	۲-۴- تاریخچه Comsol Muhiphysic.....
۶۲	۳-۴- تعریف مدل در نرم افزار.....
۶۲	۱-۳-۴- تعریف معادلات حاکم بر فرآیند و انتخاب بعد فضایی.....

- 63.....۲-۳-۴- تعریف هندسه سیستم در محیط نرم افزاری.....
- 63.....۳-۳-۴- تعیین شرایط مرزی.....
- 66.....۴-۳-۴- تعیین خصوصیات فیزیکی و شرایط عملیاتی سیستم.....
- 66.....۵-۳-۴- ساخت شبکه (مش بندی) و انتخاب روش حل.....
- 67.....۶-۳-۴- نحوه پردازش داده ها.....

فصل پنجم: نتایج و بحث

- 68.....۱-۵- مقدمه.....
- 68.....۲-۵- توزیع غلظت دی اکسید کربن در فازهای گاز و مایع.....
- 70.....۳-۵- اثر تغییرات پارامترهای مختلف بر نرخ انتقال جرم و غلظت خروجی.....
- 70.....۱-۳-۵- اثر تغییرات شدت جریان های گاز و مایع.....
- 72.....۲-۳-۵- اثر تغییرات غلظت اولیه کربن دی اکسید ورودی.....
- 72.....۳-۳-۵- اثر ضریب تخلخل و ضریب انحناء غشاء.....
- 73.....۴-۳-۵- تاثیر تغییرات دمای گاز ورودی.....

- 75.....۵-۳-۵- نمودار میدان سرعت در فاز مایع.....
- 75.....۶-۳-۵- نمودار میدان سرعت در فاز گاز.....
- 76.....۴-۵- بازبینی جواب های بدست آمده.....
- 76.....۱-۴-۵- آنالیز حساسیت.....
- 76.....۲-۴-۵- مقایسه با داده های آزمایشگاهی.....

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

- 78.....۱-۶- نتیجه گیری.....
- 79.....۲-۶- پیشنهادات.....

مراجع

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱ سطح مشترک بین فاز غیر قطبی و گاز و فاز قبلی در غشاء آب گریز
۳	شکل ۲-۱ سطح مشترک بین فاز گازی غیر قطبی و فاز قطبی در غشاء آب دوست
۶	شکل ۳-۱ تقسیم بندی غشاهای معدنی
۷	شکل ۴-۱ نمایی از غشای الیاف تو خالی
۷	شکل ۵-۱ نمایی از مدول قاب و صفحه ای و مدول حلزونی
۱۱	شکل ۶-۱ تاریخچه تکامل فرآیندهای جداسازی گاز
۱۲	شکل ۷-۱ مکانیسم جداسازی گاز با استفاده از غشاء
۱۳	شکل ۸-۱ آرایش جریان از نوع اختلاط کامل در یک غشاء تخت
۱۴	شکل ۹-۱ آرایش جریان متقاطع در غشاء تخت
۱۴	شکل ۱۰-۱ الف) آرایش جریان موازی ب) آرایش جریان غیر موازی
۱۵	شکل ۱۱-۱ آرایش جریان ترکیبی هم جهت و غیر هم جهت
۲۱	شکل ۱-۲ نمایی از مدول الیاف تو خالی
۲۲	شکل ۲-۲ تغییر ضریب انتقال جرم بر حسب دبی جریان مایع
۲۳	شکل ۳-۲ نمایی از شماتیک تماس دهنده با الیاف تو خالی
۲۴	شکل ۴-۲ تاثیر سرعت مایع بر فلکی جذب CO_2 در آب خالص ب) تاثیر خیس شدگی غشاء بر مزیت انتقال جرم کلی
۲۶	شکل ۵-۲ پروفایل غلظت CO_2 جذب شده در الیاف تو خالی
۲۸	شکل ۶-۲ تصاویر سطح غشاء
۴۰	شکل ۷-۲ تاثیر سرعت های مایع و گاز بر فلاکی جذب
۴۱	شکل ۸-۲ الف) تاثیر سرعت مایع بر فلاکی میانگین جذب CO_2 ب) تاثیر سرعت گاز بر فلاکس جذب CO_2
۴۲	شکل ۹-۲ آرایش مدول برای فرایند جذب غشایی کربن دی اکسید در تماس دهنده غشایی و رمز
۴۳	شکل ۱۰-۲ مدل جریان برای غشاء الیاف تو خالی
۴۳	شکل ۱۱-۲ آ) توزیع غلظت درون الیاف تو خالی ب) توزیع دما درون الیاف تو خالی
۴۴	شکل ۱۲-۲ توزیع سرعت محاسبه شده در سمت پوسته
۴۵	شکل ۱۳-۲ توزیع غلظت محاسبه شده در هر سه قسمت از تماس دهنده
۴۶	شکل ۱۴-۲ الف) بررسی اثر دما بر میزان جداسازی ب) اثر دبی مایع بر میزان جداسازی
۴۷	شکل ۱۵-۲ تغییرات فلاکس جذب CO_2 با شدت جریان مایع
۴۸	شکل ۱۶-۲ الف) شماتیک تماس دهنده ی غشایی برای مدل سازی ب) سطح مقطع تماس دهنده
۴۸	شکل ۱۷-۲ آ) توزیع غلظت محدودی برای مقادیر مختلف شدت جریان گاز ب) سطح غلظت شعاعی در مرکز تماس دهنده
۴۹	شکل ۱۸-۲ مقایسه پیش بینی مدل با نتایج تجربی بر مبنای ۲۰٪ تر شدگی غشاء برای محلول NaOH
۵۰	شکل ۱۹-۲ نمایی از مختصات استفاده شده برای شبیه سازی FSMC
۵۱	شکل ۲۰-۲ توزیع غلظت بدست آمده در مایع خروجی
۵۲	شکل ۲۱-۲ مقایسه فلاکس جذب معلق کربن دی اکسید در تماس دهنده های غشایی FSMC و HFMC
۵۲	شکل ۲۲-۲ تماس دهنده غشایی گاز - مایع برا جریان موازی از نوع غشای صفحه ای
۵۵	شکل ۱-۳ شماتیکی از تماس دهنده ی غشایی تخت با جریان هم سو گاز - مایع

