

مدلسازی ریاضی در تراوش تبخیری

نیلوفر منشی زاده^۱، محمد سمیع پورگیری^۲، نصرالله مجیدیان^۳

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی گرایش پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران

^۲ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران

^۳ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران

نام نویسنده مسئول:

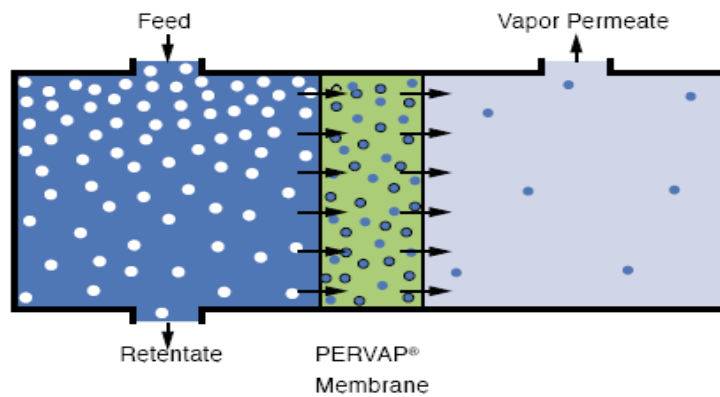
نیلوفر منشی زاده

چکیده

در این پروژه رفتار سیستم اتانول/آب در فرآیند تراوش تبخیری مورد مطالعه قرار گرفته است. پس از بررسی جامع مبانی فرآیند تراوش تبخیری، اصول مدلسازی، مطالعه و مرور کارهای مرتبط گذشته، کلیت کار و حدود مطالعات این پروژه تعیین گردید و ایده‌های ارائه شده در مقالات مورد بررسی و استفاده قرار گرفته است. مدلسازی برای مخلوط اتانول/آب با غشای پلیمری پلی‌اترایمید انجام شده است. در نهایت بمنظور بررسی اعتبار مدل، نتایج با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. مدلسازی بر اساس تئوری انحلال-نفوذ با استفاده از برنامه متلب و ضرائب نفوذ اجزا در میان غشا از طریق تئوری حجم آزاد محاسبه گردید. **واژگان کلیدی:** تراوش تبخیری، اتانول، مدلسازی.

مقدمه

فناوری جداسازی غشایی در سالهای اخیر رشد چشمگیری داشته و با بهره‌گیری از ویژگی‌ها و توانایی‌های خود توانسته است برای بسیاری از فرآیندهای کلاسیک جداسازی رقیب قدرتمندی به شمار آید. در طی چند دهه گذشته، فرآیندهای غشایی به علت اثربخشی، راندمان، انرژی و جنبه‌های صرفه‌جویی هزینه در مقیاس بزرگ جایگزین بسیاری از فرآیندهای رایج قرار گرفته است. فناوری غشایی در حال حاضر به عنوان یک مرز جدیدی از مهندسی شیمی در نظر گرفته شده است و به طور گسترده برای تخلیص، تغلیظ و جداسازی مخلوط مایعات استفاده می‌شود. فرآیند تراوش تبخیری^۱ یکی از فرآیندهای مهم در فناوری جداسازی به کمک غشا می‌باشد که در طول ۱۵ سال گذشته توسعه قابل قبولی در صنایع شیمیایی به عنوان یک ابزار مؤثر به منظور جداسازی و بازیافت مخلوط مایعات داشته است. به دلیل برخورداری از پارامترهای اقتصادی مناسب و سادگی عملیات، فرآیند تراوش تبخیری می‌تواند با فرآیندهای تقطیر، یکسوسازی و با سایر فرآیندهای خالص‌سازی متداول ترکیب شود و یا حتی جایگزین آنها گردد. فرآیند تراوش تبخیری شامل تبخیر جزئی یک مخلوط مایع از میان یک غشا متراکم می‌باشد که قسمت پایین دست جریان آن معمولاً تحت خلا نگه داشته می‌شود. غشا را می‌توان به صورت یک مانع نیمه تراوا تحت نیرو محرکه خاص تعریف کرد که اجازه عبور ترجیحی یک یا چند جز از یک مخلوط گاز یا مایع یا محلول را می‌دهد (۱). جریانی که از میان غشا عبور می‌کند جریان تراوش یافته^۲ و جریانی که توسط غشا پذیرفته نمی‌شود جریان دفع شده^۳ نامیده می‌شود. نیرو محرکه لازم برای تراوش اجزا به وسیله کاهش اکتیویته آنها (کاهش فشار جزئی اجزا) در بخش پایین دست غشا می‌شود، معمولاً این کاهش با اعمال خلا در بخش پایین دست صورت می‌گیرد. در بعضی از موارد از حامل‌های خنثی مثل هوا یا بخار آب نیز استفاده می‌شود. بنابراین هر چه قدر اکتیویته اجزا تراوش کننده را در بخش پایین دست غشا بیشتر کاهش دهیم کارایی سیستم بالا خواهد رفت (شکل ۱).



