

مدل سازی شار انتقال جرم در فرایند جذب واکنش دار گاز کربن دی اکسید توسط محلول های آمینی

علیرضا همتی، احد قائمی*⁺

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: در این مطالعه، شار انتقال جرم کربن دی اکسید در فرایند جذب واکنش دار توسط سه محلول متیل دی اتانول آمین (MDEA)، مونواتانول آمین (MEA) و پپیرازین (PZ) با استفاده از مدل نظریه فیلمی و حل هم زمان همه معادله های حاکم مدل سازی شده است. تغییرهای غلظت همه اجزا در طول فیلم و شار انتقال جرم با در نظر گرفتن جابه جایی فیلم و بدون جابه جایی آن محاسبه شده و مقادیرهای پیش بینی شده با داده های تجربی فرایند جذب کربن دی اکسید در محلول های مورد نظر مقایسه شده است. در مدل ارایه شده اثر پارامترهای بدون بعد شامل پارامتر تبدیل فیلم و بارگذاری و همچنین، میزان تأثیر واکنش، نفوذ، سرعت فیلم و نفوذ گردابه ها بر شار انتقال جرم نیز بررسی شد. میزان انحراف از داده های تجربی برای شار انتقال جرم با محاسبه متوسط خطای نسبی، برای محلول پپیرازین حدود ۵/۳۰ درصد، برای محلول MEA برابر با ۸/۲۴ درصد و برای MDEA برابر با ۶/۵۶ درصد به دست آمد. با در نظر گرفتن جابه جایی فیلم، میزان شار انتقال جرم تحت تأثیر قرار گرفت و میزان خطا کاهش یافت. برای محلول PZ حدود ۰/۱ درصد و برای محلول های MEA و MDEA به ترتیب حدود ۰/۶ و ۱/۱ درصد کاهش خطا مشاهده شد. همچنین نتیجه ها نشان می دهد میزان تأثیر واکنش و نفوذ بر شار انتقال جرم به طور میانگین بیش تر از ۳۵ درصد نسبت به تأثیر سرعت فیلم و نفوذ گردابه ها است.

واژگان کلیدی: جذب واکنش دار CO₂، شار انتقال جرم، مدل سازی فیلمی، محلول آمین، سرعت فیلم.

KEYWORDS: CO₂ Reactive-Absorption, Mass Transfer Flux, Film Modeling, Amine Solution, Film Velocity.

مقدمه

که در شکل ۱ نشان داده شده است [۶، ۷].
چندین فناوری مانند جذب به وسیله محلول شیمیایی، جذب سطحی، جداسازی غشایی و تثبیت CO₂ به وسیله میکروبوها، جداسازی برودتی، برای حذف CO₂ توسعه یافته است [۹، ۸، ۴]. هر فناوری محدودیت، کاستی، کاربرد و برتری های خود را دارد که به طور کلی وابسته به موقعیت مورد استفاده آن است. یکی از مهم ترین پارامترها در فرایند جذب درصد بازیابی CO₂

امروزه، افزایش انتشار CO₂ در محیط زیست منجر به نگرانی های زیست محیطی زیادی از جمله افزایش دمای کره زمین شده است [۳-۱]. کربن دی اکسید یکی از مهم ترین گازهای گلخانه ای است که توسط صنعت و کارخانه های تولید انرژی در استفاده از سوخت های فسیلی بر اساس کربن، تولید می شود [۴، ۵]. احتراق سوخت های فسیلی به منظور تولید الکتریسیته و گرمایش بزرگ ترین قسمت از کل انتشار مربوط به CO₂ به حساب می آید (به تقریب ۴۴٪ در سال ۲۰۱۸)

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: aghaemi@iust.ac.ir

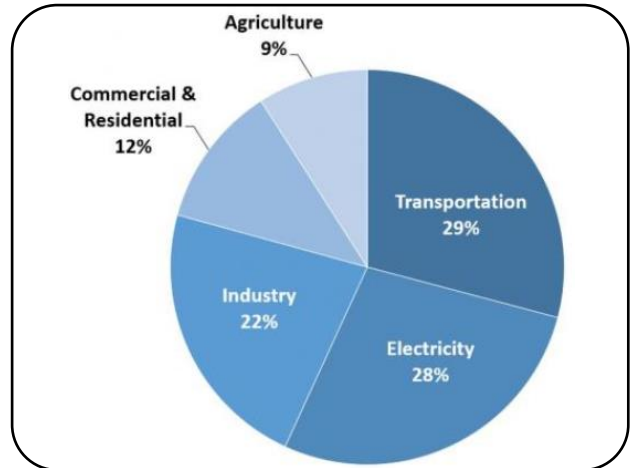
جدول ۱ - بررسی فناوری‌های گوناگون در جذب CO₂ [۱۶]

فناوری	بازیابی CO ₂	انرژی مورد نیاز (MJ/kg CO ₂)
جذب	٪ ۹۰-۹۸	۴-۶
جذب سطحی	٪ ۸۰-۹۵	۲-۳
غشاء	٪ ۸۰-۹۰	۵-۰/۶
برودتی	>۹۰	۶-۱۰

اعمال می‌شود که این پارامتر بیان کننده نرخ جذب به همراه واکنش شیمیایی نسبت به نرخ جذب بدون واکنش است [۳۲-۳۵].

$$N_{CO_2} = E \times K_L (C_{CO_2}^* - C_{CO_2,b}) \quad (1)$$

N_{CO_2} شار انتقال جرم CO₂ است، E فاکتور افزایشی است، K_L ضریب انتقال جرم در سمت مایع است و $C_{CO_2,b}$ و $C_{CO_2}^*$ به ترتیب غلظت CO₂ در توده مایع و سطح تماس است. فاکتور افزایشی به‌طور معمول با آنالیز نتیجه‌های آزمایشگاهی یا آنالیز نظری به وسیله مدل‌هایی با فرض‌های ساده کننده به دست می‌آیند، در علوم مهندسی برای محاسبه شار انتقال جرم از فاکتور افزایشی به روش‌های گوناگون استفاده شده است [۳۶،۳۷]. این فاکتور با افزایش نرخ واکنش، افزایش می‌یابد. برای واکنش آرام تقریباً برابر یک می‌باشد [۳۸]. معادله دقیقی برای E در سامانه‌های واکنش‌دار پیچیده همراه با واکنش‌های چندگانه برگشت‌پذیر وجود ندارد و در صورت وجود تا حدی پیچیده است که کاربرد محدودی دارد [۳۹،۴۰]. در این معادله‌ها تنها واکنش اصلی در نظر گرفته می‌شود. این معادله‌ها با ساده‌سازی‌های گوناگونی در مقدار اولیه و شرایط مرزی به دست می‌آیند. بنابراین معادله‌های براساس فاکتور افزایشی و عدد هاتا خیلی ساده است اما انحراف زیادی در محاسبه شار انتقال جرم دارد. بنابراین معادله‌های تجربی ارائه شده برای دامنه گسترده‌ای از شرایط عملیاتی کاربرد ندارد و برای بازه‌ای از شرایط عملیاتی است. همچنین آن‌ها برای فرایند جذب تک واکنشی و تک جزئی کاربرد دارند. فرایندهای چند واکنشی و چندجزئی به‌طور معمول شامل واکنش‌های موازی و برگشت‌پذیر می‌باشند که محاسبه‌های فاکتور افزایشی را غیرممکن می‌کند. بنابراین عملکرد فاکتور افزایشی ممکن است به اندازه کافی برای مواردی که با واکنش‌های پیچیده همراه هستند، دقیق نباشد. در فرایندهای صنعتی، بیشتر فرایندها چند جزئی هستند و واکنش‌های گوناگونی در آن‌ها رخ می‌دهند. استفاده از روابط ساده با خطای بالا می‌تواند منجر به خطای قابل توجه در محاسبه‌های اندازه‌ها و تعداد واحدها در برج‌های جذب شود. بنابراین ارائه یک روش مدل‌سازی دقیق و جامع برای سامانه‌های چند جزئی به همراه