- شکل ۱-۵ توزیع غلظت کربن دی اکسید درون فاز گاز 69
- شکل ۲-۵ توزیع غلظت کربن دی اکسید درون فاز مایع 69
- شکل ۳-۵ تاثیر دبی فاز گاز بر فلاکس جذب CO_2 70
- شکل ۴-۵ تاثیر دبی فاز گاز بر غلظت خروجی 71
- شکل ۵-۵ تاثیر دبی فاز مایع بر فلاکی جذب CO_2 71
- شکل ۶-۵ تاثیر غلظت ورودی CO_2 بر فلاکس جذب 72
- شکل ۷-۵ تاثیر ضریب تخلخل غشاء بر فلاکی جذب CO_2 73
- شکل ۸-۵ تاثیر دمای فاز گاز بر فلاکس جذب CO_2 73
- شکل ۹-۵ تاثیر دمای فاز مایع بر فلاکس جذب CO_2 74
- شکل ۱۰-۵ نمودار میدان سرعت در فاز مایع 75
- شکل ۱۱-۵ نمودار میدان سرعت در فاز گاز 75
- شکل ۱۲-۵ نمایی از سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده 77
- شکل ۱۳-۵ مقایسه نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی 77

فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول ۱-۱ خلاصه ای از ویژگی های اصلی غشاء ها.....	۴
جدول ۲-۱ مقایسه سطح تماس ویژه برخی تماس دهنده ها.....	۱۰
جدول ۳-۱ عمده گازهای خالص که توسط غشاء ها بازتابی می شوند و فرآیندهای مورد استفاده آنها.....	۱۶
جدول ۱-۲ سازگاری بین غشاهای مختلف با جاذب های متفاوت.....	۳۱
جدول ۲-۲ خلاصه ای از روابط ارائه شده برای ضریب انتقال جرم.....	۳۸
جدول ۱-۴ حل کننده های نرم افزار COMSOL Multiphysics.....	61

پیش گفتار

تماس دهنده های غشایی به عنوان یکی از کاربردهای نوین غشاها در فرآیندهای مختلف جداسازی و خالص سازی، زمینه ی پژوهشی و کاربردی نوینی را به محققان و صنعتگران معرفی نموده اند. با رشد و توسعه دانش فنی مربوط به ساخت انواع غشاها این فناوری در مرحله ی گذار از آزمایشگاه ها و پایلوتها و انتقال به کاربردهای صنعتی و نیمه صنعتی است. تماس دهنده های 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 فاز دیگر فراهم می آورد. یکی از کاربردهایی که بیش ترین توجه را به خود جلب کرده است شیرین سازی گاز طبیعی و حذف گاز کربن دی اکسید (CO_2) از آن می باشد که با توجه به وجود منابع بسیار عظیم گازی در کشور، از اهمیت خاصی برای ما برخوردار است.