شکل ۱: نمای شماتیک فرآیند تراوش تبخیری

بر اساس نیرو محرکه و بعد فیزیکی اجزای جدا شده، فرآیندهای غشایی را می‌توان در جدول ۱ چنین طبقه‌بندی کرد: اسمز معکوس (RO)، اولترا فیلتراسیون (UF)، میکروفیلتراسیون (MF)، نانو فیلتراسیون (NF)، الکترو-دیالیز (ED)، جداسازی گازی (GS)، تراوش تبخیری (PV) و تراوش بخار (VP) (۱).

^۱. Pervaporation

^۲. Permeate

^۳. Retentate

جدول ۲: فرآیندهای جداسازی غشایی (۱)

کاربرد	سایز جداسازده	نیرو محرکه	فرآیند
سترون کردن مایعات	0.1-10 nm	(ΔP) (10-500 Kpa)	میکرو فیلتراسیون (MF)
جداسازی نمک‌ها و میکرو حل‌شونده‌ها	5-10 nm	(ΔP) (0.1-1 Mpa)	نانو فیلتراسیون (NF)
جداسازی ماکرو مولکول‌ها	1-5 nm	(ΔP) (0.1-1 Mpa)	اولترا فیلتراسیون (UF)
جداسازی نمک‌ها از آب دریا	<5 nm	(ΔP) (2-10 Mpa)	اسمز معکوس (RO)
نمک زدایی محلول‌های یونی	<5 nm	(ΔC)	دیالیز
جداسازی گازهای آلی/غیر آلی	<1 nm	اختلاف فشار جزئی	جداسازی گازی (GS)
جداسازی مخلوط‌های آزنوتروپیک	<1 nm	اختلاف فشار جزئی	تراوش تبخیری (PV)
جداسازی مخلوط‌های آزنوتروپیک	<1 nm	اختلاف فشار جزئی	تراوش بخار (VP)

جداسازی آب از مخلوط آبی/آلی

عبارتست از خارج کردن آب از حلال‌های آلی. در حال حاضر دفع آب از مخلوط‌های آلی، بزرگترین کاربرد واحدهای صنعتی جداسازی غشایی مایع-بخار به حساب می‌آید. آب‌زدایی از اتانول و ایزوپروپانول دو کاربرد رایج فرآیند تراوش تبخیری می‌باشند. هم اکنون در حدود ۱۰۰ واحد عملیاتی تراوش تبخیری در سرتاسر جهان در حال کار هستند که اغلب آنها برای آب‌زدایی از حلال‌های آلی، مانند متانول و ایزوپروپانول می‌باشد. به عنوان مثال با مقایسه هزینه مورد نیاز تراوش تبخیری با غشای سرامیکی با تقطیر آزنوتروپی به منظور آب‌زدایی از محلول ایزوپروپانول نتیجه می‌شود که تراوش تبخیری حدود ۴۹٪ کاهش هزینه در پی خواهد داشت (۲). یکی از مکانیسم‌های پرکاربرد برای توصیف فرآیند تراوش تبخیری در میان مطالعات صورت گرفته مدل انحلال-نفوذ است. این مدل براساس یک مکانیسم سه مرحله‌ای برای توصیف انتقال جرم از میان یک غشا متراکم می‌باشد. مدل انحلال-نفوذ فرض می‌کند که فشار در غشا یکنواخت بوده و گرادیان پتانسیل شیمیایی در طول غشا تنها به صورت گرادیان غلظت بیان می‌شود. بر اساس این مدل ضریب تراوایی P از حاصلضرب نفوذپذیری D و حلالیت S به دست می‌آید (فرمول ۱):

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

نفوذ به طور عمده بستگی دارد به: (۱) سایز و شکل نفوذکننده؛ (۲) جنبش زنجیره‌های پلیمر؛ (۳) حجم خلل و فرج^۴ بین زنجیره‌های پلیمر؛ و (۴) برهم‌کنش‌های بین نفوذکننده‌ها و نفوذکننده و پلیمر (۳).