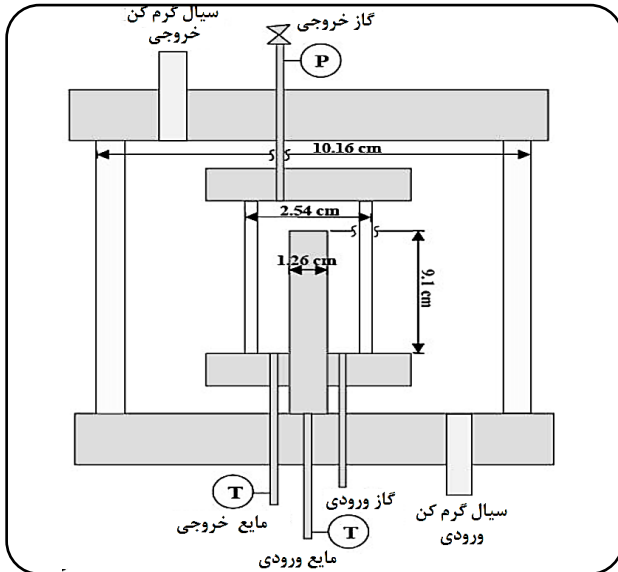


شکل ۱ - میزان انتشار کربن دی‌اکسید از منابع‌های گوناگون [۶]

است. در جدول ۱ میزان بازیابی کربن دی‌اکسید در روش‌های گوناگون جذب آمده است. براساس جدول می‌توان دریافت که فناوری جذب پیش از احتراق CO₂ بر اساس آمین، یکی از موثرترین روش‌های اخیر از بین سایر روش‌ها می‌باشد [۱۰،۱۱]. این فرایند نسبت به فرایند برودتی اقتصادی‌تر است ولی نسبت به جذب سطحی دارای انرژی مورد نیاز بیشتری است که با انتخاب جذب مناسب می‌توان مقادیرهای بیشتری از کربن دی‌اکسید را بازیابی کرد. از نظر عملکرد و شرایط عملیاتی جذب با محلول‌های شیمیایی از دیگر روش‌ها کارآمدتر است [۱۲-۱۵].

جذب شیمیایی CO₂ در تنوعی گسترده از محلول‌های شیمیایی به صورت نظری و آزمایشگاهی در دهه‌های اخیر مطالعه شده است [۱۷-۲۵]. ترکیب جذب و واکنش در یک واحد فرایندی موجب سود بیشتری در شرایط عملیاتی و هزینه‌ها می‌شود. فرایندهای جذب واکنشی جزء عملیات بنیادی و وسیع در صنایع شیمیایی و پتروشیمی می‌باشد [۲۶-۲۸]. ترکیب واکنش و جداسازی در یک واحد عملیاتی به غلبه بر محدودیت‌های ترمودینامیکی مانند آزنوتروپ نیز کمک می‌کند. مهمترین کاربرد آن در پالایش مواد نفتی، جداسازی گازها و حذف آلودگی‌های گازی می‌باشد [۲۹،۳۰].

محاسبه شار انتقال جرم یکی از مهم‌ترین مسایل در فرایند جذب است. حلال‌های گوناگونی با ویژگی‌های متفاوت برای جذب CO₂ آزمایش شده‌اند، معادله‌های تجربی گوناگونی برای محاسبه شار انتقال جرم CO₂ ارائه شده‌اند [۳۱،۳۲]. بیش‌تر معادله‌های ارائه شده برای شار انتقال جرم برای فرایند جذب واکنش‌دار براساس فاکتور افزایشی، عدد هاتا و پارامتر فیلم است. برای محاسبه شار انتقال جرم جذب شیمیایی، تأثیر واکنش شیمیایی توسط فاکتور افزایشی (E)



شکل ۲ - شماتیک ستون دیواره مرطوب [۴۳]

در برج دیواره مرطوب جریان مایع به صورت فیلمی و تحت تأثیر نیروی جاذبه روی یک سطح معمول لوله و یا سیم جریان می‌یابد. تماس جریان گاز به صورت خلاف جهت با مایع انجام می‌گیرد و انتقال جرم در سطح تماس گاز-مایع رخ می‌دهد. لوله باید سطح مشخصی داشته باشد که به طور کامل با مایع پوشیده شود. طول لوله می‌تواند با میزان زمان تماس و یا میزان ضریب انتقال جرم فیزیکی مایع تنظیم شود. برج دیواره تر در مقاله‌های بسیاری برای بررسی انتقال جرم به کار رفته است [۴۲]. شمای ستون دیواره تر در شکل ۲ ارائه شده است [۴۳].

بخش نظری

شرایط حاکم بر مسئله و مدل سازی

جذب شیمیایی واکنش دار کربن دی‌اکسید درون لایه نازکی از فیلم ریزان را می‌توان به صورت ترکیبی از نفوذ و جذب شیمیایی توصیف کرد. در مدل فیلمی ساکن، سیال را می‌توان به دو ناحیه تقسیم کرد: نخست ناحیه نازک نزدیک فصل مشترک با ضخامت δ و سپس ناحیه با اختلاط کامل که پشت ناحیه نخست قرار دارد و هیچ گونه گرادیان غلظتی در آن مشاهده نمی‌شود. کربن دی‌اکسید از فاز گاز نفوذ کرده و از روش سطح مشترک گاز-مایع وارد فاز مایع می‌شود، جایی که واکنش شیمیایی رخ می‌دهد. همان گونه که شکل ۳ نشان می‌دهد، غلظت کربن دی‌اکسید در فاز گاز از مقدار آن در فاز گاز به غلظت در سطح مشترک گاز-مایع نزول می‌یابد. این غلظت نیز به وسیله نفوذ و واکنش شیمیایی به مقدار غلظت در توده مایع نزول

واکنش‌های گوناگون ضروری است [۱]. روش دیگر مدل سازی بر اساس پارامترهای موثر بر شار انتقال جرم، به صورت بی‌بعدسازی است که به نسبت از دقت خوبی برخوردار است. نمونه‌ای از روابط ارائه شده با این روش برای محاسبه شار انتقال جرم در پیوست (الف) ارائه شده است. روش دیگر حل تحلیلی معادله پیوستگی در ناحیه فیلم مایع، به همراه جمله‌های نفوذ و منبع واکنش است. در حل تحلیلی نیز مجدداً فرض‌های ساده‌سازی مانند خطی سازی جمله منبع واکنش باید اعمال شود [۴۱]. مدل سازی دقیق با وجود اهمیت واضح جذب واکنش دار در فرایندهای صنعتی، پیچیده است. می‌تواند به صورت ترکیب پیچیده‌ای از فرایند ترمودینامیکی و سینتیک‌ها و واکنش‌ها بین چندین واکنش دهنده شامل گونه‌های یونی، تغییر سرعت واکنش‌ها در بازه گسترده، انتقال جرم و سرعت واکنش‌ها در هر یک از آن‌ها نشان داده شود. با تفاسیر موجود برای دستیابی به توصیف ریاضیاتی به صورت جزئی همه تأثیرهای متقابل باید مطرح شود [۳۹]. بنابراین در این مطالعه مدل سازی با کم‌ترین فرضیه‌های ساده‌سازی که منطبق بر واقعیت‌های فرایندهای جذب واکنش دار بوده و بتواند رفتار این فرایند را به‌طور مناسب پیش‌بینی کند، ارائه شده است و مدل سازی و شبیه‌سازی فرایند جذب CO_2 در محلول‌های MEA، MDEA، و PZ بر اساس همین منطق انجام پذیرفت. در این مطالعه، از مدل ترمودینامیکی مناسب برای پیش‌بینی داده‌های تعادلی جذب CO_2 استفاده شده است. همچنین از روش عددی مناسب به کمک نرم‌افزار متلب برای حل معادله‌های حاکم بر فرایند به کار گرفته شده است که کاهش زمان محاسبه‌ها برای پیش‌بینی سریع رفتار را در پی داشت. همچنین ارزیابی نتیجه‌های مدل با استفاده از داده‌های تجربی انجام شده است. سرانجام طبق روش مدل سازی ارائه شده، میزان تأثیر واکنش، نفوذ، سرعت فیلم و نفوذ گردابه‌ها بر شار انتقال جرم بررسی شده و درصد تأثیر هر کدام نیز ارائه شده است.

