



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

مدل سازی و شبیه سازی جداسازی اکسیژن از هوا

توسط تماس دهنده غشایی

پایان نامه کارشناسی ارشد پدیده های انتقال و فرآیندهای جداسازی

حجت بنزاده

استاد راهنما

دکتر سید محمود موسوی



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (پدیده‌های انتقال و فرآیندهای جداسازی)

آقای حجت بنازاده تحت عنوان

مدل سازی و شبیه سازی جداسازی اکسیژن از هوا توسط تماس دهنده غشایی

در تاریخ ۱۳۹۰/۰۶/۲۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر سید محمود موسوی

-۱ استاد راهنمای پایان نامه

دکتر حمید نیازمند

-۲ استاد داور خارجی

دکتر مهدی پورافشاری چنار

-۳ استاد داور داخلی و نماینده تحصیلات تکمیلی

دکتر مهدی پورافشاری چنار

مدیر گروه مهندسی شیمی

اینجانب حجت بنازاده دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: مدل سازی و شبیه سازی جداسازی اکسیژن از هوا توسط تماس دهنده غشایی، تحت راهنمایی آقای دکتر سید محمود موسوی متعدد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ 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 و یا **Ferdowsi University of Mashhad** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- در کلیه مراحل این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده 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 و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محتولات 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 گردد.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

متن این صفحه باید در ابتدای تمام نسخه های تکثیر شده وجود داشته باشد.

تشکر و قدردانی

خدواند متعال را به خاطر تمامی نعمت‌هایی که به ما عطا فرموده شاکرم. نعمات بی‌شماری که توانایی شمارش آن نیست.

همچنین از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر سید محمود موسوی، به خاطر در اختیار گذاشتن تجربیات ارزنده‌شان در طول تحصیل و به ویژه زحمات فراوان و بی‌دریغی که در طی مراحل تهیه و نگارش این تحقیق متتحمل شده‌اند و با راهنمایی‌های راه‌گشايشان در جهت هرچه بهتر شدن پروژه حاضر نقش بسیار مؤثری داشته‌اند، صمیمانه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از سایر اساتید محترم، جناب آقای دکتر حمید نیازمند و به ویژه جناب آقای دکتر مهدی پورافشاری چنان مدیر محترم گروه مهندسی شیمی که در طول تحصیل در مقاطع کارشناسی و کارشناسی ارشد از دانش و تجربیات ارزنده‌شان بهره‌مند بوده‌ام و نیز به خاطر نقد و بررسی دقیق ایشان در مورد پروژه حاضر صمیمانه سپاسگزارم.

در پایان از جناب آقای مهندس احسان سلجوقی به خاطر نظرات سازنده‌شان در نگارش پروژه و همچنین از برادر عزیزم به خاطر کمک‌های همه‌جانبه و نیز از کلیه زحمات خانواده‌ام که بی‌شک بدون پشتیبانی‌های صبورانه‌شان دست‌یابی به این مرحله ممکن نبود، صمیمانه تشکر می‌کنم.

تقدیم به پدر و مادرم

تاکنون سه روش عمدۀ برای جداسازی اکسیژن از هوا مطرح گردیده که از بین آنها، فرایند دما پایین علی‌رغم داشتن هزینه‌های بالا، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با درنظر گرفتن مزایای تماس دهنده‌های غشاوی الیاف توخالی در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی اکسیژن از هوا، این تجهیزات می‌توانند جهت تولید اکسیژن بکار روند. با توجه به نقش اصلی مایع جاذب در تماس دهنده‌های غشاوی، نیاز است مایع جاذب مناسبی جهت جذب اکسیژن در دسترس باشد. از این‌رو در پروژه حاضر به مدل‌سازی و شبیه‌سازی جداسازی اکسیژن از هوا توسط محلول هموگلوبین به عنوان مایع جاذب پرداخته شده است. هموگلوبین، پروتئینی آهن‌دار است که در گلوبول‌های قرمز خون مهره داران وجود داشته و نقش اصلی آن، انتقال اکسیژن از اندام‌های تنفسی (ریه یا آبشش) به سایر قسمت‌های بدن می‌باشد. این پروتئین از انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به اکسیژن برخوردار بوده و با آن به صورت تعادلی واکنش می‌دهد.

دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره‌ای ارائه شده در مدل به همراه شرایط مرزی آن، با شبیه‌سازی به‌وسیله نرم‌افزار COMSOL، به روش المان محدود حل شده‌اند. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با اطلاعات تجربی موجود مقایسه گردیده و انطباق مناسبی مشاهده شده است. همچنین اثر تغییر شرایط مختلف عملیاتی بر راندمان حذف و نرخ انتقال جرم نیز مورد بررسی قرار گرفته است. بر طبق نتایج مدل، افزایش دبی مایع، کاهش دبی هوا، افزایش دمای گاز ورودی و افزایش غلظت اولیه محلول هموگلوبین، راندمان حذف را بهبود می‌بخشد.