روش های گوناگون برای دفع گاز کربن دی اکسید از گاز طبیعی وجود دارد که جذب توسط آمین ها، رایج ترین روش محسوب می شود. در این روش، تماس گاز و مایع با پراکنده کردن فاز گاز در فاز مایع و با استفاده از دستگاههای جذب گازی مانند برج های آکنده و سینی دار صورت می گیرد. این سیستم ها به دلیل مشکلاتی نظیر ماندگی، طغیان، کفزایی و کانال سازی در دامنه محدودی از جریان های گاز و مایع استفاده می شوند. با توجه به مزایای نسبی فرآیندهای غشایی نسبت به روش های سنتی جذب با حلال، کاربرد این روش ها در سال های اخیر در جهان رو به گسترش بوده است.

در پروژه ی حاضر، پس از ارائه کلیاتی درباره ی تماس دهنده های غشایی، مروری بر مطالعات انجام شده پیرامون فرآیندهای جذب غشایی گاز و به طور خاص، جذب گاز کربن دی اکسید خواهیم داشت. سپس با در نظر گرفتن فرضیات مناسب به مدل سازی تماس دهنده ی غشایی تخت با جریان هم سو می پردازیم که در آن دی اکسید کربن موجود در مخلوط گازی نیتروژن- کربن دی اکسید توسط فاز مایع که آب خالص است، جذب می شود. در نهایت به منظور حل عددی مدل در نظر گرفته شده، این فرآیند را با استفاده از نرم افزار COMSOL شبیه سازی می کنیم و جهت تأیید صحت مدل و شبیه سازی صورت گرفته، نتایج حاصل از شبیه سازی را با نتایج آزمایشگاهی موجود در مقالات مقایسه می کنیم.

فصل اول

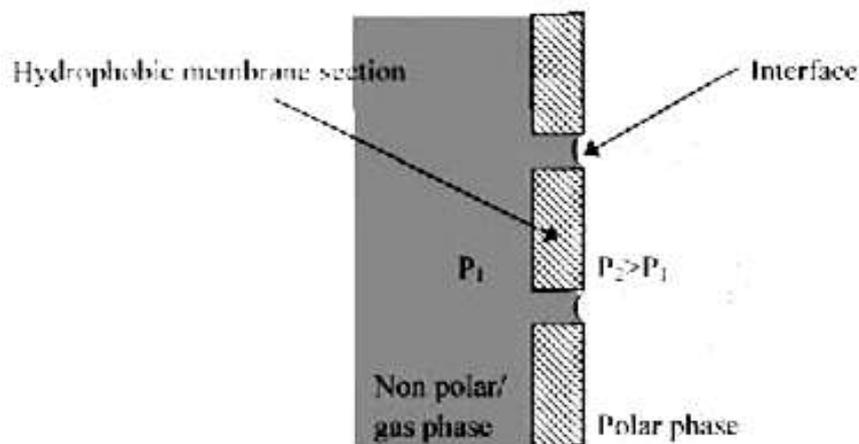
کلیاتی درباره‌ی تماس دهنده‌های غشایی

۱-۱- مقدمه

واژه تماس دهنده‌های غشایی برای شناسایی سیستم‌های غشایی که برای نگه‌داری دو فاز در حال تماس به کار برده می‌شوند، استفاده می‌شود. بر خلاف اکثر ایده‌های گذشته که غشا را به عنوان یک واسط برای جداسازی از جهت گزینش پذیر بودنش در نظر می‌گرفتند، تماس دهنده‌های غشایی گزینشی برای یک گونه خاص فراهم نمی‌کند اما در کارهای ساده‌تر به عنوان یک مانع بین فازها عمل می‌کند. دو فازی که از طریق غشا از یکدیگر جدا شده‌اند با یکدیگر مخلوط نشده و پدیده پراکندگی رخ نمی‌دهد. گونه‌هایی که از یک فاز به فاز دیگر انتقال پیدا می‌کنند تحت مکانیسم نفوذ می‌باشد. غشاهای مورد استفاده در تماس دهنده‌ها معمولاً دارای خواص و ویژگی‌های متفاوتی هستند که در ادامه توضیح داده می‌شود.

۱-۲- ویژگی‌های غشاءهای جذب گاز

غشاءها معمولاً دارای سوراخ‌های ریز و هم‌اندازه هستند و می‌توانند آب‌گریز و آب‌دوست هم باشند [۱]. در مورد مواد آب‌گریز، غشا می‌تواند توسط فاز غیر قطبی خیس شود (ماده آلی غیر قطبی) و یا با فاز گاز پر شود. زمانی که فاز، آبی یا قطبی است، نمی‌تواند درون سوراخ‌ها نفوذ کند، (شکل ۱-۱) [۱].



شکل ۱-۱: سطح مشترک بین فاز غیر قطبی / گاز و فاز قطبی در غشا آب گریز [۱]

در این روش، در سطح تماس فاز گاز و مایع، فشار فاز آبی یا قطبی باید مساوی یا بالاتر از فشار فاز خیس شده یا پر شده باشد [۱].