برج دیواره مرطوب

گاز CO_2 با استفاده از کنترل‌کننده‌های جریان جرمی در یک مقدار غلظت مشخص می‌شود و سپس از یک اشباع کننده بزرگ برای اطمینان از اشباعیت گاز در دماهای بالا نظیر ۸۰ و ۱۰۰ درجه سلسیوس عبور داده می‌شود و سرانجام به برج دیواره مرطوب تزریق می‌شود. محلول توسط یک پمپ جابه‌جایی مثبت در سامانه به گردش در می‌آید. جریان محلول ورودی به برج دیواره مرطوب توسط رواتر کنترل شده و بر خلاف گاز در سامانه بازیابی می‌شود.

$$J = -[D] \frac{\partial C}{\partial x} \quad (۳)$$

معادله ۴ تعمیم یافته قانون فیک است.

$$\sum_{i=1}^m J_i = 0 \quad (۴)$$

شار m می تواند محاسبه شود از آن جایی که مستقیماً تعریف شار نفوذی را دنبال می کند. با جایگذاری معادله (۴)، در معادله حاکم بر فیلم به دست می آید:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{CO_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + r_{CO_2} \quad (۵)$$

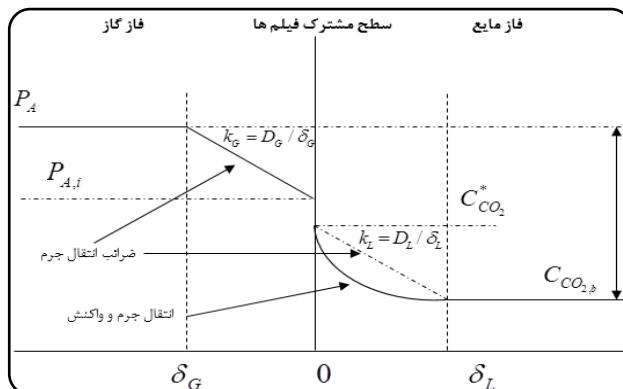
با توجه به این که در هر المان در طول فیلم، معادله های موازنه جرم، موازنه بار و تعادل شیمیایی نیز برقرار است، با حل همزمان این معادله ها به همراه معادله (۵) در طول فیلم، تغییرات غلظت CO_2 و نیز غلظت سایر اجزاء را به دست آورد.

معادله های حاکم در مرزهای فیلم

فیلم مایع از دو طرف به دو مرز محدود شده است، یکی مرز تماس با فاز گاز و دیگری مرز با توده مایع. در مرز گاز تعادل فازی، موازنه جرم و موازنه بار و تعادل شیمیایی برقرار است که با حل همزمان این معادله ها به کمک نرم افزار متلب، غلظت اجزا به دست می آید. متغیرهای معلوم برای حل این معادله ها دما، فشار کل سامانه و فشار جزئی CO_2 می باشد و از آنجائیکه فرض تعادل ترمودینامیکی در این حالت لحاظ شده در نتیجه معادله های تعادلی بخار-مایع برای اجزائی که در دو فاز حضور دارند نیز نوشته می شوند. در مرز فیلم و توده مایع موازنه جرم و موازنه بار و تعادل شیمیایی وجود دارد که مقادیر معلوم این بخش شامل دما، بارگذاری و غلظت کل محلول جاذب می باشد. فرایندهای جذب واکنش دار بیش تر در سامانه های آبی با اجزاء مولکولی و یونی انجام می گیرند. این سامانه ها به طور کلی پیچیده بوده و رفتار غیر ایده آلی از خود نشان می دهند. در مدل سازی حلالیت گازهای اسیدی در محلول های آمین، محاسبه های تعادل های بخار-مایع، با برابری فوگاسیته اجزاء در فازها انجام می شود. برای حل این معادله ها به صورت همزمان می توان از نرم افزار متلب کمک گرفت و مقادیرهای مرزی CO_2 و سایر یون ها را به دست آورد.

مدل سازی کلی تعادل بخار-مایع سامانه های الکترولیت

اجزای الکترولیت های ضعیف در محلول آبی در دما و فشار معین



شکل ۳ - انتقال جرم از فاز گاز به مایع در یک سامانه همگن [۳۹]

می کند. انتقال جرم توسط مقاومت های موجود در فیلم گاز و مایع محدود شده است [۳۹].

برای محاسبه میزان جذب شیمیایی گاز در فیلم مایع یعنی در واقع محاسبه شار انتقال جرم در فیلم مایع و نیز تغییرات غلظت اجزاء در طول فیلم، به مدل سازی مسئله نیاز است. در ادامه بر مبنای مدل فیلمی و در نظر گرفتن شرایط و معادله های حاکم بر مسئله به مدل سازی پرداخته می شود.

معادله های حاکم در طول فیلم

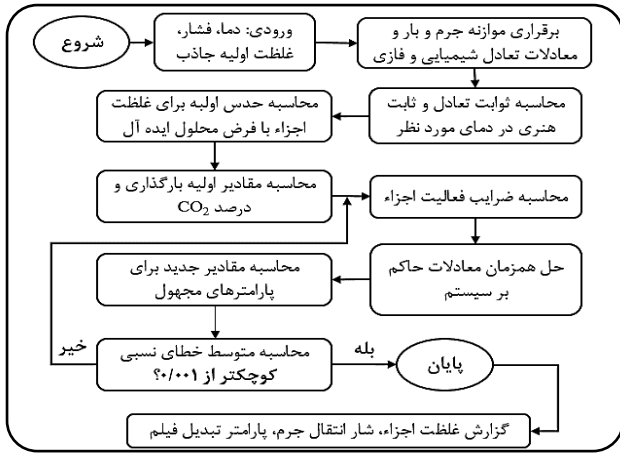
در معادله کلاسیک فیلمی، فرض می شود که تمام مقاومت انتقال جرم در فیلم نازکی با ضخامت ثابت در سطح فاز در نظر گرفته می شود. سازوکار انتقال جرم به صورت نرمال شامل نفوذ و جابه جایی است که به پدیده های جداگانه تقسیم می شود، یعنی، نفوذ حالت پایا، جریان آرام در فیلم ثابت و مخلوط به طور کامل درهم در توده مایع. فرض کلیدی مدل کلاسیک فیلمی، انتقال جرم یک بعدی عمود بر سطح و سازوکار جابه جایی نفوذی خالص را در فیلم فرضی (نفوذ هم مول نیز نامیده می شود)، نتیجه می دهد [۴۱]. این مفهوم می تواند با در نظر گرفتن حالت ناپایا تکمیل شود که منجر به مدل فیلمی - نفوذی تور^۱ و مارچلو^۲ می شود [۴۴]. با توسعه بیش تر این توصیف و توجه به انتقال جرم چند جزئی و واکنش در فیلم، معادله پیوستگی زیر در ناحیه فیلمی به صورت معادله (۲) به دست می آید.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = R \quad (۲)$$

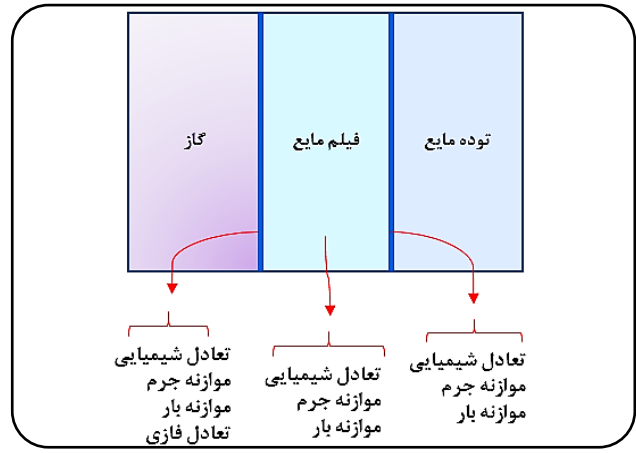
برای تعریف شار مولی J وابسته به غلظت اجزاء چند معادله نیاز است. به این ترتیب می توان از معادله استفان ماکسول استفاده کرد که این چنین شار (m^{-1}) بعدی را توصیف می کند.

(۱) Toor

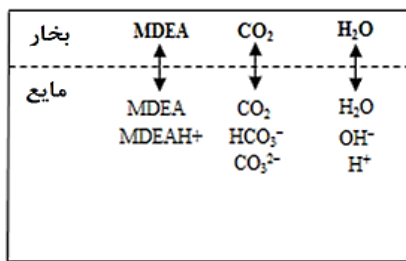
(۲) Marchello



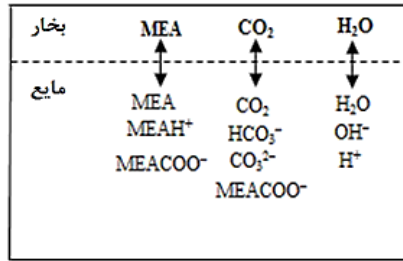
شکل ۵ - الگوریتم حل مدل ارایه شده



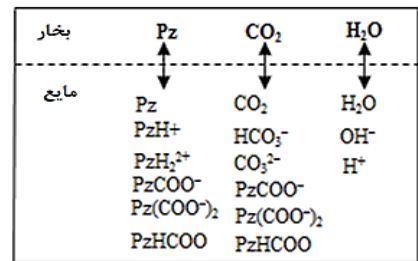
شکل ۴ - معادله‌های حاکم در مرزهای فیلم



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۶ - تعادل‌های بخار-مایع سامانه‌های گوناگون

دست می‌آید. در این حالت از روش گاما-فی یا روش فی-فی استفاده می‌شود. البته به منظور انجام محاسبه‌های تعادل‌های فازی در محلول‌های الکترولیت ضعیف نیاز به در اختیار داشتن ثوابت تفکیک و ضرایب فعالیت اجزاء است. الگوریتم حل مدل ارایه شده در شکل ۵ گزارش شده است.