کلمات کلیدی: جداسازی، تماس دهنده غشاوی، مدل‌سازی، انتقال جرم، اکسیژن، محلول هموگلوبین

فهرست مطالب

عنوان

چکیده

فهرست مطالب

۱	پیش گفتار
۳	فصل اول: کلیات
۳	۱-۱-۱- اکسیژن: اهمیت و کاربردها
۴	۱-۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی
۵	۱-۱-۳- کاربردها
۸	۲-۱- مروری بر انواع روش‌های جداسازی اکسیژن
۸	۲-۱-۱- جداسازی اکسیژن از آب
۹	۲-۱-۲- جداسازی اکسیژن از هوا
۹	۱- روش دما پایین
۱۲	۲- جذب سطحی
۱۶	۳- جداسازی غشایی
۱۶	۲-۲-۱- مقایسه کلی روشها
۲۰	۳-۱- انواع روش‌های جداسازی گازها به وسیله غشاء
۲۱	۳-۱-۱- جداسازی غشایی گازها
۲۲	- مدل‌های مهم برای غشاهای جداسازی گاز
۲۹	۳-۱-۲- جذب غشایی گازها
۲۹	۱- اصول کلی
۳۱	۲- مزایا و معایب
۳۳	۳- فشار بحرانی و شرایط عملیاتی
۳۶	۴-۱- معرفی مایع جاذب
۳۸	۴-۵- هدف پروژه
۳۹	فصل دوم: مروری بر نشریات
۳۹	۱-۲-۱- مطالعات انجام شده پیرامون عملکرد انتقال جرم جذب کننده غشایی گازها
۴۳	۱-۲-۲- مروری بر انواع مدل‌های ارائه شده در جذب غشایی گازها
۴۳	۱-۲-۲-۱- مدل‌های تجربی بر مبنای ضربی انتقال جرم

۴۷	۲-۲-۲- مدل‌های نیمه تجربی
۴۷	۱- جذب فیزیکی
۵۱	۲- جذب شیمیایی
۶۸	۳-۲-۲- مدل‌های تئوری برای تعیین توزیع غلظت در هر دو فاز
۶۸	۱- جذب فیزیکی
۷۴	۲- جذب شیمیایی
۸۲	۳- مروری بر مطالعات انجام گرفته پیرامون جذب اکسیژن توسط خون
۸۲	۱-۳-۲- اکسیژن‌دار کردن خون با اکسیژناتورها
۸۶	۲-۳-۲- استفاده از هموگلوبین به عنوان انتقال دهنده
۸۹	۴- جمع‌بندی از مرور کارهای انجام شده
۹۰	فصل سوم: معرفی مدل ریاضی
۹۰	۱-۳- اصول کلی معادلات حاکم
۹۴	۲-۳- ساده سازی‌ها و فرضیات
۹۵	۱-۲-۳- معادلات حاکم بر سمت پوسته
۹۷	۲-۲-۳- معادلات حاکم بر غشاء
۹۸	۳-۲-۳- معادلات حاکم بر داخل الیاف
۱۰۱	۳-۳- مکانیزم واکنش
۱۰۳	۴-۳- نحوه محاسبه نتایج
۱۰۶	فصل چهارم: شبیه‌سازی
۱۰۶	۱-۴- مقدمه
۱۰۶	۲-۴- درباره‌ی نرم افزار COMSOL Multiphysics
۱۰۸	۳-۴- تعریف مدل در نرم افزار
۱۰۸	۱-۳-۴- قوانین حاکم بر دامنه‌ها
۱۱۰	۲-۳-۴- رسم هندسه مساله
۱۱۲	۳-۳-۴- معادلات حاکم بر دامنه‌ها
۱۱۵	۴-۳-۴- تعیین شرایط مرزی
۱۱۷	۵-۳-۴- مش‌بندی و انتخاب روش حل
۱۱۹	۶-۳-۴- نحوه استفاده از نتایج
۱۲۰	فصل پنجم: نتایج و بحث
۱۲۰	۱-۵- مقدمه

۱۲۰	۲-۵- توزیع غلظت اجزاء
۱۲۰	۱-۲-۵- توزیع غلظت اکسیژن در گاز، غشاء و مایع
۱۲۵	۲-۲-۵- توزیع غلظت هموگلوبین و اکسی هموگلوبین
۱۲۹	۳- اثر تغییرات پارامترهای مختلف بر نرخ انتقال جرم و راندمان حذف
۱۲۹	۱-۳-۵- اثر تغییرات شدت جریان‌های گاز و مایع
۱۳۱	۲-۳-۵- اثر تغییرات غلظت اولیه هموگلوبین ورودی
۱۳۲	۳-۳-۵- اثر تغییرات میزان اشباع هموگلوبین ورودی
۱۳۳	۴-۳-۵- اثر تغییرات دمای گاز ورودی
۱۳۵	۵-۳-۵- اثر تغییرات دمای مایع ورودی
۱۳۷	۴- بازیمنی جواب‌های بدست آمده
۱۳۷	۱-۴-۵- بررسی پیوستگی فلاکس ها
۱۳۸	۲-۴-۵- آنالیز حساسیت
۱۳۹	۳-۴-۵- بررسی همگرایی مشبندی
۱۳۹	۴-۴-۵- مقایسه با اطلاعات تجربی
۱۴۳	۵-۴-۵- مقایسه مدل با سیستم‌های شیمیایی دیگر
۱۴۴	فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۱۴۴	۱-۶- نتیجه‌گیری
۱۴۵	۲-۶- پیشنهادات

پیش‌گفتار

مصارف صنعتی و پزشکی اکسیژن روز به روز افزایش می‌یابد به طوری که بر طبق آمار موجود، سالیانه حدود ۱۰ درصد بر میزان مصرف اکسیژن افزوده می‌شود. از این‌رو نیاز است روش‌های جدیدتری که هزینه‌های عملیاتی کمتری دارند جهت تولید اکسیژن ارائه گردد.