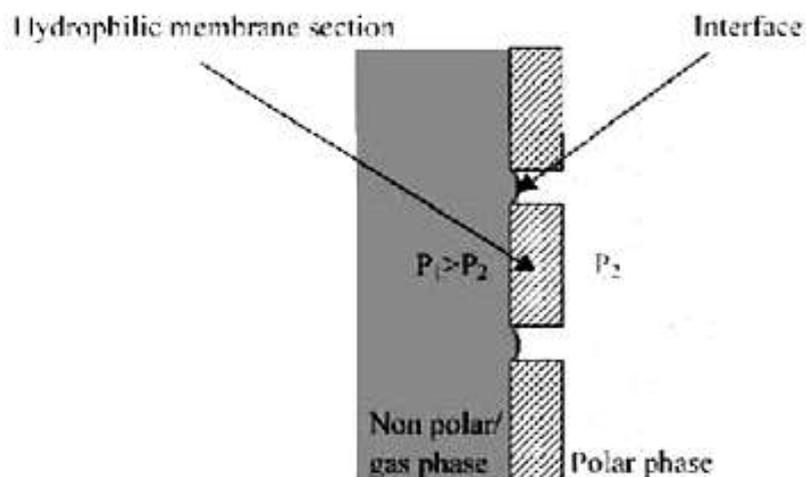
در حقیقت آب گریزی مواد، ضمانتی برای وارد نشدن فاز آبی به درون حفرات غشاء نمی باشد، اگر مقادیر فشار از فشار بحرانی که به طور کلی فشار شکست می نامند، بیشتر شود غشا ویژگی آب گریز بودنش را از دست می دهد و فاز آبی یا قطبی شروع به خیس کردن منافذ غشا می کند [۱].

برای یک ماده‌ی خاص فشار شکست به شعاع حفرات، کشش سطحی و زاویه ی تماس بین غشا و سیال بستگی دارد و می تواند با استفاده از معادله لاپلاس محاسبه شود.

$$1-1 \quad \Delta P = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r}$$

در این معادله σ کشش سطحی مایع (dynes/cm)، r شعاع حفرات (cm) و θ زاویه تماسی است که جاذب با سطح غشا می سازد و با افزایش آب گریزی افزایش می یابد [۱].

وقتی که مواد آب دوست استفاده می شوند سوراخ‌ها و منافذ غشایی توسط فاز آبی / قطبی خیس می شود تا زمانی که هیچ فاز گازی / غیر قطبی مسیر حفرات را مسدود نکرده باشد (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: سطح مشترک بین فاز گازی / غیر قطبی و فاز قطبی در غشا آب دوست [۱]

زمانی که گونه های موجود در درون دو فاز واکنش دهند، سطح مشترک در جایی که واکنش رخ می دهد شکل می گیرد و می تواند با سطح مشترک فاز در ارتباط بوده و یا می تواند درون یک فاز واقع شود. جدول ۱-۱ خلاصه ای از ویژگی های اصلی غشاهای مورد استفاده در تماس دهنده های غشایی را نشان می دهد.

جدول ۱-۱: خلاصه ای از ویژگی های اصلی غشاء ها [۱]

Microporous membranes
Hydrophobic
Hydrophilic
Symmetric
Asymmetric
Composite (hydrophilic-hydrophobic or dense-microporous)

از نظر جنس مواد سازنده ی غشا، غشاها به ۲ دسته ی غشاهای پلیمری و معدنی تقسیم می شوند [۲]:

۱. غشاهای پلیمری: پلیمرهای آلی مواد غالب برای غشاهای جداسازی گاز هستند. غشاهایی که به طور گسترده در جداسازی گازها از آن ها استفاده می شود، به دو گروه و به شرح زیر تقسیم می شوند:
 - پلیمرهای شیشه ای
 - پلیمرهای پلاستیکی

پلیمرهای شیشه ای:

غشاهای پلیمر شیشه ای عمدتاً از پلیمرهایی ساخته می شوند که در زیر دمای انتقال شیشه کار می کنند. در حالت شیشه ای پلیمرها سخت و شکننده هستند و در این حالت تحرکات سگمنتی^۱ و جابه جایی مولکولی حداقل و سرعت نفوذ مولکول های بزرگ کم است. این پلیمرها غالباً گازها را بر مبنای اختلاف اندازه مولکولی شان از هم جدا می کنند. مولکول های کوچکتر و متراکم تر دارای تراوش پذیری بالایی هستند. در زمینه غشاهای لاستیکی پلی اورتان تراوش پذیری بالایی دارد و در جداسازی هیدروکربن های سنگین مورد استفاده قرار می گیرند. پلیمرهای شیشه ای، غشاهای مناسبی برای جداسازی مخلوط الفینها از پارافین ها هستند [۲].

