

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فنی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی
گرایش جداسازی

مدل سازی ریاضی مکانیسم جذب و عبور آنیون ها از درون غشاء
نانوفیلتراسیون PVD در غیاب برهمکنش های موثر الکتروستاتیکی

استاد راهنما:

دکتر سید سیاوش مدائنی

نگارش:

احسان صالحی

خرداد ماه ۱۳۸۷

۹۶۳۳۸

کتابخانه مرکزی
دانشگاه رازی
شماره ثبت کتاب: ۱۳۸۷/۷/۱۱

۱۳۸۷ / ۷ / ۱۱



دانشکده فنی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی گرایش جداسازی
نام دانشجو: احسان صالحی

تحت عنوان

مدل سازی ریاضی مکانیسم جذب و عبور آنیون ها از درون غشاء نانوفیلتراسیون
PVD در غیاب برهمکنش های موثر الکتروستاتیکی

در تاریخ ۸۴/۳/۲۰ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنما :	دکتر سید سیاوش مدائنی	با مرتبه ی علمی :	استاد	امضاء :	
۲- استاد داور داخل گروه :	دکتر مسعود رحیمی	با مرتبه ی علمی :	دانشیار	امضاء :	
۳- استاد داور خارج از گروه :	دکتر فرزاد ویسی	با مرتبه ی علمی :	استادیار	امضاء :	

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.

چکیده

در این تحقیق مکانیسم جذب و عبور آنیون های موجود در محلول آب نمک اشباع (کلراید و سولفات) از درون غشاء نانوفیلتراسیون PVD در شرایط عملیاتی فشار ۸ بار و دمای $40^{\circ}C$ با اتخاذ روش فیلتراسیون جریان عرضی مدل سازی شده است. برای توصیف انتقال و حرکت آنیون ها از درون غشاء از معادله معروف جابجائی و نفوذ در حالت ناپایا استفاده نموده ایم. مکانیسم جذب آنیون ها توسط غشاء با استفاده از قوانین انسداد هرمیا و مشاهدات تجربی، انسداد درون حفره ای تعیین شده است. اثر پوششی کاتیون های محلول که روی سطح منفی غشاء جذب می شوند، ورود و عبور آنیون ها به درون غشاء را تسهیل می نماید. مکانیسم جذب سطحی آنیون ها درون غشاء توسط ایزوترم های متداول جذب (فریوندلیچ و لانگمیر) توصیف گردیده است. سپس با ترکیب معادلات جابجائی-نفوذ و ایزوترم ها، معادلات حاکم بر جذب و عبور آنیون ها از درون غشاء بدست آمده اند.

این مدل سازی در دو قسمت انجام یافته است. در قسمت نخست با ثابت فرض کردن تخلخل داخلی غشاء در طول پروسس فیلتراسیون، معادلات بدست آمده (دو PDE شبه خطی) با اعمال شرایط مرزی و اولیه مناسب حل گردیده و توزیع غلظت آنیون ها درون غشاء و نمودار های پس دهی با دقت ۹۴٪ پیش بینی شده است.

در قسمت دوم مدل سازی با ارائه یک مدل جدید برای پیش بینی تغییرات تخلخل داخلی غشاء در طول پروسس فیلتراسیون، تاثیر جذب و انباشتگی آنیون ها درون حفرات غشاء بر نرخ کاهش پوروسیت بدست آمده است. سپس معادلات دیفرانسیل جذب و عبور بدست آمده در مرحله قبل با رابطه حاصل شده برای تغییر تخلخل داخلی ترکیب گردیده و به طور همزمان با هم در طول غشاء حل می شوند. با حل توامان این معادلات توزیع غلظت آنیون ها در سرتاسر طول غشاء و نمودار های پس دهی دوباره پیش بینی می شوند.

نتایج این مرحله از مدل سازی افزایش اندک دقت پیش بینی ها (حدوداً یک درصد) را نسبت به مدل اول نشان

می دهد.