فرایندهای رایج برای تولید اکسیژن از هوا عمدتاً، جداسازی در دماهای پایین (کرایوجنیک)، جذب سطحی و روش‌های جداسازی غشایی می‌باشند. روش اول با اینکه بیشتر مورد توجه می‌باشد نسبتاً گران قیمت بوده و روش‌های دوم و سوم معمولاً خلوص بالایی از اکسیژن را فراهم نمی‌کنند. با این وجود با توجه به خلوص مورد نیاز و اندازه واحد، از هر کدام از روش‌ها در جای خود استفاده می‌شود.

جذب غشایی گازها^۱ در تماس دهنده‌های غشایی^۲، روش جدیدی برای تماس مایع و گاز در مقایس صنعتی به شمار آمده و از مزایای بیشتری در مقایسه با برج‌های جذب برخوردار می‌باشد. تماس دهنده‌ی غشایی هیچ یک از مشکلات برج‌های جذب از قبیل کف‌زایی^۳، مجراسازی^۴، طغیان کردن^۵، حمل ذرات گاز توسط مایع^۶ و هزینه‌های بالای راه‌اندازی و ... را ندارد. تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی به علت فشردگی و نسبت سطح به حجم بالایی که دارند (گاه در حدود ۳۰ برابر برج‌های پرشده)، می‌توانند صرفه‌جویی قابل توجهی در وزن دستگاهها و همچنین فضای مورد نیاز ایجاد کنند. در حقیقت در جذب غشایی گازها مزایای جذب و فناوری غشایی با یکدیگر ترکیب شده‌اند.

با درنظر گرفتن ویژگی‌های فرایند جذب غشایی گازها در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی اکسیژن از هوا، می‌توان از تماس دهنده‌های غشایی جهت جداسازی اکسیژن بهره گرفت. با توجه به اینکه در جذب غشایی گازها، مایع جاذب نقش اصلی در جداسازی را بر عهده دارد از این‌رو در پروژه حاضر به مدل‌سازی و شبیه‌سازی جداسازی اکسیژن از هوا توسط محلول هموگلوبین به عنوان مایع جاذب پرداخته‌ایم. هموگلوبین، پروتئینی است که برای اکسیژن انتخاب‌پذیری بالایی داشته و با آن به صورت تعادلی واکنش می‌دهد.

در فصل اول از پروژه حاضر، ابتدا کلیاتی در مورد خواص، کاربردها و میزان مصرف اکسیژن، انواع روش‌های جداسازی اکسیژن و مزایا و معایب هر کدام گفته می‌شود. سپس فرایند جذب غشایی گازها به

¹ - Membrane gas absorption

² - Membrane contactor

³ - Foaming

⁴ - Channeling

⁵ - Flooding

⁶ - Air entrainment

اختصار معرفی شده و ویژگی‌های آن بیان می‌گردد. در انتها توضیحاتی در خصوص هموگلوبین به عنوان مایع جاذب اکسیژن و توجیه استفاده از آن ارائه می‌شود.

در فصل دوم سعی شده تا کلیه مدل‌هایی که تاکنون برای بررسی عملکرد انتقال جرم در تماس دهنده‌های غشایی ارائه شده است، مرور گردیده و نتایج آنها به همراه اشکال مربوطه، ارائه شود. همچنین سعی شده که مدل‌های قدیمی و همچنین جدیدتر نیز مورد بررسی قرار گیرند. در نهایت ویژگی‌های هر کدام از مدل‌ها با یکدیگر مقایسه شده و با جمع‌بندی آنها، مدلی که بتواند تعیین کننده توزیع غلظت‌ها در هر دو فاز مایع و گاز باشد انتخاب گردیده است.

در فصل سوم، مدل‌سازی فرایند انجام گرفته و معادلات حاکم بر هر سه قسمت فاز گاز، درون غشا و فاز مایع، به همراه شرایط مرزی مناسب آنها، ارائه شده است. در انتهای فصل سوم مکانیسم واکنش تعادلی اکسیژن با هموگلوبین و معادله سرعت آن مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

در فصل چهارم ابتدا نرم افزار COMSOL و ویژگی‌های آن به اختصار معرفی شده و سپس مراحل انجام شبیه‌سازی و پیاده‌سازی معادلات حاکم بر مدل به همراه شرایط مرزی آنها در نرم‌افزار، گام به گام توضیح داده خواهد شد.

در فصل پنجم نتایج حاصل از شبیه‌سازی و اثر تغییر متغیرهای مختلف بر راندمان حذف و نرخ انتقال جرم بررسی می‌گردد. همچنین در انتهای این فصل نتایج حاصل از مدل با اطلاعات تجربی حاصل از آزمایشات مربوط به عملکرد هموگلوبین به عنوان جایگزین خون، مقایسه می‌گردد.

در فصل ششم نیز جمع‌بندی از نتایج انجام شده و پیشنهاداتی برای مطالعات آینده ارائه می‌گردد.