اجزای مولکولی و یونی برای سامانه‌های شامل (الف) Pz-H₂O-CO₂ (ب) MEA-H₂O-CO₂ و (ج) MDEA-H₂O-CO₂ در شکل ۶ آمده است. معادله‌های موازنه جرم، موازنه بار، واکنش‌های تعادلی و ثوابت واکنش برای Pz [۴۵]، MEA [۴۶] و MDEA [۴۷، ۱۲] در منبع‌ها با جزئیات بیان شده‌اند.

برای به دست آوردن ضرایب فعالیت در محلول دارای Pz از مدل پیترز^۱ و برای محلول‌های MEA و MDEA از مدل یونی کواک توسعه‌یافته^۲ [۴۸] استفاده شده است. معادله‌ها و پارامترهای لازم برای به دست آوردن ضرایب فعالیت محلول Pz در منابع [۴۹، ۴]، محلول MEA در [۵۰، ۵۱]، و برای محلول MDEA در مرجع [۵۲] با جزئیات ذکر شده‌اند.

در فاز گاز و مایع توزیع می‌شوند. در حالت تعادل فازهای مایع و بخار برای محلول‌های الکترولیت ضعیف، آنالیز ترمودینامیکی تعادل فازی این محلول‌ها بر ۴ قانون استوار است. البته در این محلول‌ها فرض شده که در فاز گاز یون وجود ندارد و اجزاء یونی فقط در محلول وجود دارد. ۱- قانون موازنه جرم: مطابق این قانون، غلظت اولیه ماده جذب شونده و ماده جاذب (آمین) باید با مجموع غلظت‌های اجزای یونی آن‌ها پس از واکنش برابر باشد.

۲- قانون موازنه بار: در این مورد بایستی مجموع غلظت اجزای یونی مثبت با مجموع غلظت اجزاء یونی منفی برابر باشد.

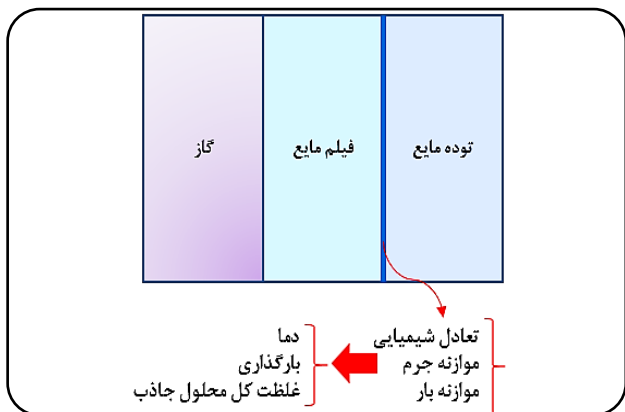
۳- قانون تعادل شیمیایی: طبق این قانون ثابت تعادل تفکیک‌پذیری تمام واکنش‌ها که تابعی از دماست باید برابر حاصل ضرب فعالیت یون‌ها به توان ضریب آن در معادله واکنش باشد. به عبارتی یعنی:

$$K = \prod_i a_i^{v_i} = f(T) \quad (۶)$$

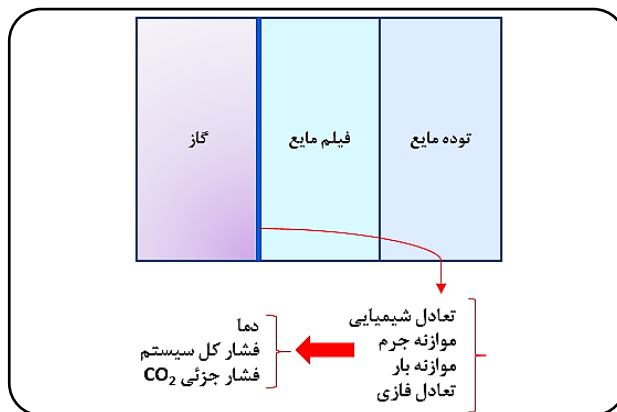
۴- قانون تعادل فازی: طبق این قانون بایستی تعادل دو فاز بخار-مایع برقرار باشد که از برابری فوگاسیته اجزاء در فاز بخار و مایع به

(۱) Pitzer

(۲) Expanded-UNIQUAC



شکل ۸ - معادله‌های موجود در مرز توده و فیلم مایع



شکل ۷ - معادله‌های موجود در مرز گاز و فیلم مایع

پارامتر تبدیل فیلم

پارامتر تبدیل فیلم نسبت بیش‌ترین میزان تبدیل در فیلم در اثر واکنش شیمیایی به بیش‌ترین میزان نفوذ در میان فیلم می‌باشد. این پارامتر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$M^2 = \frac{(\text{OVERALL}) \cdot \delta_L}{\left(\frac{D_{L,CO_2}}{\partial_L}\right) \cdot [CO_2]^*} \quad (11)$$

بارگذاری کربن دی‌اکسید در آمین

بارگذاری نسبت بین تعداد مول کربن دی‌اکسید و تعداد مول اولیه آمین است. بارگذاری توصیف می‌کند که چه مقدار کربن دی‌اکسید توسط آمین حمل شده است. این پارامتر به صورت زیر تعریف شده است:

$$\alpha = \frac{C_{CO_2}}{C_{a \text{ min } e}} \quad (12)$$

معادله‌های حاکم مدل

برای حل معادله‌های حاکم به مقادیرهای مرزی و شرایط اولیه نیاز است. با حل معادله‌ها در مرزها شرایط مرزی به دست می‌آید. در مرز بین فیلم مایع و گاز معادله‌های تعادل شیمیایی و موازنه جرم و موازنه بار و تعادل فازی برقرار است. مطابق با شکل ۷، می‌توان معادله‌ها را با داشتن سه متغیر معلوم دما، فشار کل سامانه و فشار جزئی CO_2 همزمان حل کرد.

در مرز بین فیلم مایع و توده مایع معادله‌های تعادل شیمیایی، موازنه جرم و موازنه بار برقرار است. با داشتن مقادیرهای معلوم دما، بارگذاری و غلظت کل محلول جاذب می‌توان معادله‌ها را همزمان حل کرد. حال با داشتن مقادیرهای مرزی می‌توان معادله‌ها را در طول فیلم

پارامترهای فرایند

ضریب نفوذ

در غلظت‌های بالا و میزان بالای بارگذاری آمین، انتقال جرم خیلی وابسته به ویژگی‌های نفوذ می‌باشد. بنابراین این مهم است که ویژگی‌های نفوذی برای پیش‌بینی نرخ واکنش در برج‌های صنعتی یافت شوند. چندین پژوهشگر معادله‌هایی برای ضریب نفوذ برای توجه به اختلاف ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها ارائه داده‌اند. کار انجام شده توسط ورستیگ^۱ و ون سواج^۲ در سال ۱۹۸۸ میلادی نشان داد که در محلول‌های آمین به‌طورعموم از معادله وابسته به گرانشی پیروی می‌کنند. سینجر^۳ و همکاران در سال ۱۹۹۳ میلادی نشان دادند که نفوذ آلکانول آمین در محلول آمینی وابسته به گرانشی از معادله زیر پیروی می‌کند [۵۳].

$$D_{AB} \propto \frac{\sqrt{\psi_B M_B T}}{\mu_A^{0.6}} \quad (7)$$

$$\frac{(D_{A \text{ min } e} \eta^{0.6})_{A \text{ min } e \text{ Solution}}}{(D_{A \text{ min } e} \eta^{0.6})_{\text{Water}}} = \text{constant} = \quad (8)$$

برای تعیین ضریب نفوذ CO_2 از معادله زیر استفاده می‌شود. از آزمایش سل شبکه میانی^۴ برای محلول‌های MEA و Pz میزان وابستگی به گرانشی ۰/۷۲ با ۱۲ درصد خطا بیان شده است، پس داریم:

$$(D_{CO_2})_{\text{sol}} = \frac{(D_{CO_2} \eta^{0.72})_{\text{water}}}{(\eta^{0.72})_{\text{sol}}} \quad (9)$$

برای ضریب نفوذ CO_2 در آب از معادله ورستیج (۱۹۸۸ میلادی) استفاده شده است:

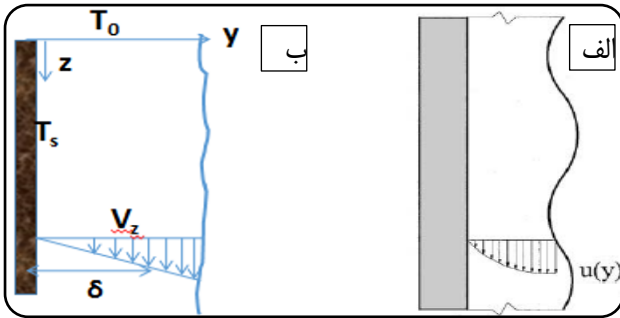
$$(D_{CO_2})_{\text{sol}} = \frac{(D_{CO_2} \eta^{0.72})_{\text{water}}}{(\eta^{0.72})_{\text{sol}}} \quad (10)$$

(۱) Versteeg

(۳) Sinjders

(۲) Van Swaaij

(۴) Diaphragm cell



شکل ۱۰- الف) شمایی از پروفیل سهمی وار سرعت در فیلم ریزان
ب) توزیع خطی سرعت سیال در فیلم مایع

آشفته برای فیلم آشفته، ضخامت فیلم ناپایدار و پروفایل سرعت مناسب برای فیلم آرام-موج دار باعث افزایش دقت و دید واقع گرایانه در مدل سازی می شود [۲۴]. هرچند با این شرایط هم همچنان فرض های ساده کننده ای وجود دارند. رایج ترین هندسه جذب، شامل فیلم ریزان است به خاطر پتانسیل آن برای نرخ انتقال جرم و گرمای بالا به همراه کمترین افت فشار. جهت جریان فیلم به طور عمده رو به پایین است، هرچند جهت جریان بخار و خنک کننده بستگی به طراحی جاذب دارد. کوچ کردن بخار به سمت مایع، در طول سطح تماس و به سوی فیلم رخ می دهد، افزون بر آن ممکن است به طور کلی در جهت و یا خلاف جهت فیلم مایع باشد [۵۴].

در مدل حاضر برای بررسی تأثیر سرعت در محاسبه شار انتقال جرم از معادله (۱۴) و فرض توزیع خطی سرعت مطابق شکل ۱۰-ب استفاده شده است. در این معادله g شتاب ثقل و p دانسیته و mu گرانشی و k ضریب هدایت گرمایی و c گرمای ویژه سیال می باشد [۵۴].

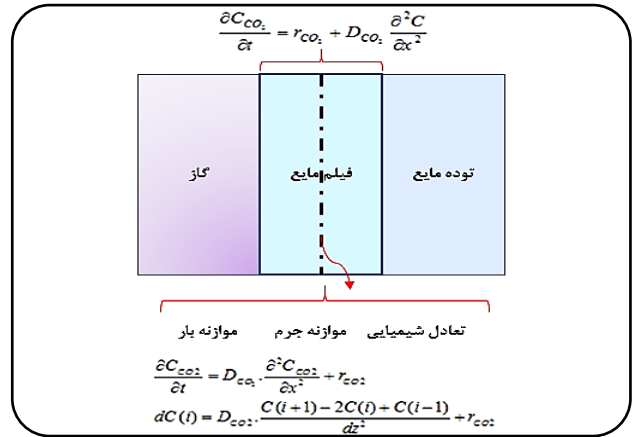
$$V_y = \frac{\rho g}{\mu} y \quad (14)$$

با در نظر گرفتن نفوذ گردابه ها در فیلم

مفهوم نفوذ گردابه در فیلم اولین بار توسط لویچ^۱ در سال ۱۹۶۲ میلادی معرفی شد. لویچ، دویس^۲ و کینگ^۳ انتقال جرم نزدیک سطح تماس را در نفوذ گردابه مورد بررسی قرار دادند. طبق پژوهش های صورت گرفته نفوذ گردابه به صورت زیر تعریف می شود [۳۳]:

$$D_t = ax^n \quad (15)$$

در این معادله، x فاصله نرمال از سطح تماس است. a تابعی از عدد رینولدز و n با داده های آزمایشگاهی محاسبه می شود. این توصیف



شکل ۹ - معادله های موجود در فیلم مایع

حل کرد. برای مقدار اولیه در زمان صفر، غلظت اولیه را برابر با غلظت توده مایع در نظر گرفته می شود. ناحیه فیلمی را به چند المان تقسیم کرده و برای هر المان معادله ای که در قسمت پیش توضیح داده شد، برقرار است. برای به دست آوردن تعداد بهینه المان ها چندین بار معادله را با تعداد المان های گوناگون حل کرده تا جایی که با افزایش تعداد المان ها تغییری در پاسخ دیده نشود. می توان به جای مشتق درجه ۲ در جمله نفوذ، تقریب تفاضل مرکزی را به کار برد.

پس به این صورت می توان دستگامی از معادله های ODE را برای المان ها در نظر گرفت و با استفاده و حل آن ها به کمک نرم افزار متلب، تغییرات غلظت CO2 را در طول فیلم و نیز با گذر زمان محاسبه کرد و پارامترهای تأثیرگذار بر شار انتقال جرم را بررسی کرد.

با در نظر گرفتن سرعت و جابه جایی فیلم

هیدرودینامیک درون جاذب، تأثیر عمیقی بر عملکرد آن دارد، برای مثال، آشفته گی، پدیده قطره ای شدن، و تشکیل موج همگی بر توزیع اجزاء و انرژی درون جاذب موثرند. برای حل معادله های انتقال، آگاهی همراه با جزئیات از جریان دوفازی، چند جزئی در هندسه پیچیده مورد نیاز است. برای یک حجم کنترل دیفرانسیلی می توان توصیفی به صورت زیر انجام داد:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = D_{CO_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + r_{CO_2} + V_y \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} \quad (13)$$

پژوهشگران به در نظر گرفتن ویژگی های واقع بینانه جریان در مدل هایشان توجه دارند. برای مثال در نظر گرفتن پروفایل سهمی وار سرعت برای فیلم آرام (شکل ۱۰-الف)، پروفیل گردابه

(۱) Levich
(۳) King

(۲) Davies

جدول ۲ - مقدار پارامترهای مدل و شرایط عملیاتی [۴۳]

واحد	مقدار پارامتر	پارامتر
متر	$\delta_L = 5/6 \times 10^{-6}$	ضخامت لایه فیلمی
سانتی متر مربع بر ثانیه	$D_{CO_2} = 1/5 \times 10^{-5}$	ضریب نفوذ کربن دی اکسید در محلول
مول بر لیتر ثانیه	$k_1 = 300$	ثابت سرعت واکنش کربن دی اکسید
سانتی متر بر ثانیه	$k_L = 2 \times 10^{-2}$	ضریب انتقال جرم فاز مایع برای کربن دی اکسید
سانتی متر	$\delta_G = 0/056$	ضخامت لایه مرزی فاز گاز

در طول فیلم و در زمان‌های گوناگون به دست می‌آید. برای حل این معادله‌ها از ترکیب دو روش تفاضل مرکزی و روش خطوط^۲ استفاده شده است. با استفاده از روش تفاضل مرکزی معادله‌های دیفرانسیل پاره‌ای گسسته‌سازی شده و به دستگاه دیفرانسیل معمولی تبدیل می‌شوند. با حل همزمان دستگاه معادله‌های دیفرانسیل معمولی با روش خطی مقدارهای غلظت‌ها به دست می‌آیند.

$$\frac{dC_{CO_2,i}}{dt} = D_{CO_2} \cdot \frac{C_{CO_2,i+1} - 2C_{CO_2,i} + C_{CO_2,i-1}}{\Delta x^2} + r_{CO_2} + V_y \cdot \frac{C_{CO_2,i+1} - C_{CO_2,i-1}}{2\Delta x} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{CO_2,i}}{dt} = r_{CO_2} + (V_y + (nx^{n-1}a)) \frac{C_{CO_2,i+1} - C_{CO_2,i-1}}{2\Delta x} + (D_{CO_2} + ax^n) \frac{C_{CO_2,i+1} - 2C_{CO_2,i} + C_{CO_2,i-1}}{\Delta x^2} \quad (20)$$

مقدارهای پارامترهای مدل در جدول ۲ ارائه شده است. در معادله‌های غلظت فصل مشترک کربن دی اکسید در فاز مایع $C_{CO_2} = 2 \times 10^{-2}$ مول بر لیتر می‌باشد.