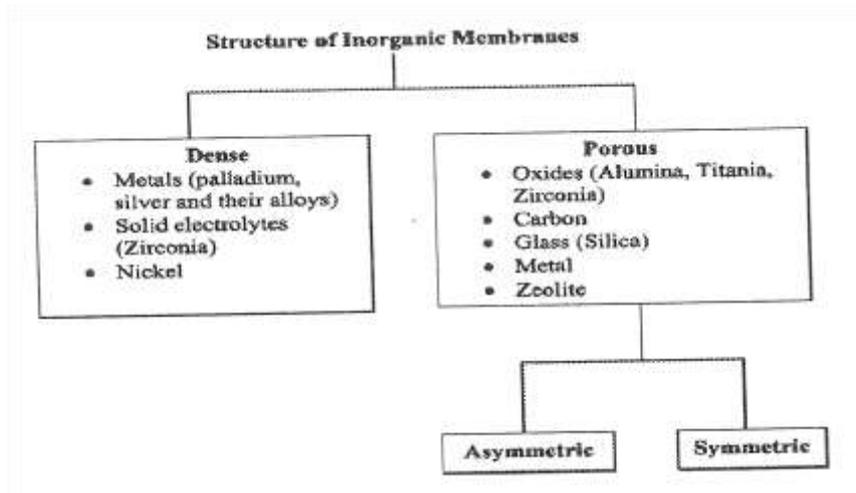
پلیمرهای پلاستیکی:

از طرف دیگر غشاهای پلاستیکی از پلیمرهایی ساخته می شوند که در بالای دمای انتقال شیشه ای شان کار می کنند. این غشاها نرم و بسیار انعطاف پذیر هستند. جداسازی گازها در این غشاها بر مبنای اختلاف انحلال پذیری اجزاء صورت می گیرد. عمدتاً اجزایی که انحلال پذیریشان مانند پلیمرهای زیر بیشتر باشد، از مهمترین پلیمرها در جداسازی گاز هستند: پلی امیدها، پلی ایمیدها، پلی سولفون ها، پلی فنیلن اکسید و غشاهای استات سلولز. در طول دو دهه گذشته پلیمرهای جدیدی نیز برای جداسازی گازها توسعه یافته اند، بزرگترین گروه از این پلیمرها، پلی ایمیدها هستند [۲].

۲. غشاهای معدنی

غشاهای معدنی را بر پایه ساختار آنها به دو گروه اصلی تقسیم می کنند: غشاهای معدنی متخلخل و غشاهای معدنی غیر متخلخل (چگال). تقسیم بندی غشاهای معدنی در شکل ۱-۳ آورده شده است [۲].

^۱ . Segmental



شکل ۱-۳ تقسیم بندی غشاهای معدنی [۲]

همان طور که در شکل نیز مشخص است، غشاهای معدنی متخلخل دو ساختار متفاوت دارند. متقارن و نامتقارن. اگرچه غشاهای معدنی نسبت به غشاهای پلیمری ساخته شده از مواد آلی گرانتند، ولی دارای مزایایی مانند مقاوم بودن در برابر دما و سایش، پایداری مناسب ساختار حفره ها و مقاوم بودن در برابر تغییرات شیمیایی هستند [۲].

۱-۲-۲- شکل و هندسه غشا:

غشاها معمولاً توسط قالبگیری از محلول پلیمری به صورت فیلمی و یا الیافی ریسیده شده و به دو شکل زیر ساخته می شوند [۲]:

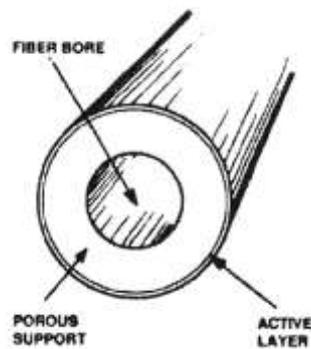
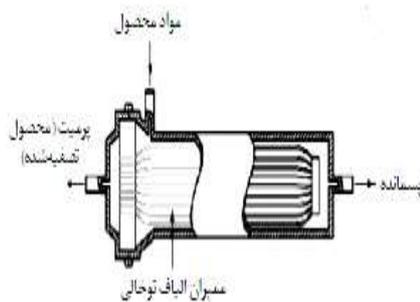
- تخت (flat)
- لوله ای (tubular)

غشاهای لوله ای براساس اختلاف ابعادی به انواع زیر تقسیم می شوند [۳]:

۱. غشاهای الیاف توخالی (قطر کمتر از ۰/۵ میلیمتر)
۲. غشاهای مویین (قطر الیاف بین ۰/۵ الی ۵ میلیمتر)
۳. غشاهای لوله ای (قطر الیاف بزرگتر از ۵ میلیمتر)