فصل اول

کلیات

۱-۱-۱-اکسیژن: اهمیت و کاربردها

۱-۱-۱- تاریخچه

اکسیژن مولکولی (O_2) عنصری گازی است که ۲۰/۹۴۶ درصد از اتمسفر زمین را تشکیل می‌دهد. اکسیژن برای تنفس و زندگی جانداران ضروری است و به عنوان محصول زائد توسط بسیاری از اشکال گیاهی تشکیل می‌شود. اکسیژن در احتراق سوختها که منبع تامین گرما، نور و قدرت است نقش بسزایی داشته و با مواد بسیاری ترکیب می‌شود. سرعت واکنشها و همچنین اثربخشی آنها با افزایش غلظت اکسیژن موجود در هوای افزایش می‌یابد.

کشف اکسیژن به توسعه در ک روشی از ماهیت هوای افزایش آگاهی در خصوص نقش اکسیژن در احتراق و همچنین در فرایندهای زیستی انجامید. اکسیژن در سال ۱۷۷۱ از سوی داروساز سوئدی، شیله^۱، کشف شد، ولی این کشف خیلی سریع شناخته نشد و با اكتشاف مستقل پریستلی^۲ به طور گسترده تری شناخته شد. لاوازیه^۳ در ۱۷۷۵ میلادی با بررسی کار بقیه دانشمندان متوجه شد که هوای عمدتاً از دو گاز تشکیل شده است که یکی گاز حیاتی^۴ و دیگری ازت نام گرفت و بعدها گاز حیاتی اکسیژن نامیده شد. واژه اکسیژن از دو واژه یونانی OX به معنای اسید (تلقی غلطی که لاوازیه برای اسید داشت، وجود اکسیژن

¹ - Scheele

² - Priestley

³ - Lavoisier

⁴ - vital

در آن بود) و gen به معنای تولید، ساخته شده است. حتی تا حدود ۱۰۰ سال پس از کشف اکسیژن، این گاز با روش‌های شیمیایی و یا با الکترولیز آب تهیه می‌شد [۱].

۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی

اکسیژن گازی بی رنگ، بی بو و بی مزه است. وقتی که تا دمای ۹۰/۱۸۸ درجه کلوین سرد می‌شود به مایعی با رنگ آبی کم رنگ و کمی چگالتراز آب تبدیل می‌شود. با سرد کردن بیشتر، به جامدی آبی رنگ تبدیل می‌شود. احتمالاً رنگ آبی به خاطر تعادلی است که با اندک مولکول‌های اکسیژن برقرار می‌شود. مایع زمانیکه از طریق بستر سیلیکا ژل فعال شده عبور کند بی رنگ می‌شود و این احتمالاً به دلیل حذف مولکول‌های اکسیژن در تعادل است. البته رنگ پس از چند ساعت ماندن دوباره بر می‌گردد. اکسیژن در آب نسبتاً محلول است (جدول ۱-۱). برخی از خواص فیزیکی اکسیژن در جدول ۱-۱ آمده است.

اکسیژن با تمام عناصر دیگر به جز گازهای نجیب سبک مثل هلیم، نئون و آرگون واکنش می‌دهد. ترکیب اکسیژن با مواد دیگر در صورتیکه با نور و گرما همراه باشد سوختن یا احتراق نامیده می‌شود. انرژی مورد نیاز بدن جانداران از واکنش اکسیژن و ترکیبات آلی حاوی کربن، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن تامین می‌شود. البته آنزیم‌ها این واکنش‌ها را کاتالیز کرده و موجب می‌شوند سوختن در دماهای پایینی در حدود ۳۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس انجام گیرد [۱].

اکسیژن معمولاً با ظرفیت ۲- با سایر مواد ترکیب می‌شود. اکثر ترکیباتی که با اکسیژن ترکیب می‌شوند الکترونگاتیو هستند. بحث بیشتر در مورد نحوه ترکیب شدن و پیدایش انواع اکسیدها در مراجع آمده است [۳].

جدول ۱-۱: اتحلال پذیری اکسیژن در آب [۱]

استاندارد L/L	انحلال پذیری اکسیژن در شرایط	دما (°C)
۰/۰۴۸۹		۰
۰/۰۴۲۹		۵
۰/۰۳۸۰		۱۰
۰/۰۳۴۲		۱۵
۰/۰۳۱۰		۲۰
۰/۰۲۸۳		۲۵
۰/۰۲۶۱		۳۰
۰/۰۲۳۱		۴۰
۰/۰۲۰۹		۵۰
۰/۰۱۹۵		۶۰
۰/۰۱۸۳		۷۰
۰/۰۱۷۶		۸۰
۰/۰۱۷۲		۹۰
۰/۰۱۷۰		۱۰۰

جدول ۲-۱: خواص فیزیکی اکسیژن [۱]

ویژگی	مقدار
triple point	
temperature, K	54.359 ± 0.002
pressure, Pa	146.4
density, g/L	
gas	0.0108
liquid	1306.5
solid	1300
boiling point, at 101.3 kPa, K	90.188
density, g/L	
gas	4.470
liquid	1141.1
melting point, K	54.22
critical point	
temperature, K	154.581
pressure, MPa	5.043
density, g/L	436.1
gas, at 101.3 kPa	
density, g/L	
at 0°C	1.42908
at 21°C	1.327
heat capacity, J/(mol·K)	
C_p , at 25°C	29.40
C_p , at 26°C	1.396
dielectric constant at 20°C	1.0004947
n_D°	1.0002639
viscosity at 25°C, $\mu\text{Pa}\cdot\text{s} (= cP \times 10^{-3})$	20.639
thermal conductivity, at 0°C, mW/(m·K)	2.448
sound velocity, at 0°C, m/s	317.3
liquid	
heat capacity, sat liq, J/(mol·K)	54.317
heat of vaporization, J/mol	6820
viscosity, $\mu\text{Pa}\cdot\text{s} (= cP \times 10^{-3})$	189.4
thermal conductivity, mW/(m·K)	149.87
sound velocity, at 87 K, m/s	904.6
surface tension, at 87 K, N/m	13.85×10^{-7}
volume ratio, gas at 21°C to liquid at bp	859.9
solid	
heat of sublimation, J/mol	8204.1
heat capacity, J/(mol·K)	46.40
heat of fusion, J/(mol)	444.5