مدل فیک

قانون فیک معمولاً برای مدل‌سازی فرآیندهای نفوذ از جمله فرآیندهای غشایی استفاده می‌شود. قانون اول فیک به صورت زیر بیان می‌شود (فرمول ۲):

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dz} \quad (2)$$

4. Interstitial Space

در رابطه فوق D_i ضریب نفوذ جز i ، $\frac{dc_i}{dz}$ گرادیان غلظت جز i می‌باشد. اغلب موارد ضریب نفوذ ثابت نیست و به ترکیب درصد خوراک، دما و اثر متقابل اجزا و غشا بستگی دارد.

مدل^۵ UNIQUAC

این مدل توسط Prausnitz, Abrams (۴) برای پیش بینی تعادل فاز سیستم‌های چند جزئی که شامل پلیمر هستند، ایجاد شد. مدل UNIQUAC که در فرآیند تراوش تبخیری استفاده می‌شود، شامل دو بخش ترکیبی^۶ و باقی‌مانده^۷ برای فعالیت است که به صورت زیر می‌باشد (فرمول ۳):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3)$$

برای سیستم‌های دوتایی، روابط زیر برای سهم هریک از ضرائب اکتیویته رابطه (۴) به صورت زیر است (۵):

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (4)$$

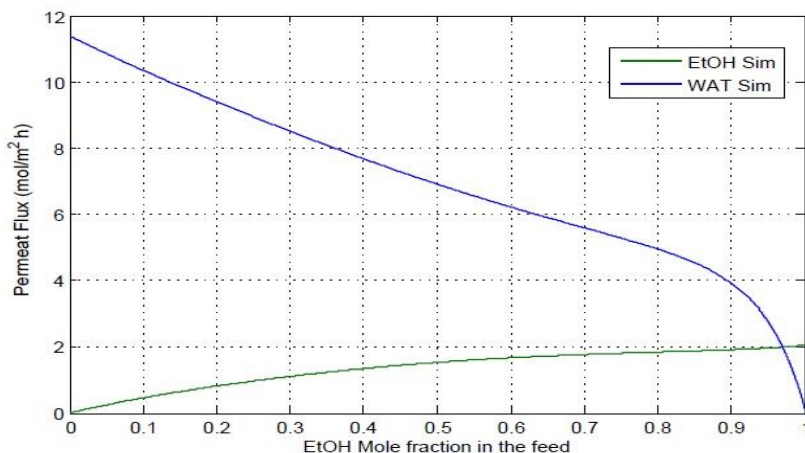
تئوری حجم آزاد

تئوری حجم آزاد توسط Fujita (۶) برای توصیف انتقال جرم در غشاهای پلیمری بر اساس حرکت‌های مولکولی از یک مکان به مکان دیگر ارائه شد. بنابراین مکانیسم انتقال جرم به یک پدیده فیزیکی تبدیل شد. اساس این تئوری، قانون اول فیک است که منحصر به سیستم‌های ایده‌آل می‌شود.

نتیجه‌گیری

نتایج مدل‌سازی

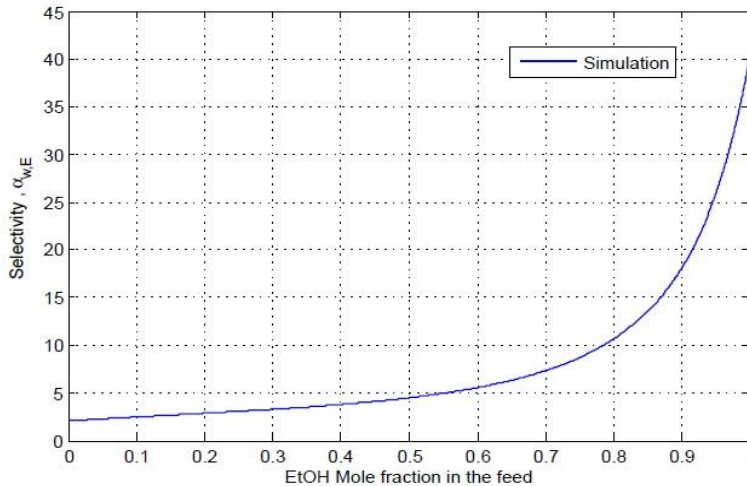
با امان‌بندی سطحی غشا درصد خلوص اتانول در آخرین المان به 97.5 درصد می‌رسد. با تغییر فشار پایین‌دست به عنوان متغیر طراحی تغییرات فلاکس و گزینش پذیری بررسی شده است.