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول : مقدمه ای بر مدل سازی ریاضی
۲	۱-۱- مراحل مختلف فرمولاسیون ریاضی
۲	۱-۱-۱- شناخت فیزیک مسئله
۲	۱-۱-۲- متغیر های مستقل و وابسته
۲	۱-۱-۳- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سیستم
۳	۱-۱-۴- انتخاب حجم کنترل
۴	۱-۱-۵- انتخاب قوانین بقا
۴	۱-۱-۶- جایگزینی قوانین خاص در قوانین بقا
۴	۱-۱-۷- فرضیات ساده کننده مسئله
۵	۱-۱-۸- شرایط مرزی و اولیه
۵	۱-۱-۹- انتخاب تکنیک حل
۵	۱-۱-۱۰- تجزیه و تحلیل نتایج
۶	۲-۱- روش های مدل سازی
۶	۱-۲-۱- روش تئوری
۶	۲-۲-۱- روش تجربی
۷	۳-۲-۱- روش نیمه تجربی
۸	فصل دوم : اصول انتقال جرم در مدل سازی فرآیند های غشائی
۹	۱-۲- تعریف خواص فیزیکی سیال و غشاء
۱۱	۲-۲- انتقال جرم درون ذره ای
۱۲	۱-۲-۲- نفوذ حفره ای
۱۴	۲-۲-۲- نفوذ در فاز جذب شده
۱۶	۳-۲-۲- سینتیک واکنش
۱۶	۳-۲- انتقال جرم برون ذره ای
۱۶	۴-۲- انتقال جرم خارجی
۱۸	۵-۲- انتقال جرم در حضور اثرات الکتروستاتیکی
۲۱	فصل سوم : اصول ترموسینتیک در مدل سازی فرآیند های غشائی
۲۲	۱-۳- جذب تعادلی
۲۲	۱-۱-۳- اشکال مختلف ایزوترم ها
۲۳	۲-۱-۳- نیروهای دخیل در جذب
۲۴	۳-۱-۳- سطح افزوده
۲۴	۴-۱-۳- ناهمگنی سطح
۲۴	۵-۱-۳- گرمای جذب

۲۴	۲-۳- طبقه بندی مدل های تعادلی جذب
۲۵	۳-۲-۱- مدل های تک جزئی
۲۷	۳-۲-۲- مدل های چند جزئی
۲۸	۳-۳- تئوری میدان پتانسیل سطحی
۲۹	۳-۴- نمودارهای ماکروسکوپیک جذب
۳۲	۳-۵- تئوری جذب چند جزئی (MPTA)
۳۳	۳-۶- تئوری جذب چند لایه ای مشارکتی
۳۵	فصل چهارم : مروری بر مدل سازی فرآیندهای غشائی
۳۶	۴-۱- مکانیسم فیلتراسیون عمقی
۳۹	۴-۱-۱- مدل های ماکروسکوپیک
۴۳	۴-۱-۲- مدل های میکروسکوپیک
۴۸	۴-۱-۳- منحنی هی پس دهی تئوری
۴۹	۴-۱-۴- بررسی انسداد و تغییر نفوذپذیری در جذب عمقی
۵۱	۴-۲- مکانیسم تشکیل کیک سطحی
۵۲	۴-۲-۱- تئوری های کیک فیلتراسیون
۵۴	۴-۲-۲- مقاومت مدیوم
۵۶	۴-۲-۳- محاسبه قطر متوسط منافذ غشاء به روش نفوذ
۵۸	۴-۲-۴- تکنیک آزمایشگاهی جهت تعیین مقاومت مدیوم
۵۹	۴-۲-۵- تاثیر محلول خوراک بر مقاومت مدیوم
۶۰	۴-۲-۶- مقاومت مدیوم و تاثیر زمان پیش رسوب زائی
۶۰	۴-۲-۷- فیلتراسیون و کیک های تراکم پذیر
۶۱	۴-۲-۸- تئوری های پیشرفته در تشکیل کیک
۶۴	۴-۳- مدل سازی انتقال جرم در غشاء الیاف میان تهی
۶۵	۴-۴- مدل سازی انتقال جرم در غشاء لوله ای
۶۶	۴-۵- مدل سازی انتقال جرم و جذب در غشاء مایع
۶۷	۴-۶- مدل سازی و محاسبه فاکتورهای موثر بر فلاکس در تقطیر غشائی
۶۹	۴-۷- مدل سازی جذب در غشاء جاذب (Affinity Membrane)
۷۱	۴-۸- پلاریزاسیون غلظتی
۷۲	۴-۹- مدل سازی غشاء اسمز معکوس
۷۲	۴-۹-۱- مدل انحلال و نفوذ
۷۳	۴-۹-۲- مدل انحلال و نفوذ و جریان حفره ای
۷۴	۴-۹-۳- مدل نیروی سطحی- جریان حفره ای
۷۵	فصل پنجم : آزمایشات، روش ها و مواد
۷۶	۵-۱- مقدمه
۷۶	۵-۲- دستگاه آزمایش