۱-۳- کاربردها

معمولًا در اکثر مصارف اکسیژن، نمی‌توان جایگزینی برای آن پیدا کرد. به طور معمول بازیابی تجاری اکسیژن فقط با استفاده از هوا میسر می‌باشد. پس از جنگ جهانی دوم به دلیل سهولت دسترسی و مفید بودن، اکسیژن در صنایع فولادسازی، تولید مواد شیمیایی، پتروشیمی، کوره‌های دمای بالا، تصفیه آب و نابودی زباله‌های خطرناک، تولید اکسیژن افزایش چشمگیری پیدا کرد. بیشترین استفاده از اکسیژن در ایالات متحده آمریکا به صنایع فولاد، شیمیایی، جوش و برش، زغال سنگ، پالایشگاهی و در نهایت درمانی مربوط می‌گردد. جدول ۳-۱ میزان عرضه و تقاضای اکسیژن در سالهای مختلف را در کشور ایران نشان می‌دهد.

جدول ۱-۳ میزان عرضه و تقاضای اکسیژن در سالهای مختلف بر حسب متر مکعب [۴]

سال	۱۳۸۴	۱۳۸۵	۱۳۸۶
تولید	۴۴۸۵۸۷۸۲	۵۱۱۰۲۷۸۱	۵۴۰۰۰۰۰
واردات	۴۹۰۰۰	۳۲۲۰۰	۲۱۰۰۰
صادرات	۱۱۲۰۰۰	۳۵۰۰۰	۳۵۰۰۰
مصرف ظاهری	۴۴۷۹۵۷۸۲	۵۱۰۹۹۹۸۱	۵۳۹۸۶۰۰۰

مزایای عملی و اقتصادی استفاده از اکسیژن و هوای غنی شده با اکسیژن به جای هوای تنها در اکثر صنایع را عموماً می‌توان در یک یا چند دسته از طبقه بندی زیر قرار داد.

۱- احتراق بیشتر یا واکنش در دمای بالاتر و در نتیجه، سرعت بیشتر واکنشها. به عنوان مثال بیشترین دمای شعله در احتراق با اکسیژن ۳۰۳۳ کلوین است و این در حالی است که دمای شعله با هوا حدود ۵۵۵ کلوین کمتر است. حتی در برخی از فرایندها نتیجه مطلوب و مورد نظر در دماهای احتراق پایین (احتراق با هوا) بدست نمی‌آید (شکل ۱-۱).

۲- اتلاف کمتر انرژی در گاز یا گازهای دودکش. معمولاً برای بازیافت انرژی از گازهای دودکش از مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود اما حتی میزان گرمای باقیمانده در جریان گاز نیز اتلاف انرژی را به همراه دارد. زمانی که نیتروژن حذف شود جریان گاز دودکش تولیدی ۷۵ درصد کاهش می‌یابد.

۳- کاهش حجم عملیات مورد نیاز روی گاز دودکش یا گاز خروجی. در موقعی که گازها بایستی برای حذف آلاینده‌ها تصفیه شوند کم بودن حجم گاز (اگر بدون نیتروژن باشد) موجب کاهش اندازه دستگاههای مورد استفاده از قبیل اسکروبر^۱ و ته نشین کننده‌های الکترواستاتیکی^۲ شده و همچنین میزان حذف آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد.

۴- کاهش تولید اکسیدهای نیتروژن. کاهش نیتروژن از فرایند احتراق و یا هوای فرایندی اغلب موجب کاهش چشمگیر تولید اکسیدهای نیتروژن از قبیل NO₂ و N₂O می‌شود.

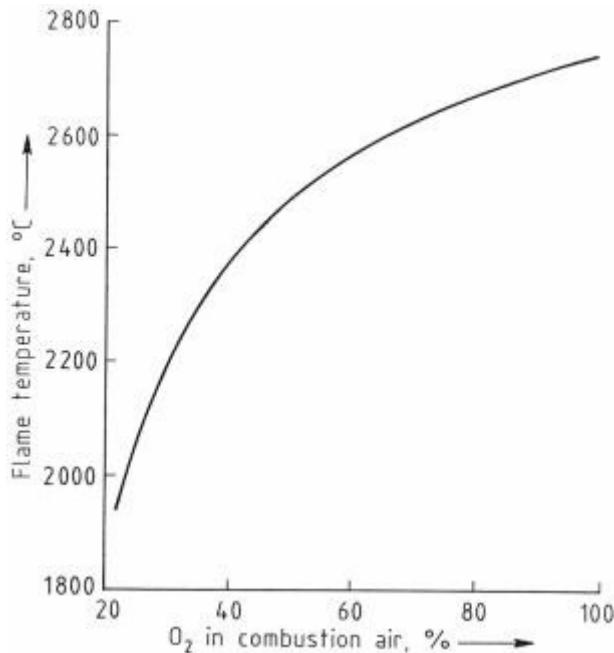
۵- راحت تر بودن جداسازی محصول مورد نظر در انتهای فرایند. کاهش و یا حذف نیتروژن از خوراک ورودی به معنای غلظت بیشتر محصول در جریان‌های واحد بوده و در نتیجه جداسازی محصول راحت تر خواهد بود.