درصد متوسط خطای نسبی

برای به دست آوردن میزان خطای مدل، از متوسط خطای نسبی^۳ استفاده شده است که معادله آن به صورت زیر است:

$$\%ARD = 100 \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|C_i^{exp} - C_i^{cd}|}{C_i^{exp}} \quad (21)$$

که در آن C_i^{cal} و C_i^{exp} به ترتیب مقدارهای آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده غلظت کربن دی اکسید هستند. همچنین n بیانگر تعداد داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

تأثیر نفوذ، واکنش، سرعت و نفوذ گردابه بر شار انتقال جرم

برای بررسی میزان تأثیر نفوذ گردابه‌ها و جابه‌جایی فیلم بر شار انتقال جرم، شار انتقال جرم در چند مرحله برای مثال در مرحله اول با در نظر گرفتن همه جمله‌ها بدون گردابه، در ادامه با در نظر گرفتن همه جمله‌ها بدون سرعت و به همین ترتیب برای بررسی تأثیر جمله‌های دیگر، محاسبه شد. نتیجه‌های به دست آمده برای هر سه محلول آمین در جدول ۳ ارائه شده است.

به‌طورمعمول تنها خیلی نزدیک به سطح تماس، معتبر است. وابسته به عملکرد کشش سطحی، نفوذ گردابه فرض می‌شود که به صورت پیوسته از میزان زیاد در توده مایع تا صفر در سطح تماس گاز مایع کاهش می‌یابد. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته توسط بین^۱ در سال ۱۹۸۲ میلادی از بین روابط ارائه شده برای a و n معادله‌های زیر دارای دقت بهتری است، بنابراین در این پژوهش این معادله را برای بررسی تأثیر گردابه به کار برده شده است [۳۳]:

$$n = 2$$

$$a = 1.14 \times 10^{-6} \left(\frac{g^2}{v}\right)^{\frac{1}{3}} Re_L^{1.448} \quad (16)$$

$$e_L = \frac{4u\delta}{v}$$

با در نظر گرفتن گردابه معادله دیفرانسیلی برای جریان به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = r_{CO_2} + V_y \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} + D_{CO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} (x^n \frac{\partial a}{\partial x} + nx^{n-1}a) + ax^n \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad (17)$$

پس از ساده‌سازی معادله کلی به صورت زیر درمی‌آید:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = r_{CO_2} + V_y \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} + D_{CO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} (nx^{n-1}a) + ax^n \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} \quad (18)$$

حل عددی معادله‌ها

معادله‌های حاکم در مدل فیلمی شامل مجموعه‌ای از معادله‌های دیفرانسیل پاره‌ای می‌باشند که این معادله‌ها تغییرهای غلظت با زمان و طول فیلم برای اجزاء گوناگون را نشان می‌دهد. با حل همزمان این معادله‌ها تغییرهای غلظت اجزاء مولکولی و یونی

(۱) A.K. Bin

(۳) Average Relative Deviation

(۲) Method of lines

جدول ۳ - درصد تأثیر جمله‌های معادله حاکم بر فیلم بر شار انتقال جرم

جمله‌های معادله	Pz	MEA	MDEA
درصد تأثیر گردابه	۰/۳۱۳	$۸/۴۷۳ \times ۱۰^{-۳}$	$۹/۰۳۹ \times ۱۰^{-۳}$
درصد تأثیر سرعت	۳۱/۸۸۴	۱۳/۲۷۵	۰/۲۶۳
درصد تأثیر نفوذ	۳۳/۸۹۸	۴۳/۰۴۵	۴۹/۸۶۳
درصد تأثیر واکنش	۳۳/۹۰۳	۴۳/۶۴۷	۴۹/۸۶۳

جدول ۴ - میزان متوسط خطای نسبی در مدل سازی با در نظر گرفتن جابه جایی فیلم و بدون آن

	خطای نسبی (%) با V	خطای نسبی (%)
Pz	۵/۲۸۶	۵/۳۰۲
MEA	۷/۶۴۰	۸/۲۴۰
MDEA	۵/۴۶۰	۶/۵۶۰

جدول ۵ - میزان خطا در محاسبه شار انتقال جرم با روش‌های گوناگون

معادله	سال (میلادی)	انحراف (%)
ون کرویلن	۱۹۵۴	۱۲/۰۰
دکورسی	۱۹۷۴	۱۲/۰۰
پنگرکار و شارما	۱۹۷۴	۱۰/۱۱
شن و همکاران	۱۹۹۹	۱۴/۹۰
استکمایر	۲۰۰۲	۱۰/۰۰
قائمى و همکاران	۲۰۱۴	۵/۸۰

باشد و جریان درهمی از مایع داشته باشیم. بنابراین به طور کلی واکنش و نفوذ به طور میانگین بیش تر از ۳۵ درصد نسبت به سرعت و نفوذ گردابه‌ها بر میزان شار انتقال جرم تأثیر گذارترند و نیز سهم سرعت از شار انتقال جرم وابسته به میزان سرعت و شرایط آزمایشگاه و نوع آمین از مقدارهای بسیار کم در جریان بسیار آرام تا حدود ۳۰ درصد برای جریان‌های نزدیک به درهم متفاوت است. در سرعت‌های پایین تأثیر گردابه بر انتقال جرم بسیار ناچیز است. این نتیجه‌ها با داده‌های به دست آمده توسط میرزایی و قائمی مطابقت دارد [۳۱].

میزان متوسط خطای نسبی مدل سازی

در جدول ۴ میزان متوسط خطای مدل سازی برای سه محلول در مقایسه با داده‌های تجربی با در نظر گرفتن جابه جایی و بدون آن ارایه شده است و در جدول ۵ میزان خطا در محاسبه شار انتقال جرم با روش‌های گوناگون ارایه شده است. میزان انحراف از داده‌های تجربی برای شار انتقال جرم با محاسبه متوسط خطای نسبی، برای محلول Pz حدود ۵/۳۰۲ درصد برای محلول MEA برابر با ۸/۲۴ درصد و برای MDEA برابر با ۶/۵۶ درصد به دست آمد. در نظر گرفتن جابه جایی فیلم، تأثیر مثبت بر پیش بینی میزان شار انتقال جرم داشته و میزان خطا را کاهش داده است. برای محلول Pz حدود ۰/۱ درصد و برای محلول‌های MEA و MDEA به ترتیب حدود ۰/۶ و ۱/۱ درصد کاهش خطا مشاهده شد.