۷۸	۳-۵- غشاء
۷۸	۴-۵- روش انجام آزمایشات
۷۹	۵-۵- کارایی غشاء
۷۹	۶-۵- خوراک آزمایش
۸۰	۷-۵- خصوصیات یون های خوراک
۸۲	فصل ششم : ارائه مدل ریاضی
۸۳	۱-۶- مرحله اول مدل سازی
۸۳	۱-۱-۶- فرضیات مدل
۸۷	۲-۱-۶- تئوری (قسمت اول)
۹۱	۳-۱-۶- شرایط مرزی و اولیه
۹۲	۴-۱-۶- حل PDE با نرم افزار
۹۴	۲-۶- مرحله دوم مدل سازی
۹۵	۱-۲-۶- تئوری (قسمت دوم)
۹۶	۲-۲-۶- روش اول مدل سازی تخلخل داخلی
۹۷	۳-۲-۶- تست فلاکس
۹۹	۴-۲-۶- فرمولاسیون نهائی
۱۰۰	۵-۲-۶- روش دوم مدل سازی تخلخل داخلی
۱۰۳	فصل هفتم : نتایج و بحث
۱۰۴	۱-۷- نتایج آزمایشات
۱۰۶	۲-۷- تعیین مکانیسم انسداد غشاء
۱۰۸	۳-۷- تعیین ثوابت تعادلی ایزوترم ها
۱۱۱	۴-۷- تصحیح ضرایب نفوذ
۱۱۱	۵-۷- حل معادلات و توزیع غلظت
۱۱۴	۶-۷- علل بروز خطا
۱۱۵	۷-۷- محاسبات ضریب تاثیر جذب ($\eta(t)$)
۱۱۸	۸-۷- توزیع غلظت و پس دهی با اعمال تغییرات تخلخل داخلی
۱۲۳	پیوست ها
۱۲۸	منابع و مأخذ

فصل اول

مقدمه ای بر مدل سازی ریاضی

تقریباً تمامی علوم کاربردی شامل انجام آزمایشها و تجزیه و تحلیل و تعبیر آنها میباشند. این آزمایشها بر اساس اندازه گیری متغیرهایی است که به نحوی بر روی عملکرد سیستمها موثر هستند. یکی از روشهای متداول جهت بررسی و مطالعه تاثیر متغیرهای سیستم و همچنین اثر متقابل آنها بر یکدیگر، استفاده از مدل ریاضی¹ است. منظور از مدل ریاضی، یافتن معادله یا معادلاتی است که میزان اثر پارامترها و متغیرهای مختلف را روی پاسخ و رفتار یک سیستم نشان می دهند.

مدلسازی ریاضی سیستمها و فرآیندهای مختلف که بر اساس قوانین بقا² و معادلات سرعت³ نوشته می شوند، با در نظر گرفتن کلیه جنبه ها و متغیرها و خصوصیات فیزیکی و شیمیائی سیستم بوده و دارای مراحل مختلفی است که باید دقیقاً رعایت شوند. در این فصل مراحل مختلف بررسی و مدل سازی ریاضی بحث گردیده است.

۱-۱-۱- مراحل مختلف فرمولاسیون ریاضی

مراحل مختلف مدل سازی ریاضی یک سیستم فیزیکی [1] به ترتیب زیر است:

۱-۱-۱-۱- شناخت دقیق فیزیک مسئله و کلیه شرایط فیزیکی حاکم بر آن

برای فرمولاسیون مسائل شناخت دقیق مسئله و شرایط آن ضروری است. این شناخت ما را در یافتن معادلات مناسب مسئله، انجام فرضیات لازم و تصمیم گیری در نوع فرمولاسیون مسئله کمک می کند. مثلاً در مدلسازی انجام شده در این اثر پوششی کاتیونها روی بار منفی سطح غشاء باعث می شود که بتوانیم عبور آنیونها از درون غشا را با فرض عدم وجود برهمکنشهای موثر الکتروستاتیکی مدل کنیم.

۱-۱-۲- تعیین متغیرهای مستقل و غیرمستقل (وابسته) سیستم

متغیرهای مستقل در سیستم کارترین معمولاً x, y, z, t و در مختصات استوانه ای r, θ, z و در کرووی r, θ, ψ, t می باشند. متغیرهای تابع نیز در هر مسئله متفاوت اند. در این مدل سازی متغیرهای

¹- Mathematical model

²- Conservation Laws

³- Rate Equations

مستقل مختصات طولی غشاء x ، زمان t و شعاع حفرات r و متغیرهای وابسته نیز c (غلظت آنیون ها) و ε (تخلخل داخلی غشاء) هستند که می توان متغیرهای وابسته سیستم را به صورت $c(x,t)$ و $\varepsilon(x,t)$ نمایش داد.

۱-۱-۳- تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیائی سیستم و نحوه تغییرات آن ها

خصوصیات فیزیکی و شیمیائی مواد و نحوه تغییرات آن ها با سایر عوامل در مسائل باید معلوم باشد. مثلاً شعاع حفرات داخل غشاء در طول فرآیند فیلتراسیون تحت تاثیر جذب ذرات تغییر می کند که این تغییر بر مدل سازی جذب و عبور آنیون ها از درون غشاء تاثیر می گذارد. در بسیاری از مسائل در محدوده تغییرات حادث شده در سیستم، بسیاری از پارامترها را می توان ثابت فرض کرد. مثلاً در این مدل سازی ضرایب تعادلی ایزوترم های جذب را می توان در محدوده ناپایای^۱ فرآیند فیلتراسیون، ثابت در نظر گرفت.