۶- صرفه جویی اقتصادی از فشرده سازی هوا. در فرایندهایی که اکسیژن یا هوا در فشارهای بالا (حدود ۱۴۰ اتمسفر) مورد نیاز می‌باشد، اقتصادی تر است که ابتدا جداسازی را بر روی هوا انجام داده و فقط اکسیژن را در فشار بالا به سیستم وارد کنیم چرا که عملاً فقط اکسیژن برای واکنش مورد نیاز است. با این روش می‌توان در هزینه مورد نیاز برای فشرده سازی نیتروژن صرفه جویی نمود.

۷- وجود نیتروژن در محصول، نامطلوب بوده و هنوز به صورت اقتصادی قابل حذف نیست [۱].

¹ - Scrubber

² - Electrostatic Precipitator



شکل ۱-۱: اثر افزایش غلظت اکسیژن بر دمای شعله در احتراق متان [۲]

عمده ترین کاربردهای صنعتی اکسیژن عبارتند از:

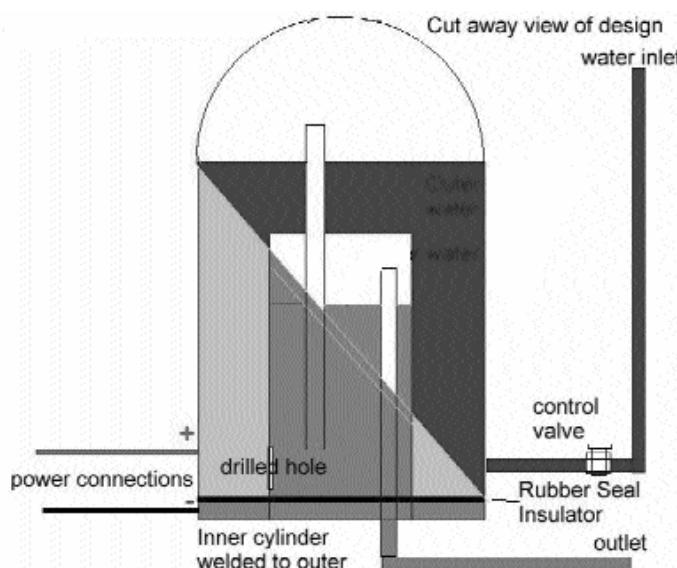
- ۱- صنایع فولاد- جوش و برش
- ۲- صنایع متالورژی غیر فولادی
- ۳- کوره ها
- ۴- فرایندهای شیمیایی
- ۵- کاربردهای پزشکی
- ۶- تصفیه پسابها
- ۷- صنایع الکترونیک

۲-۱-۱- مروری بر انواع روش‌های جداسازی اکسیژن

۱-۱-۱- جداسازی اکسیژن از آب

عمده منابع اکسیژن در دسترس آب و هوا هستند لذا رایج ترین روش‌های تولید اکسیژن، شامل جداسازی آن از آب و هوا می‌باشد.

جداسازی اکسیژن از آب از طریق الکترولیز آب انجام می‌شود که این روش با توجه به نسبت اتمی هیدروژن به اکسیژن در آب، غالباً به منظور تولید هیدروژن یا اصلاح خواص مواد و مصارف سوخت استفاده می‌شود. یکی از معمول ترین روش‌های موجود در ایران برای تولید هیدروژن جهت هیدراته (هیدروژن‌دار) کردن روغن نباتی می‌باشد که در آن به روش الکترولیز، هیدروژن آب را استخراج کرده و اکسیژن باقی‌مانده را به عنوان محصول جانبی به فروش می‌رسانند. اکسیژن تولیدی داخل کپسول‌های ذخیره شده و جهت استفاده مصرف کنندگان حمل می‌گردد. این روش، به روش کپسولی معروف شده است. اکسیژن در کپسول‌ها و تحت فشار بالا به صورت مایع قرار دارد. در شکل ۲-۱، یک نمونه از دستگاه الکترولیز آب آورده شده است. مزیت این سیستم از منظر تولید این است که تولید اکسیژن به این روش نیاز به تمهیدات خاصی ندارد. هزینه اولیه تولید با این روش در مقایسه با سایر روش‌هایی که به منظور تولید میزان بالای اکسیژن مطرح هستند کمتر است. در ضمن از تکنولوژی ساده‌ای برخوردار است. اکسیژن تولیدی تحت فشار حدود ۱۵۰ بار در کپسول ذخیره شده و برای مصرف کننده ارسال می‌شود. خلوص اکسیژن در این روش بالای ۹۹٪ است. برای استفاده از این اکسیژن از رگولاتورهای مناسب جهت افت فشار گاز تا مقدار مورد نظر استفاده می‌شود. استفاده از اکسیژن خشک جهت تنفس در کاربردهای پزشکی مناسب نیست و باید اکسیژن را مرطوب کرد. جهت مرطوب کردن اکسیژن از مرطوب کننده‌هایی که برای این کاربرد طراحی شده‌اند استفاده می‌شود [۴ و ۵].