نمودار ۱: تغییرات فلاکس نفوذ اتانول و آب برحسب کسر مولی اتانول در خوراک

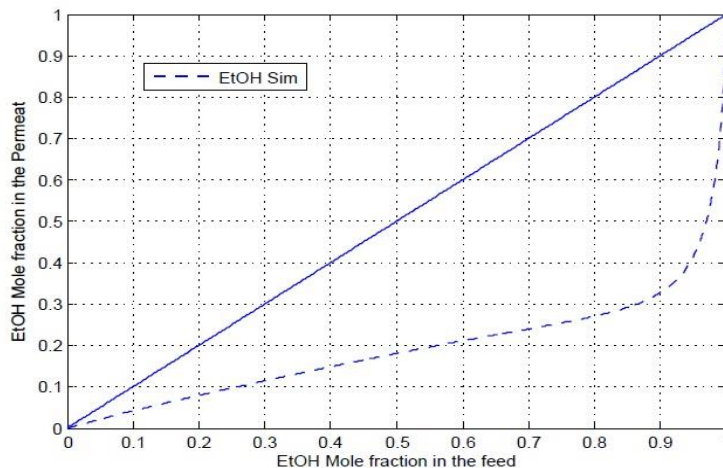
⁵. The Universal Quasi Chemical
⁶. Combinatorial part
⁷. Residual part

همانطور که در نمودار (۱) مشاهده می‌شود فلاکس اتانول با افزایش کسر مولی اتانول خوراک افزایش می‌یابد، درحالی‌که فلاکس آب کاهش می‌یابد. می‌توان دید برای کسر مولی‌های بالاتر از ۰/۹۸۶ فلاکس اتانول بیشتر از آب می‌باشد. بالاتر بودن فلاکس آب نسبت به فلاکس اتانول تراوایی بودن آب یعنی آب دوست بودن غشای پلی‌اترایمید را نشان می‌دهد.



نمودار ۲: تغییرات گزینش‌پذیری برحسب کسر مولی اتانول در خوراک

نمودار (۲) رفتار گزینش‌پذیری را برحسب کسر مولی اتانول خوراک نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در غلظت‌های پایین اتانول خوراک (غلظت‌های بالای آب) گزینش‌پذیری پایین می‌باشد و این به دلیل اینکه جداسازی آب سخت‌تر می‌شود، رخ می‌دهد. در کسر مولی‌های بیشتر ۰/۶ گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد و این نشان دهنده این است که جداسازی آب در میان غشا بهتر انجام می‌گیرد. برای کسر مولی‌های بالای ۹۰٪ در اطراف نقطه آزنوتروپیک جداسازی کاملاً خوب است.



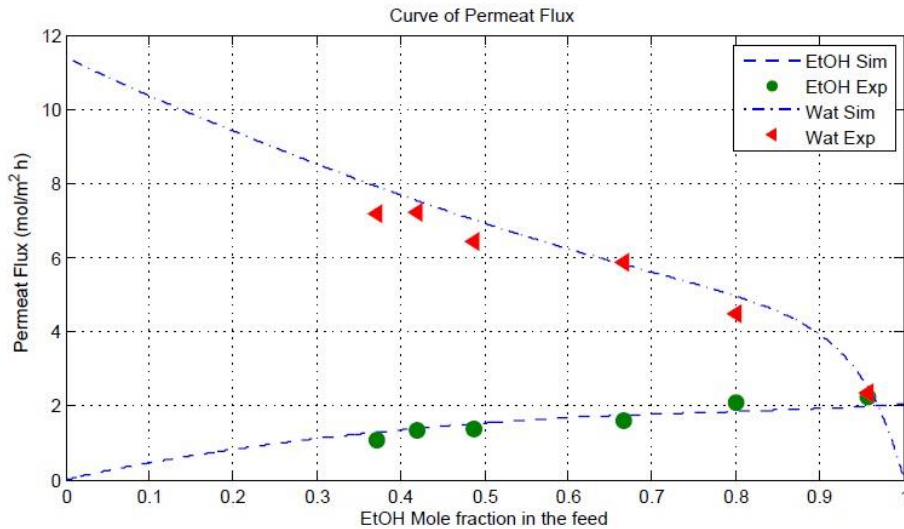
نمودار ۳: تغییرات کسر مولی اتانول تراوش یافته برحسب کسر مولی اتانول خوراک