۱-۱-۴- انتخاب سیستم یا حجم کنترل^۲

انتخاب سیستم مورد مطالعه در یک مسئله، بسیار مهم است و این انتخاب نوع فرمولاسیون مسئله را تعیین می کند. در مسائل معمول در مهندسی شیمی دو نوع فرمولاسیون به نام های فرمولاسیون توده ای^۳ (یا متوسط^۴) و مدل سازی دیفرانسیلی^۵ (یا تفصیلی) مورد استفاده قرار می گیرند.

فرمولاسیون توده ای برای سیستم هایی قابل استفاده است که تغییرات تابع، تنها بر حسب زمان مطرح باشد. بدین معنی که کمیت مورد مطالعه فقط با زمان تغییر کند و تغییرات آن بر حسب مختصات مکانی نقاط مختلف سیستم، قابل اغماض باشد. در این نوع فرمولاسیون چون مختصات مکانی در تغییرات کمیت مورد مطالعه وجود ندارد، سیستم یا جسم به صورت یک نقطه مادی تلقی می شود.

اما در صورتیکه یک کمیت بر حسب مختصات مکانی در یک سیستم متغیر باشد، فرمولاسیون از نوع دیفرانسیلی خواهیم داشت. در این حالت یک جزء دیفرانسیلی (بسیار کوچک) در نظر گرفته شده و قوانین بقا را بر آن اعمال می کنیم. باید بدانیم که جزء دیفرانسیلی در نظر گرفته شده باید از لحاظ هندسی با سیستم مسئله هماهنگ باشد. به عنوان مثال برای غشاء مورد نظر (که به طور تقریبی صفحه ای با ضخامت بسیار ناچیز است)، این المان یک مکعب مستطیل با ضخامت بسیار کم است.

باید دانست که می توان یک سیستم را در یک یا چند جهت توده ای و در جهات باقی مانده تفصیلی در نظر گرفت. برای مثال می توان غشاء را در جهت جریان سیال از درون آن (جهت x) دیفرانسیلی فرض کرد و در جهات دیگر عمود بر جهت حرکت سیال (جهت y و z) توده ای در نظر گرفت. این فرضیات ناشی

¹- Unsteady state region

²- Control volume

³- Lumped

⁴- Averaged

⁵- Differential

از همگن در نظر گرفتن شرایط فیزیکی و شیمیائی حاکم بر جهات Y و Z به دلیل الگوی خاص جریان عرضی و عدم لحاظ پدیده پخش محوری^۱ بر انتشار ذرات درون غشاء می باشد.

۱-۱-۵- انتخاب قوانین کلی حاکم بر مسئله (قوانین بقا)

پس از انتخاب سیستم، بنا به مسئله مورد نظر یکی از قوانین بقا (یا چندتا) را می نویسیم. این قوانین عبارتند از قانون بقای جرم، قانون بقای انرژی و قانون موازنه اندازه حرکت یا اصل دوم نیوتن. ما در این مدل سازی تنها از قانون آشنای بقای جرم استفاده کرده ایم که در صورت نبود واکنش شیمیائی و تولید یا مصرف جرم به این صورت بیان می شود:

$$\text{تجمع جرم در المان} = \text{خروجی جرم از المان} - \text{ورودی جرم به المان}$$

۱-۱-۶- قرار دادن روابط یا قوانین خاص حاکم بر مسئله در قوانین بقا

بر خلاف قوانین عمومی که تعداد آن ها محدود بود تعداد قوانین خاص بسیار زیاد است. از آنچه در مورد قوانین عمومی بیان شد مشخص است که این قوانین بسیار کلی اند. مثلا در قانون کلی بقای جرم، جرم ورودی و خروجی می توانند شار جرمی ناشی از نفوذ مولکولی یا حرکت توده ای سیال باشند که هر کدام با قانون خاص خود بیان می شوند. لذا جملات کلی در قوانین بقا را باید با معادل های خود از قوانین خاص جایگزین نمود. قوانین خاص، جامعیت قوانین عمومی را نداشته و بسیاری از آن ها در مواردی خاص با فرضیاتی شناخته شده قابل اعمال هستند. برای مثال ترم جمع جرم در قانون عمومی بقای جرم را می توان برای یک بستر متخلخل شامل دو جمله در نظر گرفت، یکی تجمع در سیال درون حفره ها و دیگری تجمع جرم بر بدنه حفره ها. جمله اخیر با در نظر گرفتن شرایط سیستم با یک ایزوترم مناسب جذب توصیف شده است که خود قانونی خاص به شمار می رود.