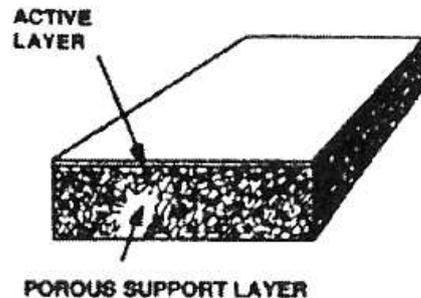
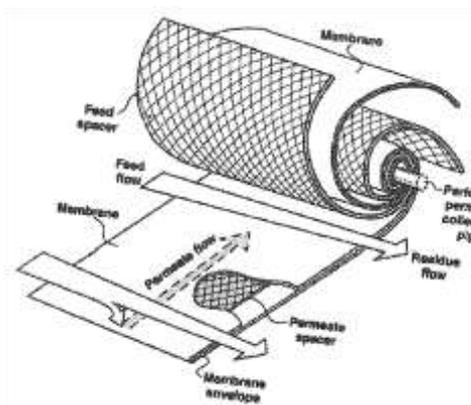
ابعاد غشای نوع سوم (لوله ای) آنقدر بزرگ است که احتیاج به یک نگهدارنده دارد. در صورتی که غشاهای الیاف تو خالی و غشاهای مویین احتیاج به نگهدارنده ندارند. غشاهای الیاف تو خالی و مویین می توانند از طریق سه روش مختلف تهیه شوند:

- ریسندگی مرطوب (یا ریسندگی خشک- مرطوب)
- ریسندگی مذاب
- ریسندگی خشک



شکل ۱-۴: نمایی از غشای الیافی و مدول الیاف تو خالی [۲]

غشاهای تخت به صورت مدول قاب و صفحه ای و مدول حلزونی کاربرد دارند و حال آنکه غشاهای الیاف تو خالی به صورت مدول الیاف تو خالی مورد استفاده می باشند. مدول قاب و صفحه ای در مورد تراوش تبخیری بسیار موثر است، ولی در مدول الیاف تو خالی و حلزونی به خاطر نسبت سطح به حجم بالاتری که دارند، در جداسازی گازی بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند.



شکل ۱-۵: نمایی از مدول قاب و صفحه ای و مدول حلزونی [۲]

اگرچه در جداسازی گازها توسط فرآیندهای غشایی، کاربرد غشای تخت نسبت به سایر غشا کمتر است. مزیت اصلی مدول قاب و صفحه ای این است که هر نوع غشایی می تواند به فرم مدول غشایی تخت ساخته شود و ساخت غشای تخت در مقایسه با غشای الیافی بسیار آسانتر است علاوه بر این ها، میزان فلاکس نیز در غشاهای تخت در مقایسه با سایر غشاها بیش تر می باشد [۴].

این غشاها دارای یک لایه نگهدارنده متخلخل هستند که مقاومت مکانیکی ایجاد می کند و سبب می شود که غشاء بتواند فرآیند ساخت و تغییر فشار حین فرآیند را تحمل کند. در یک سوی این لایه نگهدارنده، لایه نازکی از موادی است که شدت انتقال مولکول ها و انجام جداسازی را تحت کنترل دارد. به این لایه نازک لایه ی فعال یا لایه پوستی گفته می شود. شدت انتقال گاز از غشاء با ضخامت این لایه نسبت معکوس دارد. گاهی این لایه نازک و لایه نگهدارنده از یک جنس هستند و در یک فرایند ساخته می شوند و گاهی این لایه به صورت یک پوشش روی لایه نگهدارنده قرار می گیرد که به این نوع از غشاءها، غشاهای مرکب گفته می شود. بنابراین به طور خلاصه غشاهای انحلال - نفوذ پلیمری که در حال حاضر در بیشتر کاربردهای تجاری رایج هستند، مخصوص جداسازی گازها هستند و با چهار تراز ساختاری زیر شرح داده می شوند که هر کدام از آنها به نوعی عملکرد نهایی غشاء را متاثر می کند [۲]:

سطح ۱: ترکیب شیمیایی پلیمر که لایه نگهدارنده و انتخابگر پلیمر را شکل می دهد.

