بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی شیمی

جداسازی محلول فنل–آب توسط تراوش تبخیری

علی بخشی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته

مهندسی شیمی- طراحی فرآیندهای جداسازی

آبان ۱۳۸۳

به نام خدا

دانشکده مهندسی شیمی

جداسازی محلول فنل–آب توسط تراوش تبخیری

علی بخشی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته

مهندسی شیمی- طراحی فرآیندهای جداسازی

استاد راهنما:

دکتر تورج محمّدی

استاد مشاور:

دکتر عبد الرّضا اروجعلیان

آبان ۱۳۸۳

با اخلاص و خضوع:

تقدیم به مادران و پدرانی که

جوانان برومند خود را نثار

انقلاب اسلامی ایران کرده اند.

چکیده:

در این تحقیق جزء فنل از محلولش با آب به روش تراوش تبخیری و به کمک غشاء پلی دی متیل سیلوکسان جدا شده است. میزان کارایی غشاء در غلظتهای اندک فنل در آب (از ۰/۳ تا ۳ درصد وزنی) و در انواع دماها (۳۵ الی ۷۵ درجه سانتیگراد) و نیز در سرعت های متفاوت (بین ۰/۲۶ و ۰/۵۳ Lit/min) مورد بررسی قرار گرفته است. در تراوش تبخیری دو جزئی محلول فنل در آب، بیشترین ضریب جداسازی فنل ۱۰/۲۸ و کمترین شار تراوشی ($kg/m^2.h$) ۰/۵۵ بوده که مربوط به غلظت ۰/۳ درصد وزنی فنل و در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و کمترین ضریب جداسازی ۳/۲ و بیشترین شار تراوشی($kg/m^2.h$) ۴/۶۴ مربوط به غلظت ۳ درصد و دمای ۷۵ درجه سانتی گراد می باشند. فرآیند جذب فنل بر روی غشاء پلی دی متیل سیلوکسان گرمازاست. این غشاء عملاً در غلظت wt% ۳ نسبت به سایر غلظتها انتخاب پذیری کمتری از خود نشان می دهد و در غلظتهای بالاتر از آن قادر به جداسازی نیست و میتوان گفت این غشاء در غلظتهای خیلی پائین کاربرد بیشتری خواهد داشت. تاثیر وجود جزء سوّم (متانول) در مخلوط خوراک نیز مورد بررسی قرار گرفته است. اگر میزان آن از یک حدّ مشخّصی (در این آزمایش wt% ۲/۸ متانول) بیشتر باشد میزان کارایی غشاء را کاهش میدهد. مدل مقاومتهای سری و رابطه نیمه تجربی شروود برای مطالعه خصوصیّات انتقال بکار گرفته شده است. ضخامت لایه مرزی مایع ۳ الی ۴ برابر ضخامت لایه فعّال غشاء شده است. در شرائط هیدرودینامیکی موجود، زمانیکه ضخامت لایه مرزی کاهش می یابد، دو مقاومت لایه مرزی و غشاء نیز نزول خواهند کرد. داده های تئوری بدست آمده از آنها با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده است.

تقدیر و تشکّر:

با سپاس فراوان از خداوند منّان بر خود فرض می دانم از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر تورج محمّدی و دکتر عبدالرّضا اروجعلیان که مرا در تمام مراحل از شروع تا خاتمه پایان نامه رهنمون بودند، قدردانی و تشکّر نمایم.