شکل ۲-۱: شماتیکی الکترولیز آب [۵]

۱-۲-۲- جداسازی اکسیژن از هوا

هوا از دو بخش عمده اکسیژن و نیتروژن تشکیل شده است البته سایر گازها نیز به مقدار نسبتاً کمی در هوا وجود دارند. جدول ۱-۴ نوع و میزان گازهای موجود در هوا را نشان می‌دهد. روش‌های جداسازی اکسیژن از هوا به سه روش کلی تقسیم می‌شود. روش اول نسبتاً گران قیمت بوده و روش‌های دوم و سوم به این علت که بر اساس اختلاف در خواص فیزیکی مولکول اکسیژن با سایر گازها عمل جداسازی را انجام می‌دهند معمولاً خلوص بالایی از اکسیژن را فراهم نمی‌کنند[۶].

جدول ۱-۴: ترکیب گازهای موجود در هوا [۱]

گاز*	درصد حجمی	نقطه جوش (K)
نیتروژن	$78/0.84 \pm 0.004$	۷۷/۳۶
اکسیژن	$20/946 \pm 0.002$	۹۰/۱۸
آرگون	$0/934 \pm 0.001$	۸۷/۲۸
کربن دی اکسید	$0/033 \pm 0.003$	۲۱۷
نئون	$(1/821 \pm 0.004) \times 10^{-3}$	۲۷/۰۹
هليم	$(5/239 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	۴/۱۲۵
کريپتون	$(1/14 \pm 0.01) \times 10^{-4}$	۱۱۹/۸۱
زنون	$(8/7 \pm 0.1) \times 10^{-6}$	۱۶۵/۰۴
هيدروژن	5×10^{-10}	۲۰/۲۷
بخار آب	$2/8-0/1$	۱۰۰
متان	$1/5 \times 10^{-4}$	
کربن مونوكسید	$(100-6) \times 10^{-6}$	
سولفور دی اکسید	1×10^{-10} تا 1×10^{-9}	
اکسیدهای نیتروژن	5×10^{-5}	

* ترکیب گازهای موجود در هوا تا ارتفاع ۲۰ کیلومتری از زمین ثابت است.

۱- روش دما پایین^۱

در اوخر دهه ۱۸۰۰ میلادی، تلاشهای زیادی برای جداسازی اکسیژن از هوا آن هم در مقیاس صنعتی انجام شد. تمامی این روشها بر پایه چرخه‌های گرمایی استوار بودند. موفق ترین فرایند تا آن زمان، حرارت دادن تحت فشار باریم اکسید در هوا و رساندن آن تا دمای $590^{\circ}C$ بود که به تشکیل باریم پراکسید می‌انجامد. سپس به پراکسید تا دمای ۸۷۰ درجه سلسیوس حرارت داده می‌شد تا نیمی از اکسیژن خود را رها کرده و در نتیجه اکسیژن با خلوص ۹۵ درصد جمع آوری گردد. متعاقباً این روش با حرارت دادن باریم

^۱ - Cryogenic

اکسید تا 600°C درجه سلسیوس بهبود داده شد. این درحالی بود که اکسیژن از هوا در فشار 170 kPa جذب شده و سپس تحت شرایط خلا از باریم دفع می‌گردید.^[۲]

در این زمان آزمایشات موفقیت آمیزی برای مایع سازی هوا در حال انجام بود که در نهایت منجر به جداسازی اکسیژن از طریق تقطیر گردید. از آنجاییکه درصد اکسیژن موجود در فاز گازی که در تعادل با هوای مایع (حاوی 21% اکسیژن) است تنها 6% می‌باشد، جداسازی اکسیژن با تقطیر آسان می‌باشد. در سال ۱۹۰۱ میلادی کارل ون لیند^۱ (آلمان) اولین روش عملیاتی برای کنترل تقطیر هوای مایع را ارائه کرد. برج های اولیه خیلی کارا نبودند اما تا سال ۱۹۱۰ لیند یک برج دوتایی را پیشنهاد کرد که در آن یکی بالای دیگری بود و یک کندانسور-تبخیر کننده در بین آنها قرار داشت [۱ و ۲].

پس از گذشت سالها واحدهای تولید اکسیژن، توسعه یافته و به کارایی بهتری رسیدند. امروزه بزرگترین واحد قادر به تولید اکسیژن به میزان 2250 ton/day می‌باشد.

فرایند جداسازی هوا از روش کرایوجنیک عمدتاً شامل سه مرحله است:

- ۱- تصفیه هوای ورودی برای حذف ذرات جامد، دی اکسید کربن و آب
- ۲- سردسازی^۲
- ۳- جداسازی با تقطیر

شکل ۱-۳ نمایی شماتیک از این فرایند و شکل ۴-۱ نمایی از یک واحد نصب شده توسط شرکت لیند را نشان می‌دهد. هوای فیلتر شده تا فشار $600-700\text{ kPa}$ پاسکال فشرده شده، سپس خنک شده و در تماس مستقیم با آب موجود در برج شستشو قرار می‌گیرد (a) در ادامه هوای مذکور به یک مبدل انتقال حرارت صفحه-پره^۳ (شکل ۱-۵) فرستاده می‌شود (b) که در آن بیشتر سرد گردیده و محصول اکسیژن و جریان پسماند نیتروژن حاصل می‌گردد. کربن دی اکسید و آب با میان و تولید جامد در این مبدل از جریان هوا جدا می‌شوند. هر چند دقیقه یکبار مسیر هوای ورودی و نیتروژن پسماند تعویض می‌گردد. با این عمل ناخالصی های مانده در مبدل به بیرون منتقل می‌شود. با این روش فرایند قادر است به صورت پیوسته و بر مبنای سیکل های مشخص کار کند. واحدهای جدید به جای استفاده از مبدل دارای جریان تعویض شونده از واحدهای جذب سطحی غربال مولکولی^۴ استفاده می‌کنند. پس از جداسازی کربن دی اکسید و آب با غربال مولکولی، هوای ورودی با گاز پسماند سرد می‌شود.