سطح ۲: وابستگی های فضایی مکرر در ساختار پلیمر انتخابگر

سطح ۳: لایه جدا کننده غشاء

سطح ۴: ساختار کلی غشاء شامل وابستگی ساختاری بین لایه جدا کننده و لایه نگهدارنده

دو تراز اول مربوط به شیمی پلیمر غشا و تاثیر آن بر میزان نفوذ مولکول های گاز از غشاء می باشد. تراز سوم می تواند غشاء ها را به دو دسته متقارن و نامتقارن تقسیم کند. بسته به این که برشهای عرضی غشاء در هر ضخامتی یکسان باشد و یا نه این تقسیم بندی صورت می گیرد. غشاهای متقارن دارای دانسیته ثابت در هر ضخامتی هستند و حال آن که غشاهای نامتقارن خیر [۲]. علاوه بر چهار تراز ساختاری غشاء ها، سه تراز دیگر هم در رابطه با آرایش موضعی آنها در نظر گرفته می شود. اولین آنها مربوط به هندسه غشاء می شود که همان طور که گفته شد معمولاً بر دو نوع می باشد. صفحه صاف و الیافی.^۲

² . Hollow fiber

دومین آن، مدول غشائی^۳، می باشد که همان محفظه‌هایی هستند که مجموعه ای از غشاءها در آن قرار می گیرند. این مدول ها دو وظیفه سنگین را به عهده دارند؛ یکی کنترل عبور و حرکت جریان از میان غشاء و دیگری فراهم آوردن سطحی زیاد در حجمی کم. تراز آخر ساختار موضعی غشاء همان سیستم فرآیند غشایی می باشد و عبارت است از همه متعلقات و سخت افزار لازم به همراه مدول برای یک جداسازی مناسب [۳].

در ادامه به بررسی انواع روش های جداسازی گازها و نیز فرآیند جذب غشایی گازها می پردازیم.

۱-۳- مروری بر انواع روش های جداسازی دی‌اکسید کربن

گاز طبیعی غالباً شامل گازهای اسیدی (CO_2 و H_2S) است. وجود گازهای اسیدی به ویژه در حضور بخار آب می تواند 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 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 [۵].

روش های گوناگونی برای دفع گاز CO_2 از گاز طبیعی وجود دارد که می توان به ۴ دسته کلی شست و شو با حلالهای فیزیکی - شیمیایی، فرآیند جذب سطحی، فرآیندهای برودتی و غشایی تقسیم بندی کرد [۲].

فرآیند شست و شو با حلال های فیزیکی - شیمیایی یا به اصطلاح فرآیند جذب، یک فرآیند فیزیکی یا شیمیایی می باشد که اغلب اوقات با واکنش شیمیایی بین گاز با یک حلال و یا چیزی شبیه به آن زیاد می شود. انتقال گاز به درون فاز مایع با افزایش فشار زیاد می شود. فرآیند جذب معمولاً در زادیش انتخابی گازهای اسیدی مانند CO_2 ، H_2S و SO_2 به کار گرفته می شود. در فرآیند جذب احتیاج به احیای مجدد حلال می باشد که برای حلال های فیزیکی با کاهش فشار محقق می شود و برای حلال های شیمیایی با به کارگیری نیروی محرکه گرمایی و یا روش های شیمیایی قابل دسترس می باشد [۲].

فرآیند جذب سطحی از یک سطح جامد به عنوان جاذب استفاده می کند تا مانند حلال در فرآیند جذب، زادیش ترجیحی اجزاء صورت گیرد. اجزاء جذب سطح حفره دار جاذب می شوند. جاذب های سطحی معمولاً زئولیت ها، غربال های مولکولی کربنی، سلیکاژل و آلومینا هستند که به صورت بستر ثابت استفاده می شوند [۲].

³. Module

جداسازی برودتی از دماهای خیلی پایین برای جداسازی مخلوط گازها استفاده می کند؛ مثلاً برای جداسازی نیتروژن ۷۷ درجه کلوین و برای هلیوم ۴ درجه کلوین نیاز می باشد. فازهای بخار و مایع ایجاد می شود و جداسازی به وسیله تقطیر و یا فرآیند مشابه آن ادامه می یابد [۲].

تماس دهنده های غشایی دارای نوع جدیدی از غشاهای متخلخل هستند که معمولاً به شکل الیاف تو خالی ساخته می شوند. در این سیستم ها، جریان گاز محتوی CO₂ در یک سمت غشا و یک محلول جاذب در سمت دیگر غشا جریان می یابد و سطح تماس گاز و مایع در دهانه هر حفره غشا در سمت مایع تشکیل می شود. گاز از سمت فاز گاز نفوذ کرده و پس از ورود به فصل مشترک گاز- مایع جذب مایع می شود. به دلیل مستقل بودن جریان های گاز و مایع، مشکلات چکه کردن^۴، ماندگی^۵، طغیان^۶ و کف زایی^۷ وجود ندارد. در حالت ایده آل حفره های غشا باید از فاز گاز پر شده باشند تا مقاومت انتقال جرم حداقل گردد [۵].