۱-۱-۷- فرضیات ساده کننده منطبق با فیزیک مسئله

با قرار دادن قوانین خاص در معادلات بقا معمولا معادلات دیفرانسیل پیچیده ای حاصل می شود که به ندرت با روش های معمول ریاضی قابل حل هستند. لذا در صورت امکان با توجه به فرضیاتی مناسب و فیزیک مسئله می توان از جملاتی صرف نظر نمود. دانشمندی^۲ می گوید: ((سادگی را جستجو کن ولی به آن بی اعتماد باش.)) برخورد بسیار واقع گرایانه و دقیق علمی با پدیده های فیزیکی اغلب راه مناسبی برای توصیف کمی و کیفی آن ها نیست چون نتیجه چنین نگرشی رسیدن به معادلاتی بسیار غامض و پیچیده و اصولا لاینحل است. دانشمند دیگری^۳ می گوید: "اصولا موثرترین محققان در پیشرفت علم آن هائی

^۱- Axial dispersion

^۲- J.M.Prausnitz

^۳- R.N.Lichtenthaler

هستند که به مسائل ساده می اندیشند و سپس با آرامی و حوصله درصدد منطقی تر کردن فرضیات مدل خود می باشند." به عنوان مثال در این مدل سازی ما می توانستیم مدل دقیقی را که برای تغییرات تداخل داخلی غشاء ارائه کرده ایم به طور مستقیم در معادله انتقال قرار دهیم. اما این کار بجز پیچیده تر کردن معادله فوق، اثری بر حل مسئله ندارد. لذا با کمی ساده سازی در مدل تداخل، هر سه معادله به صورت همزمان توسط نرم افزار حل گردیده است.

۱-۱-۸- تعیین شرایط اولیه و شرایط مرزی مناسب

معادله حاصل از مرحله قبل را معادله حاکم بر سیستم^۱ می نامند. این معادله با توجه به درجه آن (بالاترین مرتبه مشتق) نیازمند شرایط مرزی و اولیه مناسب می باشد. این شرایط با توجه به فیزیک مسئله و شناخت ما از آن تعیین می شوند. مثلاً در مدل سازی جذب و عبور آنیون کلراید از درون غشاء با توجه به اینکه این آنیون در طول غشاء جذب شده است، در خروجی از غشاء غلظت آن به مقدار کمینه خود می رسد یعنی از شرط مرزی نوع دوم یا نیومن^۲ می توان استفاده کرد. همچنین شرط اولیه ما در این مدل سازی با توجه به اثر پوششی کاتیون ها بر بار سطحی غشاء تعیین می گردد و غلظت هر آنیون در بدنه غشاء هنگام شروع فرآیند، برابر با غلظت اولیه آن در محلول خوراک در نظر گرفته شده است.

۱-۱-۹- انتخاب تکنیک مناسب برای حل معادلات سیستم

پس از یافتن معادله (یا معادلات) حاکم بر سیستم و تعیین شرایط مرزی با توجه به انتظار از پاسخ، دقت و مهارت (آشنائی) ما، تکنیکی مناسب جهت حل انتخاب می شود. با توجه به محدودیت های روش های مختلف حل و شرایط ویژه معادلات باید در انتخاب روش مناسب دقت نمود. این روش های حل می توانند تحلیلی^۳ یا عددی^۴ باشند که به دلیل پیچیدگی معادلات حاصل روش دوم مورد استفاده قرار گرفته است.

۱-۱-۱۰- تجزیه و تحلیل جواب های مدل

در صورتیکه مسائل را صرفاً از دید ریاضی بررسی کنیم مرحله قبل پایان حل خواهد بود. ولی از آن جا که مسائل فیزیکی با یک دید مهندسی حل می گردند و شرایط فیزیکی مسائل مشخص است و انتظارات از جواب های مسئله نیز عموماً روشن است (نتایج تجربی یا آزمایشگاهی در دست است)، گاهی از اوقات جواب های حاصله شرایط فیزیکی مسئله را پاسخ گو نمی باشند، یعنی حل از نظر ریاضی کامل بوده و

¹- System governing equation

²- Neumann boundary condition

³- Analytical

⁴- Numerical

جواب در معادله سیستم صدق نموده و شرایط مرزی و اولیه را نیز ارضا می کند ولی آن را به عنوان جواب نمی پذیرند. به این علت است که صاحب نظران تجزیه و تحلیل جواب های حاصل از حل معادلات حاکم بر سیستم ها را بسیار با اهمیت می دانند. مراحل اساسی مدل سازی ریاضی که بیان گردید در این تحقیق با دقت به کار برده شده است.

۱-۲- روش های مدل سازی

اما نکته دیگری در باب مدل سازی ریاضی که بیان آن ضرورت دارد، تقسیم بندی روش های مدل سازی است. این روش ها را عموماً به سه دسته تئوری، تجربی و نیمه تجربی تقسیم بندی می کنند [2].