سردسازی در این فرایند معمولاً از تبدیل انرژی به کار و از طریق انبساط یک گاز فشرده در یک توربین بدست می‌آید. قبل از انبساط به 120 kPa در توربین (c) مقداری از هوای سرد دوباره به انتهای سرد مبدل برگشته و سپس به نقطه مناسبی از برج دوتایی رکتیفایر^۵ که فشار کمی دارد وارد می‌شود (d). باقیمانده

¹ - Carl von Linde

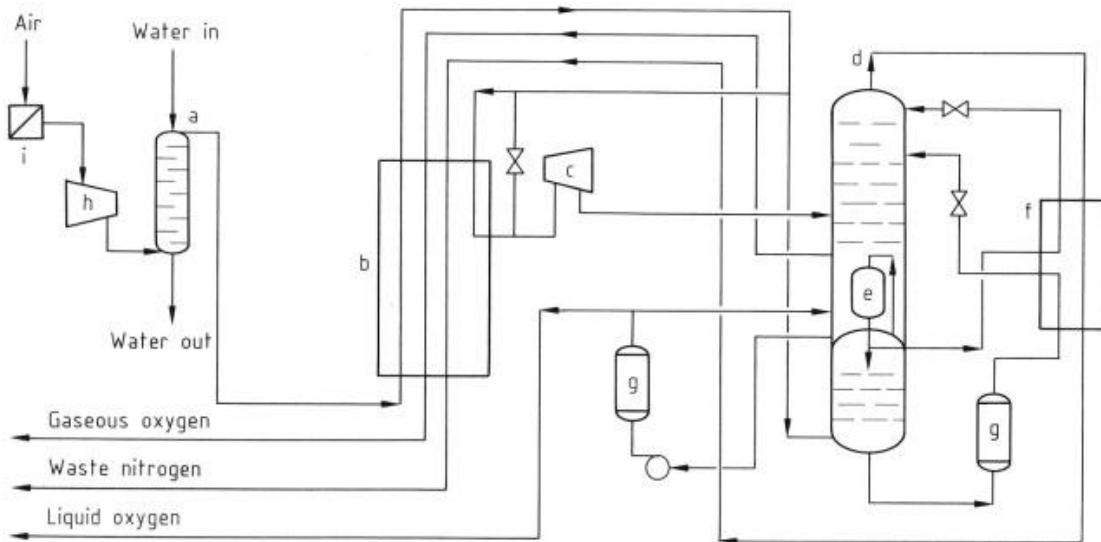
² - Refrigeration

³ - Plate-fin

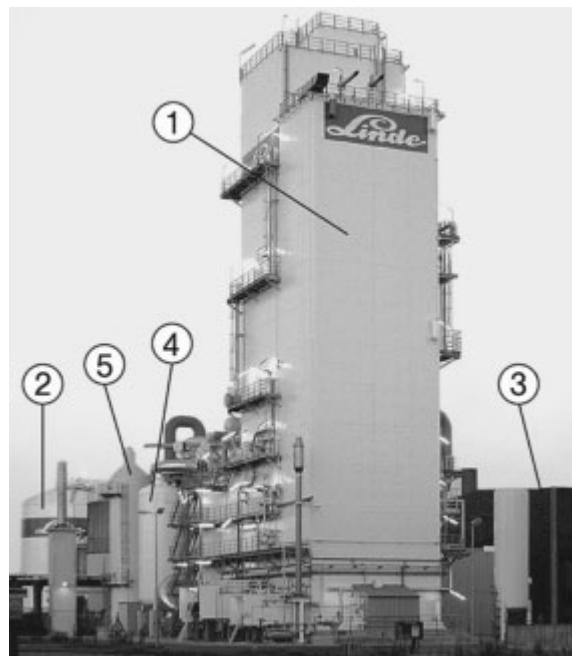
⁴ - Molecular sieve adsorption

⁵ - Rectifier

هوا به برج پایینی و فشار بالا (۵۰۰-۶۰۰ کیلو پاسکال) منتقل شده و به گاز نیتروژن در بالای برج و جریان مایع غنی از اکسیژن (۳۸٪ اکسیژن) در پایین برج تبدیل می‌شود.



شکل ۱-۳: نمای شماتیک واحد کرایوژنیک [۲]



شکل ۱-۴: نمایی از یک واحد کرایوژنیک، استرالیا [۷]

۱-محفظه سرمایش ۲-タンک ۳-اتاق ماشین آلات ۴-سردکننده تماسی ۵-سردکننده تبخیری

نیتروژن گازی با اکسیژن مایعی که تبخیر گردیده در کندانسور- ریبویلر می‌یابد (e). قسمتی از این نیتروژن مایع به عنوان جریان برگشتی به برج پایینی بازگشته و قسمتی از آن نیز انبساط یافته و به قسمت