فهرست مطالب صفحه

فصل اوّل: فرایند تراوش تبخیری

۱-۱- مقدّمه و تعریف عمومی..... ۱

۱-۲- تاریخچه..... ۲

۱-۳- تعاریف و مفاهیم بنیادین..... ۸

۱-۴- دسته بندی فرایند تراوش تخیری..... ۱۰

۱-۴-۱- تراوش تبخیری پیوسته (CP)..... ۱۰

۱-۴-۲- تراوش تبخیری ناپیوسته (BP)..... ۱۰

۱-۵- انواع اسلوب های عملیّاتی..... ۱۲

۱-۶- فرایندهای مختلط (پیوندی)..... ۱۷

۱-۷- کاربردها..... ۲۱

۱-۸- مزایا و معایب..... ۲۵

فصل دوّم: غشاء در تراوش تبخیری

مقدّمه..... ۲۶

۲-۱- تقسیم بندی غشاها بر اساس جنس..... ۲۶

۲-۱-۱- غشاهای آلی..... ۲۶

۲-۱-۱-۱- مزایای غشاهای آلی..... ۲۷

۲-۱-۲- غشاهای غیرآلی..... ۲۷

فهرست مطالب صفحه

۲-۱-۲-۱- مزایای غشاهای غیرآلی..... ۲۸

۲-۲- تقسیم بندی غشاها بر اساس خصوصیّت ذاتیشان..... ۲۹

۲-۲-۱- غشاهای آبدوست..... ۲۹

۲-۲-۲- غشاهای آلی دوست..... ۳۰

۲-۲-۳- غشاهای انتخابگر آلی..... ۳۱

۲-۳- تقسیم بندی غشاها از نظر مورفولوژی یا ساختمان..... ۳۳

۲-۴- عوامل موثّر در انتخاب لایه فوقانی (لایه فعّال)..... ۳۵

۲-۴-۱- مورفولوژی و نوع ساختمان..... ۳۵

۲-۴-۲- وزن مولکولی بالا..... ۳۵

۲-۴-۳- داشتن دانسیته ی یونی بالا..... ۳۵

۲-۴-۴- قابلیّت شبکه ای شدن (اتّصالات عرضی ساختمان)..... ۳۵

۲-۵- تقسیم بندی غشاها بر اساس شکل هندسی..... ۳۸

۲-۶- روشهای ساخت غشاهای مرکّب..... ۳۸

۲-۶-۱- پوشش غوطه وری..... ۳۹

۲-۶-۲- پلیمریزاسیون مرزی..... ۴۰

۲-۶-۳- پلیمریزاسیون پلاسمایی..... ۴۱

۲-۶-۴- پیوند زدن تابشی..... ۴۱

۲-۷- مدول های غشایی..... ۴۳

فهرست مطالب صفحه

۲-۸- پیش تصفیه ی مخلوط خوراک.....۴۶

۲-۹- تمییز کردن غشاء.....۴۷

فصل سوّم: مکانیسم های جداسازی و مدلهای تراوش تبخیری

مقدّمه.....۴۹

۳-۱- تئوری.....۵۰

۳-۱-۱- تئوری پارامتر انحلال.....۵۱

۳-۱-۲- پارامتر عکس العمل (برهمکنش).....۵۲

۳-۲- استفاده از پارامتر انحلال و عکس العمل در جداسازی مواد.....۵۲

۳-۳- مکانیسم انتقال در غشاهای مرکّب.....۵۳

۳-۳-۱- مکانیسم انتقال در غشاء متراکم و غیر متخلخل.....۵۴

۳-۳-۲- مکانیسم انتقال در غشاء متخلخل.....۵۶

۳-۴- مدل ترمودینامیکی.....۵۷

۳-۵- اثر نرم کنندگی.....۵۹

۳-۶- اثر تقویت کنندگی.....۶۲

۳-۷- تراوش تک جزئی.....۶۳

۳-۸- تراوش چند جزئی.....۶۷

۳-۹- مدل مقاومت های سری.....۷۱

فهرست مطالب صفحه

۳-۱۰- اثر شرائط عملیّاتی بر روی مقاومتها..... ۷۸

۳-۱۰-۱- اثر میزان جزء تراوش کننده (غلظت) در مخلوط خوراک..... ۷۹

۳-۱۰-۲- اثر سرعت جریان خوراک..... ۷۹

۳-۱۰-۳- اثر دمای خوراک..... ۸۰

۳-۱۰-۴- اثر فشار جریان پائین دست..... ۸۱

۳-۱۱- نیروی محرّکه و ارزیابی غشاء مصرفی..... ۸۲

۳-۱۲- طرّاحی پمپ خلا..... ۸۴

فصل چهارّم: تجهیزات، مواد مورد استفاده و روش آزمایش

۴-۱- تجهیزات..... ۸۶

۴-۲- شرح آزمایش و مواد مورد استفاده..... ۸۸

۴-۲-۱- غشاء..... ۸۹

۴-۲-۲- مواد مصرفی..... ۸۹

۴-۲-۳- خوراک..... ۸۹

۴-۲-۴- آزمایش مربوط به تعیین میزان توّرم غشاء..... ۸۹

۴-۲-۵- آزمایشات مربوط به فرایند تراوش تبخیری..... ۹۰

۴-۳- نکات مهم..... ۹۰

فهرست مطالب صفحه

فصل پنجم: نتایج

مقدمه..... ۹۲

۵-۱- اندازه گیری میزان تورّم غشاء..... ۹۴