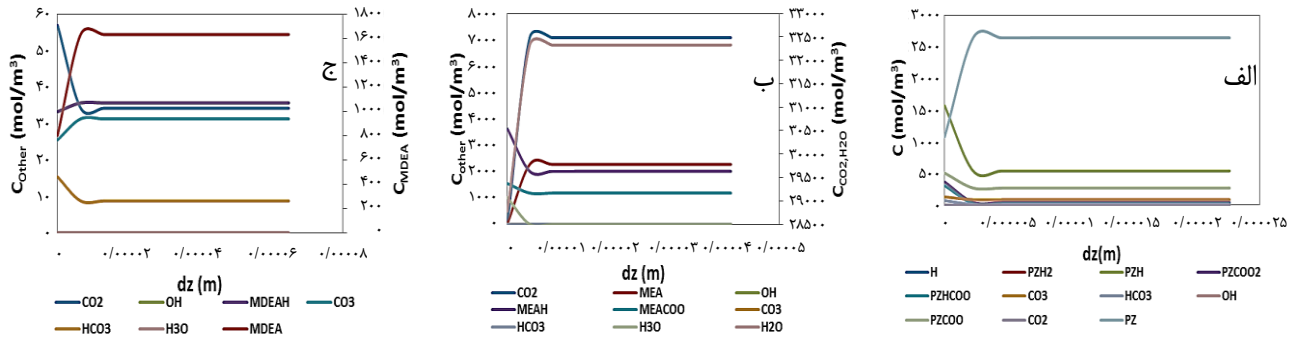
تغییرهای غلظت مولکول‌ها و یون‌ها

تغییرهای غلظت اجزای مولکولی و یونی در طول فیلم در جذب

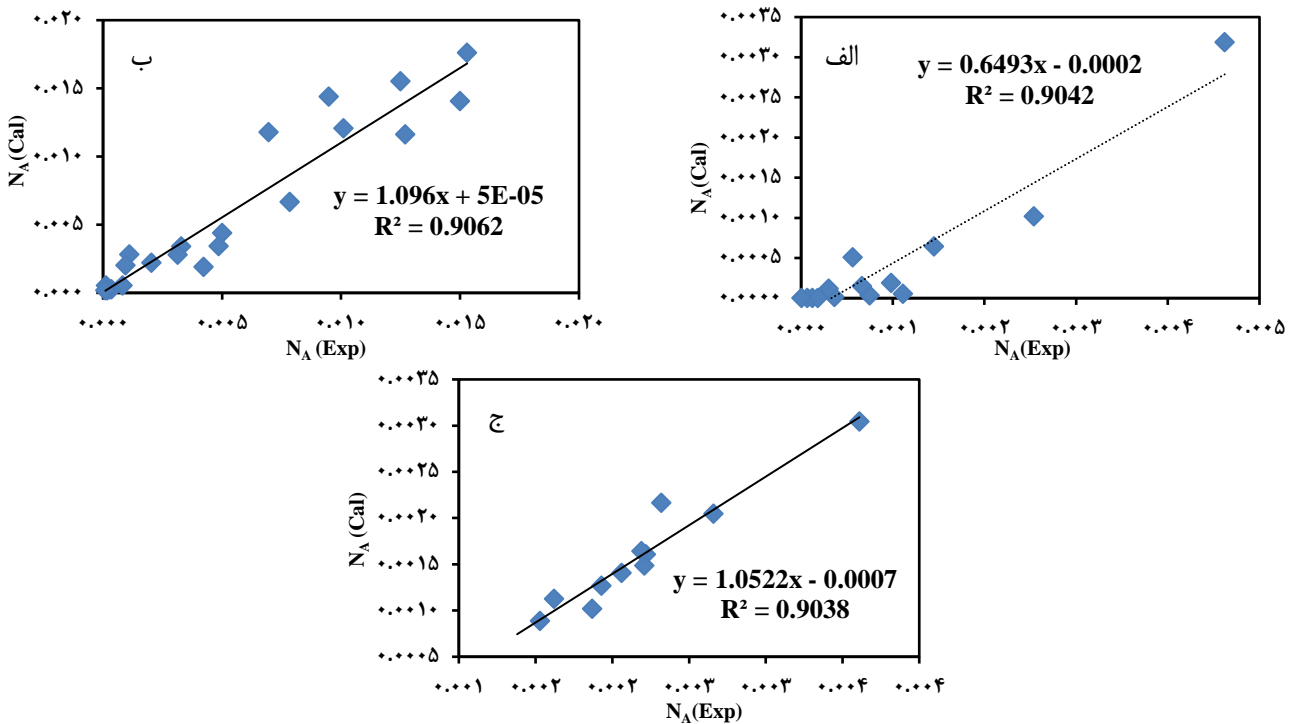
با توجه به نتیجه‌های به دست آمده دیده می‌شود که تأثیر واکنش و نفوذ در شار انتقال جرم در هر سه محلول به تقریب یکسان است و تفاوت اندکی دارد. در واقع شار انتقال جرم به ترتیب بیش تر از واکنش، نفوذ، سرعت و نفوذ گردابه تأثیر می‌پذیرد. واکنش شیمیایی تنها پس از جذب فیزیکی گاز در فاز مایع رخ می‌دهد. این تأثیر بر پروفیل‌های غلظت در مایع چشمگیر است. اجزایی با یکدیگر واکنش می‌دهند کاهش دهنده غلظت در فاز مایع هستند. بنابراین واکنش‌های شیمیایی ظرفیت فاز مایع را برای انتقال اجزاء افزایش می‌دهد. افزون بر آن، واکنش‌های شیمیایی به طور چشمگیری انتقال جرم را افزایش می‌دهد، چرا که مسیر نفوذ انتقال اجزاء کوتاه‌تر می‌شود.

نفوذ نیز بر میزان شار انتقال جرم تأثیر زیادی می‌گذارد. زمانی که فرض شود مقاومت مولکولی وجود ندارد مقدار ضریب نفوذ صفر در نظر گرفته می‌شود، یعنی اگر از تأثیر نفوذ صرف نظر شود شار انتقال جرم به میزانی که در جدول ۳ برای هر محلول آمده، افزایش می‌یابد. وقتی این فرضیه نظریه فیلمی که فیلم مایع ساکن است، در نظر گرفته نشود و جابه جایی فیلم مایع با سرعتی مشخص در نظر گرفته شود، شار انتقال جرم به دست آمده به نسبت کم تر از زمانی است که فیلم ساکن باشد. چرا که وقتی فیلم مایع ساکن باشد، زمان تماس مولکول‌های دو فاز بیش تر است و فرصت بیش - تری برای رخ دادن واکنش و انتقال جرم وجود دارد.

نفوذ گردابه تحت تأثیر فاصله از مرز با گاز و عدد رینولدز بر شار انتقال جرم تأثیر گذار است. در مدل سازی صورت گرفته بر اساس تئوری فیلمی، ضخامت محاسبه شده که از نسبت ضریب نفوذ و ضریب انتقال جرم در فاز مایع به دست می‌آید، بسیار کم است و در واقع ناحیه مورد بررسی به سطح تماس با گاز خیلی نزدیک است و موجب کاهش ضریب نفوذ گردابه می‌شود. همچنین در این ناحیه، فیلم آرامی از مایع وجود دارد و سرعت فیلم و در نتیجه عدد رینولدز کم است که این نیز باعث کم بودن ضریب نفوذ گردابه می‌باشد. بنابراین در مدل سازی بر اساس تئوری فیلمی ضریب نفوذ گردابه به دست آمده خیلی کوچک است و تأثیر کمی بر شار انتقال جرم دارد. ضریب نفوذ گردابه بیشتر زمانی کاربرد دارد که سرعت جریان بالا



شکل ۱۲ - تغییرهای غلظت مولکول‌ها و یون‌ها در سامانه‌های گوناگون



شکل ۱۳ - مقایسه شار به دست آمده از مدل‌سازی و تجربی در سامانه‌های گوناگون

به ترتیب ۰/۹۰۴۲، ۰/۹۰۶۲ و ۰/۹۰۳۸ می‌باشند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد روش مدل‌سازی آرایه شده برای محاسبه شار انتقال جرم در شرایط گوناگون عملیاتی و با در نظر گرفته کلیه واکنش‌های شیمیایی مطابقت زیادی با داده‌های تجربی دارد.

در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ شرایط عملیاتی شامل گاز با شدت جریان ۵ لیتر بر دقیقه، محلول ۰/۲ لیتر بر دقیقه، دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۵۰ کیلوپاسکال می‌باشد.

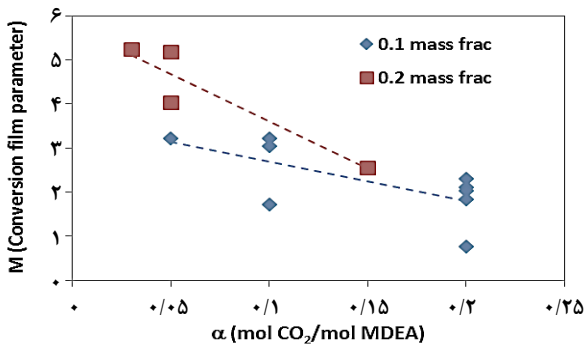
پارامتر تبدیل فیلم

پارامتر فیلم در مقابل بارگذاری در سه دمای گوناگون برای محلول

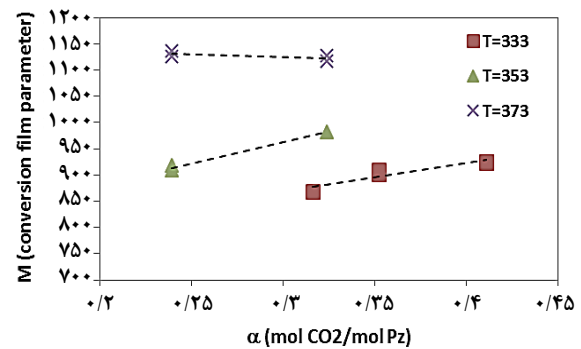
واکنش‌دار CO₂ توسط Pz در طول فیلم در شکل (۱۲-الف)، MEA در شکل (۱۲-ب) و MDEA در شکل (۱۲-ج) نشان داده است. همان‌گونه که مشخص است برای هر سه محلول بیش‌ترین تغییر غلظت در نزدیکی فیلم رخ می‌دهد.