۱-۲-۱- روش تئوری^۱

در روش تئوری معادله حاکم بر سیستم و ضرایب مورد نیاز آن به روشی کاملاً ریاضی از معادلات بقا و معادلات خاص استنتاج می گردند و ارتباط بین تمامی متغیرها و توابع سیستم به صورت کاملاً با قاعده و با ضابطه ریاضی توصیف می شود. برای مثال رابطه ریاضی ضریب تخلخل که با صرف نظر از مکانیزم نفوذ مولکولی در انسداد حفره ها به دست آمد را میتوان نام برد. اما همواره به دست آوردن چنین روابط دقیقی به سادگی و به صورت عام میسر نیست.

۱-۲-۲- روش تجربی^۲

در روش تجربی با استفاده از نتایج آزمایشگاهی محدودی می توان تاثیر متغیرهای مختلف را بر رفتار یک سیستم تعیین نمود. در این روش با استفاده از فرضیاتی منطقی رابطه ای پارامتری جهت توصیف رفتار سیستم ارائه می شود و سپس با استفاده از نتایج آزمایشگاهی پارامترهای مدل به دست آورده می شود. البته همانطور که از ظواهر امر پیداست این روش مدل سازی چندان دقیق نیست و در شرایط محدودی قابل استفاده و دارای اعتبار است. اما در جایی که ما دانش کافی جهت توصیف کمی و دقیق سیستم مورد مطالعه را نداریم، اغلب چاره ای جز پناه بردن به مدل سازی تجربی نیست. مثلاً علی رغم پیشرفت هایی که در فیزیک مولکولی و ترمودینامیک تعادلات فازی به وجود آمده، هنوز درک ما از برهمکنش های بین مولکولی و نیروهای بین ذره ای با برد کوتاه کامل نیست و لذا برای توصیف جذب ذرات بر بدنه فاز جامد لاجرم به جای استفاده از تئوری های مولکولی، ناچار به استفاده از ایزوترم های تجربی و نیمه تجربی جذب سطحی می باشیم. اما جای خوشحالی است که اغلب نتایج حاصل از مدل سازی های تجربی در علوم

¹- Theoretical approach

²- Empirical approach

مهندسی دقت مورد نیاز ما را در توصیف این پدیده ها دارد و این مدل ها با گسترش و پیشرفت علوم پایه روز به روز کامل تر و دقیق تر می شوند.

۱-۲-۳- روش نیمه تجربی^۱ (یا نیمه تئوری)

از بحث های فوق مشخص است که روش مدل سازی نیمه تجربی که اغلب بیشترین کاربرد را در مدل سازی های مهندسی شیمی دارد، ترکیبی از دو روش تئوری و تجربی می باشد. این مدل سازی محاسن هر دو روش تئوری و تجربی را توأمان دارد. دقت ریاضی مدل سازی تئوری و سادگی مدل سازی تجربی، این روش را به روشی موثر و کارآمد در توصیف و تحلیل سیستم های مهندسی شیمی تبدیل کرده است.

به عنوان مثالی از روش نیمه تجربی در این نوشتار مکانیسم انتقال و جذب آنیون ها از درون غشاء توسط مدلی تئوری و دقیق بیان شده است. اما برای بیان تغییرات تخلخل داخلی غشاء که عموماً سهم مهمی در تغییرات الگوی جریان و انتقال جرم در غشاها دارد از یک مدل نیمه تجربی استفاده گردیده است که با وجود سادگی ظاهری دقت قابل قبولی دارد. ترکیب این دو مدل توصیف معقولی از رفتار سیستم فیلتراسیون غشائی مدلسازی شده ارائه داده است که در فصول بعدی به تفصیل بحث می گردد.

در اینجا باز هم بر این نکته مهم اصرار می ورزیم که مدل سازی سیستم های پیچیده، بدون ساده سازی و استفاده از فرضیات ساده کننده مناسب، بسیار مشکل و اغلب غیر ممکن است. مدل های ساده شده عموماً تقریب هائی از رفتار سیستم های واقعی به دست می دهند که با درصدی خطا همراه است. در مهندسی شیمی دقت پیش بینی مناسب و مورد پذیرش در اغلب سیستم ها چیزی بالاتر از هفتاد درصد است [3] که برای سیستم های گوناگون اندکی بالاتر یا پایین تر از این مقدار مورد قبول می باشد.

¹ Semi-empirical approach

فصل دوم

اصول انتقال جرم در مدلسازی فرآیندهای غشائی

در این فصل ابتدا انواع کمیت هایی که در ادبیات انتقال جرم و مدلسازی غشاء ها کاربرد دارند، معرفی می شود و سپس انواع مکانیسم های انتقال جرم و نفوذ در غشاء ها بررسی گردیده و سعی می شود معادلات شار و مقاومت های انتقال جرم باهم مقایسه گردند و مقاومت غالب تشخیص داده شود.