۵-۲- تراوش تبخیری مخلوط دو جزئی فنل در آب..... ۹۶

۵-۲-۱- بررسی اثر غلظت..... ۹۶

۵-۲-۲- بررسی اثر سرعت جریان خوراک..... ۹۸

۵-۲-۳- بررسی اثر دما..... ۱۰۰

۵-۳- تراوش تبخیری مخلوط دو جزئی متانول در آب..... ۱۰۳

۵-۴- تراوش تبخیری مخلوط سه جزئی فنل و متانول در آب..... ۱۰۵

فصل ششم: مدلی تئوری برای تراوش تبخیری

مقدّمه..... ۱۰۸

۶-۱- تئوری..... ۱۰۸

۶-۲- اثر حالت هیدرودینامیکی بر روی مقاومتهای انتقال جرم..... ۱۱۴

۶-۳- اثر حالت هیدرودینامیکی بر روی ضخامت لایه مرزی..... ۱۱۶

۶-۴- اثر حالت هیدرودینامیکی بر روی شار تراوشی و ضریب جداسازی فنل..... ۱۱۶

فصل هفتم: نتیجه گیری و پیشنهادات

فهرست مطالب صفحه

۷-۱- نتیجه گیری.....۱۱۹

۷-۲- پیشنهادات.....۱۲۰

منابع و مراجع.....۱۲۲

فهرست شکلها صفحه

فصل اوّل:

شکل (۱-۱): فرآیند تراوش تبخیری.....۳

شکل (۱-۲): چگونگی رشد تراوش تبخیری در سطح جهان.....۵

شکل (۱-۳): چگونگی رشد تراوش تبخیری در ایالات متّحده.....۶

شکل (۱-۴): چگونگی رشد تراوش تبخیری در اروپا.....۶

شکل (۱-۵): چگونگی رشد تراوش تبخیری در ژاپن.....۶

شکل (۱-۶): تعداد ثبت اختراع برای تراوش تبخیری (PV) در اروپا.....۷

شکل (۱-۷): تعداد ثبت اختراع برای تراوش تبخیری (PV) در ایالات متّحده.....۷

شکل (۱-۸): تراوش تبخیری پیوسته (CP).....۱۱

شکل (۱-۹): تراوش تبخیری ناپیوسته (BP).....۱۱

شکل (۱-۱۰): تراوش تبخیری با نیروی محرّکه ی خلاء.....۱۲

شکل (۱-۱۱): تراوش تبخیری با نیروی محرّکه ی اختلاف دمایی.....۱۳

شکل (۱-۱۲): تراوش تبخیری با گاز حامل.....۱۳

شکل (۱-۱۳): تراوش تبخیری به کمک گازهای حامل قابل چگالش وغیرقابل امتزاج با محصول تراوشی.....۱۴

شکل (۱-۱۴): تراوش تبخیری با چگالش چند مرحله ای.....۱۵

شکل (۱-۱۵): تراوش تبخیری دو فازی با جریان برگشتی.....۱۵

شکل (۱-۱۶): تراوش تبخیری استخراجی.....۱۶

شکل (۱-۱۷): نمایی از فرآیند مختلط شامل تقطیر/ تراوش تبخیری.....۱۹

شکل (۱-۱۸): نمایی از یک فرآیند مختلط برای جداسازی مخلوط ها.....۲۱

فصل دوّم:

شکل (۲-۱): نمایی از ساختمان شبکه ای شده پلی وینیل الکل.....۳۷

شکل (۲-۲): نمایی از تهیّه یک غشاء مرکّب به روش پوشش غوطه وری.....۳۹

شکل (۲-۳): نمایی از مراحل تهیّه ی یک غشاء مرکّب به روش پلیمریزاسیون مرزی.....۴۰

شکل (۲-۴): دستگاه پلیمریزاسیون پلاسمایی جهت تهیّه غشاء مرکّب.....۴۱

شکل (۲-۵): نمایی از چگونگی پیوند زدن تابشی جهت تهیه ی یک غشاء مرکّب.....۴۲

شکل (۲-۶): نمایی از مدول صفحه و قاب.....۴۵

شکل (۲-۷): نمایی از مسیر جریان در درون مدول صفحه و قاب.....۴۵

فصل سوّم:

شکل (۳-۱): مکانیسم انحلال-نفوذ.....۴۹

شکل (۳-۲): مراحل ترمودینامیکی برای فرآیند تراوش تبخیری.....۵۸

شکل (۳-۳): معادل نمودن مراحل فرایند تراوش تبخیری بصورت ترمودینامیکی.....۵۹

شکل (۳-۴): نصب آزمایشگاهی فرآیند تراوش تبخیری.....۶۰

شکل (۳-۵): شارتراوشی متانول وTAME برحسب کسر مولی متانول در خوراک.....۶۱

شکل (۳-۶): ضریب انحراف برای جزءهای متانول وTAME ۶۲

شکل (۳-۷): گرادیان غلظت و فشار برای فرآیند تراوش تبخیری تک جزئی.....۶۶

شکل (۳-۸): پروفایل غلظت اجزاء تراوشی در داخل لایه ی مرزی، غشاء مرکّب و در فیلم بخار.....۷۲