نمودار (۳) تغییرات کسر مولی اتانول تراوش یافته با کسر مولی اتانول خوراک را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که کسر مولی در جریان تراوش یافته همیشه پایین‌تر از کسر مولی اتانول خوراک است و این نشان‌دهنده این است که آب همیشه جزیی است که بطور مستقل از کسر مولی اتانول خوراک ترجیحاً از غشا عبور می‌کند. همچنین در این شکل می‌بینیم که نقطه آزنوتروپیک حذف شده است.

یکی از مزایای تراوش تبخیری جداسازی مستقیم مخلوط آزنوتروپ بدون دخالت ماده اضافی می‌باشد. خلوص اتانول جریان دفع شده‌ی مخلوط آزنوتروپیک اتانول/آب از طریق فرآیند تراوش تبخیری که حاوی ۸۹٪ اتانول مورد بررسی قرار گرفته است.

اعتبارسنجی مدل

وجود مقداری خطا در نتایج مدل همواره اجتناب ناپذیر است، این خطا ناشی از فرضیات ساده شونده و نیز خطا در اندازه‌گیری داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد. به منظور اعتبار مدل نتایج با داده‌های تجربی مورد مقایسه قرار می‌گیرند (نمودار ۴).



نمودار ۴: مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های تجربی

هدف اصلی در این پروژه بررسی رفتار سیستم اتانول/آب در فرآیند تراوش تبخیری بوده است. در این پروژه، ابتدا با مطالعه و مرور کارهای مرتبط گذشته، کلیت کار و حدود مطالعات در این پروژه تعیین گردیده و ایده‌های ارائه شده در مقالات مورد بررسی و استفاده قرار گرفته است. سپس با بهره‌گیری از یک مدل توصیفی مناسب، (در این پروژه مدل انحلال-نفوذ) مفهوم فرآیند و روابط مربوط به آن استخراج و توسعه داده شد. در نهایت به منظور بررسی اعتبار مدل، نتایج با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است.

پیشنهادات

اگرچه در این پروژه تلاش شده است تا به صورت همه جانبه و جامع رفتار سیستم در تراوش تبخیری و پارامترهای مؤثر فرآیندی مورد بررسی قرار گیرند، با این حال جهت تکمیل پژوهش صورت گرفته و افزودن بر غنای محتوای آن می‌توان موارد زیر را مورد توجه قرار داد:

- ۱- استفاده از روش‌های شبیه‌سازی مولکولی (نظیر روش مونت کارلو) جهت مقایسه نتایج مدل توسعه داده شده با نتایج مولکولی.
- ۲- بررسی مدل توسعه یافته برای شرایط مختلف دمایی به منظور یافتن حدود اعتبار مدل و حدود مجاز تغییر متغیرها.

منابع و مراجع

- 1-W.Baker, R., *Overview of Membrane Science and Technology*, in *membrane technology and applications*, 2004, p. 545.
- 2-Jiraratananon, R., A. Chanachai, and R.Y.M. Huang, *Pervaporation dehydration of ethanol-water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes: II. Analysis of mass transpor.*, *Journal of Membrane Science*, 2002, 199(1-2): pp. 211-222.
- 3-M.Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 1996: Springer.
- 4-Lee, C.H., *Theory of reverse osmosis and some other membrane permeation operations*, *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19(1): pp. 83-95.
- 5- Smith, J.M., H.C. Van Ness, and M.M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, fifth ed. 2005: McGraw-Hill Book Company, p. 817.
- 6- Fujita, H., *Diffusion in polymer-diluent systems*, in *Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung*, 1961, Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-47.