۲-۱- تعریف خواص فیزیکی سیال و غشاء

برای بسترهای جذب (و از جمله غشاء ها) معمولاً دانسیته توده ای ρ_b بستر، وزن ماده جامد تمیز بر واحد حجم بستر است. دانسیته ذرات تشکیل دهنده بستر ρ_p ، در واقع به تخلخل خارجی ε مربوط می گردد، که تخلخل خارجی نیز کسر فضای خارجی بدنه بدون در نظر گرفتن فضای خالی داخل ذرات است [4].

$$\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \varepsilon} \quad (1-2)$$

با توجه به کسر فضای خالی داخل ذرات تشکیل دهنده غشاء (تخلخل داخلی) ε_p ، دانسیته کریستالی حفرات ρ_s ، به صورت زیر تعریف می شود:

$$\rho_s = \frac{\rho_p}{1 - \varepsilon_p} \quad (2-2)$$

با در نظر گرفتن دانسیته سیال ρ_f ، دانسیته مرطوب به صورت زیر تعریف می گردد:

$$\rho_w = \rho_p + \varepsilon_p \rho_f \quad (3-2)$$

و نهایتاً تخلخل کلی ε_b (مجموع تخلخل داخلی و خارجی) به صورت زیر تعریف شده است:

$$\varepsilon_b = \varepsilon + (1 - \varepsilon)\varepsilon_p \quad (4-2)$$

دانستن حدود اندازه ذرات ناخالصی که باید از محلول سوسپانسیون گرفته شود، از اهمیت خاصی برخوردار است. دلیل این اهمیت آن است که انتخاب غشاء با سایز حفرات^۱ مشخص که توانایی گرفتن ذرات را داشته باشد تا حدود زیادی به اندازه ذرات ناخالصی و خواص آن مربوط می گردد.

^۱-Pore Size

مهمترین خواص فیزیکی ذرات شامل اندازه، انحراف از کرویت^۱ و دانسیته آن‌ها می‌باشد. ضمناً ذرات جامدی که ترکیبی از چند ذره مختلف باشند نیز دارای خواص متفاوتی با ذرات خالص می‌باشند. خواص اندازه و انحراف از کرویت برای ذرات منفردی که کروی و یا مکعبی شکل اند به آسانی قابل محاسبه و اندازه‌گیری است ولی برای اکثر ذرات که دارای اشکال ناموزونی هستند بهتر است تعریف جدیدی از این خواص ارائه گردد.

ضریب کرویت یک ذره با نماد ϕ_s نمایش داده می‌شود که مستقل از اندازه ذره است. برای یک ذره کروی $\phi_s = 1$ است. برای یک ذره غیرکروی ضریب کرویت بصورت زیر تعریف می‌گردد:

$$\phi_s \equiv \frac{6v_p}{D_p S_p} \quad (5-2)$$

که در این فرمول D_p ؛ قطر اسمی ذرات، S_p ؛ سطح موثر یک ذره، v_p ؛ حجم یک ذره می‌باشند. D_p را بعضی کتب قطر معادل کره ای به حجم ذره، تعریف کرده اند. معمولاً از آزمایشات میکروسکوپی و روش‌های طیف‌سنجی نوری، قطر اسمی را تعیین می‌کنند. سطح موثر را نیز می‌توان از طریق دستگاه جذب سطحی یا از طریق افت فشار جریان در بستری حاوی ذرات موردنظر تعیین کرد. برای بسیاری از ذرات ناخالصی ϕ_s عددی بین 0.6 تا 0.8 می‌باشد.

عموماً قطر برای ذراتی که در همه جهات یک اندازه اند، تعریف شده است. برای ذراتی که در یک جهت بزرگتر از سایر جهات اند، ضلع بزرگتر را به عنوان قطر ذره در نظر می‌گیرند. قطر ذرات با توجه به سائز آن با واحدهای مختلفی بیان می‌گردد. سه گروه عمده برای طبقه‌بندی اندازه ذرات درون یک محلول مطرح شده است: ذرات کوچک^۲ در حدود میلی‌متر، ذرات خیلی کوچک^۳ از میکرومتر تا نانومتر و ذرات بسیار ریز^۴ که این ذرات براساس سطح موثر بر واحد جرم ($\frac{m^2}{gr}$) توصیف می‌شوند.