فصل چهارم:

شکل (۴-۱): نمایی از تجهیزات برای فرآیند تراوش تبخیری.....۸۷

شکل (۴-۲): نمایی از سل تراوش تبخیری.....۸۸

فصل پنجم:

شکل (۵-۱): میزان تورم غشاء پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS).....۹۵

شکل (۵-۲): چگونگی تغییرات شار تراوشی و ضریب جداسازی فنل بر حسب غلظت.....۹۷

شکل (۵-۳): چگونگی تغییرات شارتراوشی و ضریب جداسازی فنل بر حسب سرعت.....۹۹

شکل (۵-۴): بررسی اثر دما بر روی شار تراوشی و ضریب جداسازی فنل.....۱۰۱

شکل (۵-۵): طراحی آرنیوسی برای غشاء PDMS در غلظت ۳ درصد وزنی فنل در آب.....۱۰۲

شکل (۵-۶): چگونگی تغییرات شارکلی تراوش و ضریب جداسازی متانول با غلظت.....۱۰۴

شکل (۵-۷): چگونگی تغییرات شار و ضریب جداسازی بر حسب درصد فنل در مخلوط دو جزئی و سه جزئی.....۱۰۶

فصل ششم:

شکل (۶-۱): نمایی از مقاومت های موجود در مدل سری.....۱۰۹

شکل (۶-۲): اثر عدد رینولدز بر روی مقاومتهای انتقال جرم.....۱۱۵

شکل (۶-۳): اثر عدد رینولدز بر روی ضخامت لایه مرزی.....۱۱۶

شکل (۶-۴): مقایسه بین داده های آزمایشگاهی و تئوری مربوط به شار تراوشی فنل.....۱۱۷

شکل (۶-۵): مقایسه بین داده های آزمایشگاهی و تئوری برای ضریب جداسازی فنل.....۱۱۸

فهرست جداول صفحه

فصل اوّل:

جدول (۱-۱): انواع مخلوط آزئوتروپی.....۱۸

جدول (۱-۲): مقایسه هزینه لازم برحسب دلار برای تخلیص دی متیل کربنات بین روش تقطیر معمولی و روش فرآیند مختلط.....۲۰

جدول (۱-۳): مقایسه هزینه لازم، برحسب مارک آلمان، برای آبزدایی مخلوط اتانول(۹۴٪) به روش تقطیر آزئوتروپی و روش فرآیند تراوش تبخیری.....۲۲

جدول (۱-۴): مقایسه انرژی لازم برحسب کیلووات ساعت برای آبزدایی از ۱۰۰کیلوگرم ایزوپروپانول ۸۸٪ وزنی با انواع فرایندهای جداسازی.....۲۳

فصل دوّم:

جدول (۲-۱): نقطه ی ذوب بعضی از غشاهای سرامیکی.....۲۸

جدول (۲-۲): غشاهای آبدوست.....۳۰

جدول (۲-۳): غشاهای آلی دوست.....۳۱

جدول (۲-۴): غشاهای انتخابگر آلی.....۳۲

جدول (۲-۵): مقایسه کارایی غشاءTPX به دو صورت متقارن وغیرمتقارن.....۳۴

جدول (۲-۶): انواع مدولهای بکارگرفته شده ی تراوش تبخیری در صنایع.....۴۴

فصل سوّم:

جدول (۳-۱): پارامتر انحلال مخلوط آبی بنزن و غشاء PDMS.....۵۳

فصل چهارم:

جدول (۴-۱): شرائط عملیّاتی بکارگرفته شده برای آزمایشات تراوش تبخیری.....۹۰

فصل پنجم:

جدول (۵-۱): خصوصیّات پساب تولید شده از فرآیند سنتز رزینهای فنلی.....۹۲

جدول (۵-۲): پارامترهای انحلال بعضی از اجزاء.....۹۵

جدول (۵-۳): انرژی اکتیواسیون (kj/mol) برای انحلال، نفوذ و تراوش اجزاء در غشاء PDMS....۱۰۳