در جدول ۱-۳ مقایسه ای بین سطح تماس ویژه ی تماس دهنده غشایی و دیگر تماس دهنده ها انجام شده است. تماس دهنده های غشایی سطح تماس ویژه بسیار بالایی دارند و می توانند جایگزین نوید بخش برای سیستم های سنتی جذب گاز CO₂ و راه حلی در جهت غلبه بر معایب آن ها باشد.

جدول ۱-۲: مقایسه سطح تماس ویژه برخی تماس دهنده ها [۵]

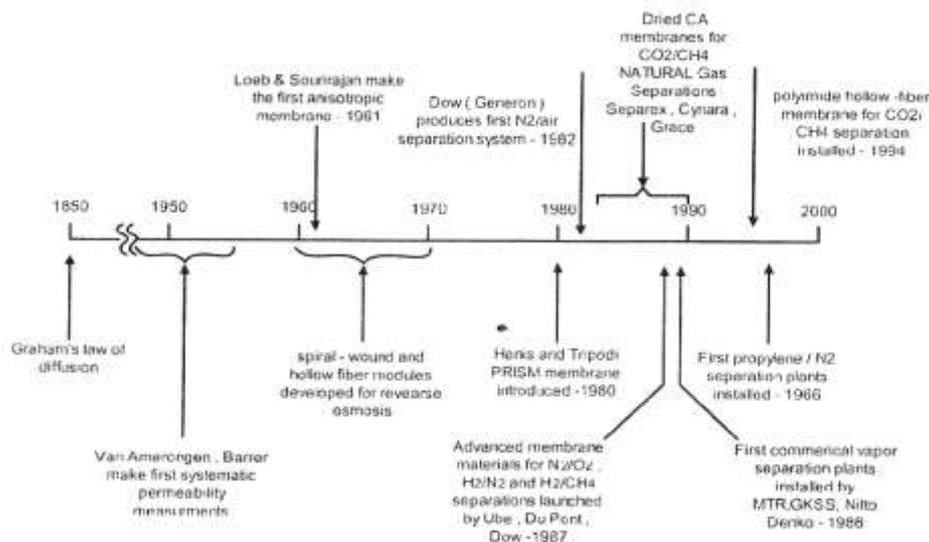
سطح تماس ویژه (m ² /m ³)	تماس دهنده
۱-۱۰	برج های بدون پراکنندگی
۱۰۰-۸۰۰	برج های پر شده
۵۰-۱۵۰	برج های هم زده
۱۵۰۰-۳۰۰۰	تماس دهنده غشایی

1. Weeping
5. Entrainment
6. Flooding
7. Priming

۱-۴-انواع روش‌های جداسازی گازها به وسیله غشا

۱-۴-۱: جداسازی غشایی گازها

جداسازی گازها با غشاء، در ۲۰ سال گذشته کاربردهای صنعتی بسیار زیادی پیدا کرده است اما مطالعات در این زمینه تاریخچه خیلی طولانی دارد. فکر جداسازی گازها با غشاء به صد سال پیش بر می‌گردد ولی استفاده از آنها در جداسازی گازها تنها ۲۵ تا ۳۰ سال است که رواج پیدا کرده است. در خلال سالهای ۱۹۴۳ تا ۱۹۴۵ قانون نفوذ گراهام برای اولین بار در جداسازی $U^{238}F_6$ از $U^{235}F_6$ (غنی‌سازی اورانیوم) در قالب بخشی از پروژه manhattan به کار گرفته شد. در این پروژه به طور خیلی خوبی از غشاءهای فلزی استفاده شده بود. بین سالهای ۱۹۴۰ تا ۱۹۵۰ بارر^۸، ون آمرونجن^۹، استرن^{۱۰}، میرس^{۱۱}، و دیگران بنیانگذار تئوری‌های جدیدی در تراوش-پذیری گازی شدند. مدل انحلال-نفوذ در تراوش پذیری گازی توسعه پیدا کرد که هنوز هم به عنوان یک مدل قابل قبول در انتقال از میان غشاءها در نظر گرفته می‌شود. با توسعه و تکامل غشاهای نامتقارن فشاربالا و همچنین مدول‌های غشائی که سطح در معرض زیادی را فراهم می‌کردند و کاربردهای مفید آنها در فرآیند اسمز معکوس در سال‌های بین ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ پایه و اساس فرآیندهای جداسازی گازها با غشاء پی‌ریزی شد. شکل ۱-۶ خلاصه‌ای از روند تکامل سیستم‌های غشایی جداسازی گاز را نشان می‌دهد [۲].



شکل ۱-۶: تاریخچه تکامل فرآیندهای جداسازی گاز [۲]

8. Barrer
9. Van Amerongen
10. Stern
11. Meares