اگر ذراتی که باید از محلول جداسازی شوند از یک نوع نباشند رابطه ای برای محاسبه قطر متوسط ذرات ارائه گردیده است که در ادامه می‌آید. فرض کنیم که n نوع ذره مختلف در محلول داشته باشیم و N_i تعداد ذرات از هر سائز مشخصی باشد، در این صورت قطر متوسط ذرات از روابط زیر بدست می‌آید:

$$\bar{D}_p = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \bar{D}_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i \bar{D}_i^3} \quad (6-2)$$

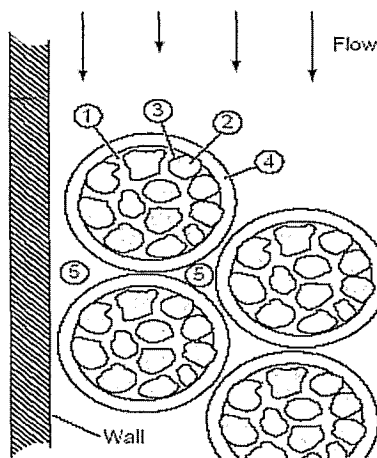
1- Shape Factor
2- Fine Particles
3- Very Fine
4- Ultra Fine

$$\bar{D}_p = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (x_i / \bar{D}_p i)} \quad (7-2)$$

که در این روابط x_i ، جزء جرمی هر سایز مشخصی از ذرات است.

۲-۲- انتقال جرم درون ذره ای

در شکل (۱-۲) ذرات تشکیل دهنده ساختمان یک غشاء فرضی و نحوه توزیع ذرات جذب شونده بر بستر به صورت شماتیک نشان داده شده است [5]. هر مکانیسم نیروی راننده مخصوص و لذا تعبیر ریاضی متفاوتی خواهد داشت. در ادامه انواع مکانیسم های انتقال جرم ممکن در مدل سازی غشاء ها توضیح داده می شود.



شکل (۱-۲): برهمکنش بین سیال و بستر [5]

انتقال درون ذره ای به سه مکانیسم نفوذ حفره ای^۱ و نفوذ در جامد^۲ و سینتیک واکنش^۳ تقسیم بندی می شود که در محدوده یک فاز معمولا دو مکانیسم از سه مکانیسم فوق با هم اتفاق می افتد. در کلیه پدیده های انتقال نفوذی در سیستم ها قانون اول فیک حکمفرماست:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (8-2)$$

قانون فیک هم برای نفوذ حفره ای و هم نفوذ در بدنه جامد به کار می رود و نیروی راننده در آن همان اختلاف غلظت است که به شکل صحیح تر اختلاف پتانسیل شیمیائی می باشد. ضریب نفوذ تنها برای سیستم

¹- Pore diffusion
²- Solid diffusion
³- Reaction kinetics

هائی که از لحاظ ترمودینامیکی ایده آل اند در طول مسیر نفوذ ثابت فرض می شود که تنها تعداد معدودی از سیستم های ترمودینامیکی را شامل می شود.

در این رابطه غلظت c_i غلظت متوسط سیال در نزدیکی سطح غشاء است. اکنون اقسام مکانیسم های نفوذ درون ذره ای شرح داده می شوند.

۲-۱-۲- نفوذ حفره ای در سیال داخل حفره ها

این نفوذ زمانی اتفاق می افتد که حفرات غشاء به اندازه ای بزرگ باشند که مولکول های جذب شونده بتوانند از جاذبه میدان سطحی غشاء فرار کنند. نیروی راننده برای چنین مکانیسم جذبی می تواند به وسیله گرادیان کسر مولی جذب شونده تخمین زده شود. البته زمانی که غلظت مولار محلول ثابت باشد، می توان نیروی راننده را به وسیله گرادیان غلظت ذرات نفوذ کننده به داخل حفره ها تعیین کرد.

وقتی سیال در شبکه ای از حفرات غشاء داخل شده و جزء جذب شونده برای دستیابی به مکان های جذب انتقال می یابد، شار نفوذ به وسیله ضریب نفوذ حفره ای D_{pi} تعیین می شود:

$$J_i = -\varepsilon_p D_{pi} \frac{\partial c_{pi}}{\partial r} \quad (9-2)$$

مقدار واقعی D_{pi} از مقدار آن برای نفوذ در یک حفره استوانه ای مستقیم کوچکتر است که این به دلیل متفاوت بودن قطر حفرات با هم و جهت گیری های اتفاقی ذرات به داخل حفره هاست که مسیر طولانی تر و مشکل تری را برای نفوذ به وجود می آورد. هر دو اثر ذکر شده (قطر و جهت گیری حفره ها) به وسیله ثابتی به نام ضریب تصحیح پیچ و خم^۱ τ_p به صورت $D_{pi} = D_i / \tau_p$ در ضریب نفوذ ساده لحاظ می گردند.

در اصل تعیین τ_p زمانی میسر می شود که بتوان ساختار حفره ها، اندازه حفره ها و توزیع شکل آن ها را پیش بینی یا شناسائی کرد. تقریب های زیادی توسط افراد مختلف برای τ_p بر اساس تخلخل داخلی ارائه شده است [6] که ما به سه تعریف بسنده می کنیم:

معادله مارکی و میرز^۲:

$$\tau_p = \frac{(2 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (10-2)$$

و رابطه واکائو و اسمیت^۳:

$$\tau_p = \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (11-2)$$

¹ - Tortuosity factor

² - Marckie , Meares

³ - Wakao , Smith