جدول (۵-۴): درصد اجزاء بکار گرفته شده در ساخت مخلوط سه جزئی.....۱۰۵

جدول (۵-۵): نتایج بدست آمده از تراوش تبخیری مخلوط دو جزئی و سه جزئی.....۱۰۶

جدول (۵-۶): اندازه ی مولکولی بعضی اجزاء.....۱۰۷

فصل اوّل

فرایند تراوش تبخیری

۱-۱- مقدّمه و توصیف عمومی

در طی سالهای اخیر، تراوش تبخیری مقبولیّت خاصّی را در صنایع شیمیایی به عنوان یک فرآیند موثّر و وسیله ای برای جداسازی و خارج نمودن مخلوط های مایع از یکدیگر کسب نموده است. تراوش تبخیری در چند سال اخیر، بیشتر بواسطه آب زدایی از هیدروکربن های مایع شناخته شده است (بطوریکه مواد آلی بسیار خالص تولید می کند). از مهمترین و سرشناسترین هیدروکربنهای مایع اتانول، متانول، ایزوپروپیل الکل و اتیلن گلایکول می باشد. بعلّت اقتصاد مناسبی که در تراوش تبخیری دیده شده است (از بعد سودآوری وسادگی) این روش می تواند به فرآیندهای تقطیر و یکسوسازی متّصل شود و یا حتّی جایگزین آنها گردد. در حال حاضر داده های فراوانی برای فرآیندهایی که در مقیاس صنعتی تراوش تبخیری را بکار می گیرند وجود دارد تا بتوانند کارایی آنرا تخمین بزنند [۱].

این فصل مروری دارد بر تراوش تبخیری از دیدگاه تاریخی، اصول و مفاهیم زیر بنایی آن، فرضیّات طراحی وکاربردهای رایج آن. در فرآیندهایی که نیروی پیش برنده[1] آنها اختلاف فشار دو طرف غشاء است، مانند اولترا فیلتراسیون (UF)، میکروفیلتراسیون (MF) و نانوفیلتراسیون (NF) توده خوراک با گذشتن از میان غشاهای متخلخل خالص می شود. در حالیکه آلایندها (جزء اندک خوراک) قادر به عبور از میان غشاء نمی باشند. در این نوع فرآیندها، غشاء به عنوان فیلتر یا صافی عمل می نماید. در فرآیند اسمز معکوس (RO) نیز همین اتّفاق رخ می دهد ولی تفاوت آن با فرآیندهای فوق در این است که غشاء مورد استفاده غیر متخلخل (و یا به عبارت بهتر، دارای تخلخل بسیار پائین) است. در این فرآیند نیز توده ی خوراک (بجزآلاینده) در سه مرحله ی جذب، نفوذ و دفع سطحی بوسیله غشاء و بصورت انتخاب پذیرانه تراوش می نماید. امّا در فرآیندهایی همچون تراوش

[1] Driving force

تبخیری (PV) عکس آن انجام می‌شود. یعنی جزء آلاینده که مقدار کمی از خوراک را تشکیل می‌دهد از میان غشاء در سه مرحله‌ی جذب سطحی، نفوذ و دفع سطحی و بصورت انتخاب پذیرانه تراوش می نماید و توده خوراک دست نخورده باقی می ماند.

برای رسیدن به یک محصول خالص در این نوع فرآیند (PV) در سمتی از غشاء که بطرف محصول تراوشی[1] است از خلاء استفاده می‌شود. با این کار نسبت فشار مناسبی حاصل می‌گردد و در نتیجه جزء آلاینده بطور کامل خارج می‌شود، بدون اینکه اختلاف فشار زیادی در طول غشاء ایجاد گردد. مزیّت آن این است که از تنش و فشار مکانیکی مفرط و بیش از حد به غشاء و دستگاه جلوگیری می‌شود. بکارگیری شرائط خلاء باعث می‌شود مایعی که از طرف خوراک به طرف غشاء حرکت می‌کند از طرف دیگر آن بصورت بخار دفع سطحی گردد. بنابراین عبارت "تراوش تبخیری" زمانی بکار گرفته می‌شود که مخلوط خوراکی که در تماس با غشاء است حتماً مایع باشد (هر چند جزءتراوش کننده در غشاء به بخار تبدیل گردد). اگر چنانچه خوراک بصورت بخار یا مخلوطی از بخار و گاز باشد، فرآیند دیگر تراوش تبخیری نیست بلکه نفوذ بخار[2] (VP) یا نفوذ گازی[3] (GP) می باشد [۱و۲].

۱-۲- تاریخچه

تراوش تبخیری با قراردادن مانع (غشاء) بین فاز مایع و گاز مطابق شکل (۱-۱) ایجاد می‌گردد. انتقال جرم بصورت انتخاب پذیرانه در عرض غشاء و به سمت فاز بخار انجام می‌شود.

[1] Permeate
[2] Vapour permeation
[3] Gas permeation