شار انتقال جرم

سرانجام مقدارهای شار انتقال جرم محاسبه شده با روش مدل‌سازی آرایه شده نسبت به مقدارهای تجربی موجود مقایسه شده و نتیجه‌ها در شکل ۱۳ آورده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود مقدار ضریب‌های همبستگی برای معادله‌های Pz، MEA و MDEA



شکل ۱۶ - تغییر پارامتر فیلم با میزان بارگذاری در غلظت‌های متفاوت در سامانه MDEA-H₂O-CO₂



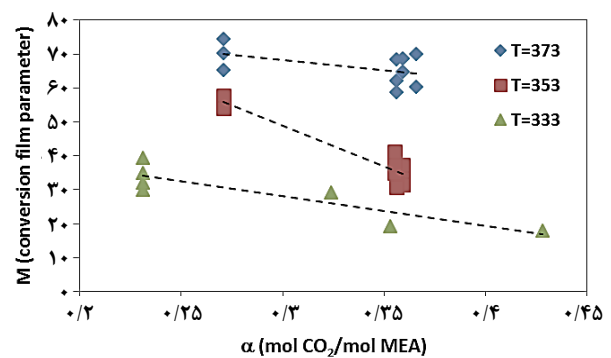
شکل ۱۴ - تغییر پارامتر فیلم با میزان بارگذاری در دماهای متفاوت در سامانه Pz-H₂O-CO₂

نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور بررسی جذب کربن دی‌اکسید در سه محلول MDEA، MEA و Pz مدل‌سازی فرایند جذب واکنش‌دار، با استفاده از نظریه فیلمی و حل هم‌زمان همه معادله‌های حاکم صورت گرفته است. تغییرات غلظت همه اجزا در طول فیلم و شار انتقال جرم با در نظر گرفتن جابه‌جایی فیلم و بدون در نظر گرفتن آن محاسبه شده و با داده‌های تجربی فرایند جذب کربن دی‌اکسید در محلول‌های مورد نظر مقایسه شده‌اند. در مدل ارائه شده پارامترهای بدون بعد شامل پارامتر فیلم و بارگذاری در شرایط گوناگون و میزان تأثیر واکنش، نفوذ، سرعت فیلم و نفوذ گردابه‌ها بر شار انتقال جرم نیز بررسی شد. با در نظر گرفتن جابه‌جایی فیلم، میزان شار انتقال جرم تحت تأثیر قرار گرفت و میزان خطا کاهش یافت. برای محلول Pz حدود ۰/۱ درصد و برای محلول‌های MEA و MDEA به ترتیب حدود ۰/۶ و ۱/۱ درصد کاهش خطا دیده شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد میزان تأثیر واکنش و نفوذ به طور میانگین بیش‌تر از ۳۵ درصد نسبت به سرعت فیلم و نفوذ گردابه‌ها است و نیز سهم سرعت فیلم از شار انتقال جرم وابسته به میزان سرعت و شرایط آزمایشگاه و نوع آمین از مقدارهای بسیار کم در جریان بسیار آرام تا حدود ۳۰ درصد برای جریان‌های نزدیک به درهم متفاوت است. در سرعت‌های پایین تأثیر گردابه بر انتقال جرم بسیار ناچیز است. همچنین در نظر گرفتن جابه‌جایی فیلم در جذب واکنش‌دار محلول‌هایی با سرعت واکنش آهسته به دلیل مدت زمان تماس بیش‌تر تأثیر گذارتر است.

فهرست نمادها

C	غلظت، mol/m ³
D	ضریب نفوذ، m ² /s
E	فاکتور افزایش



شکل ۱۵ - تغییر پارامتر فیلم با میزان بارگذاری در دماهای متفاوت در سامانه MEA-H₂O-CO₂

در شکل ۱۴ رسم شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در دمای ثابت، محلول با بارگذاری بیشتر، پارامتر تبدیل فیلم بزرگ‌تری دارد. همچنین افزایش دما در بارگذاری یکسان، منجر به افزایش پارامتر فیلم می‌شود و چون توان این پارامتر در معادله شار انتقال جرم منفی است پس باعث کاهش شار انتقال جرم می‌شود و از آن جایی که فرایندهای جذب بیش‌تر گرمازا هستند، کاهش میزان جذب به واسطه افزایش دما امری روشن است. در شکل ۱۵، پارامتر فیلم در مقابل بارگذاری در سه دمای گوناگون برای محلول MEA رسم شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در دمای ثابت، محلول با بارگذاری کم‌تر، پارامتر فیلم بزرگ‌تری دارد. همچنین افزایش دما در بارگذاری یکسان، منجر به افزایش پارامتر فیلم می‌شود. برای محلول MDEA پارامتر فیلم در مقابل بارگذاری در دو غلظت متفاوت در شکل (۱۶) رسم شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در دمای ثابت، محلول با بارگذاری کمتر، پارامتر فیلم بزرگ‌تری دارد. همچنین افزایش غلظت در بارگذاری یکسان منجر به افزایش پارامتر فیلم می‌شود. همچنین در غلظت‌های بالاتر، تغییرات پارامتر فیلم بیش‌تر بوده که نشان می‌دهد میزان جذب گاز بیش‌تر انجام می‌شود.

Re	عدد رینولدز	M	پارامتر فیلم
α	بارگذاری	t	زمان، s
δ	ضخامت، m	T	دما، K
ρ	چگالی، kg/m ³	N _A	شار انتقال جرم، kg/(m ² .s)
μ	گرانروی سینماتیکی، kg/(m.s)	J	شار مولی، mol/(m ² .s)
ν	گرانروی دینامیکی، m ² /s	V	سرعت، m/s
ψ_B	ضریب برخورد محلول	x, y, z	مختصات کارتزین
η	ویسکوزیته دینامیکی	k	ضریب هدایت گرمایی، W/(m.K)
		K	ثابت واکنش
		K _L	ضریب انتقال جرم، mol/(s.m ²)/(mol/m ³)
		c	گرمای ویژه سیال، J/(kg.K)
		r	سرعت واکنش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۹

مراجع

- [1] Etemad E., Ghaemi A., Shirvani M., [Rigorous Correlation for CO₂ Mass Transfer Flux in Reactive Absorption Processes](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **42**: 288-295 (2015).
- [2] Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P., [Progress and Trends in CO₂ Capture/Separation Technologies: a Review](#), *Energy*, **46(1)**: 431-441 (2012).
- [3] Pashaei H., Zarandi M.N., Ghaemi A., [Experimental Study and Modeling of CO₂ Absorption into Diethanolamine Solutions Using Stirrer Bubble Column](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **121**: 32-43 (2017).
- [4] Ghaemi A., Shahhosseini S., Ghannadi Maragheh M., [Experimental Investigation of Reactive Absorption of Ammonia and Carbon Dioxide by Carbonated Ammonia Solution](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **30(2)**: 43-50 (2011).
- [5] Kohl A., Nielsen R., "Gas purification 5th ed", Houston: Gulf Publishing Company, (1997).
- [6] Hockstad L., Hanel L., [Inventory of US Greenhouse Gas Emissions and Sinks](#) (No. Cdiac: EPA-EMISSIONS). Environmental System Science Data Infrastructure for a Virtual Ecosystem (2018).
- [7] Yang H., et al., [Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: a Review](#), *Journal of Environmental Sciences*, **20(1)**: 14-27 (2008).

[۸] بلورچیان تبریزی س.ز.، قائمی ا.، شاه حسینی ش.، بررسی تجربی مکانیسم‌های انتقال جرم و مدل سطح پاسخ جذب گاز کربن دی‌اکسید در نانو سیال آب - آلومینیوم هیدروکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۰: ۱۰۵ تا ۱۱۳ (۱۴۰۰).

[۹] مهدی‌زاده م.، قائمی ا.، مدل‌سازی و شبیه‌سازی ستون بستر ثابت جذب واکنش‌دار کربن دی‌اکسید توسط پلی‌اسپارتامید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۸: ۱۸۹ تا ۱۹۸ (۱۳۹۸).

- [10] Sema T., "Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of 4-(Diethylamino)-2-Butanol and Blended Monoethanolamine and 4-(Diethylamino)-2-Butanol", Faculty of Graduate Studies and Research, University of Regina, (2012).
- [11] Naeem S., Ghaemi A., Shahhosseini S., *Experimental Investigation of CO₂ Capture using Sodium Hydroxide Particles in a Fluidized Bed*, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33(4)**: 1278-1285 (2016).
- [۱۲] رستگار ژ، قائمی ا، شیروانی م، مطالعه تجربی جذب کربن دی اکسید با استفاده از محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۰: ۱۱۵ تا ۱۲۶ (۱۴۰۰).
- [۱۳] کربلائی محمد ن، قائمی ا، مقایسه عملکرد جاذب های اصلاح شده کربن فعال و آلومینا با محلول های هیدروکسیدی برای افزایش شدت جذب گاز کربن دی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۰: ۸۳ تا ۹۴ (۱۴۰۰).
- [۱۴] رضانی پور ح، قائمی ا، قنادزاده گیلانی ح، مطالعه تجربی و بهینه سازی جذب سطحی گاز کربن دی اکسید توسط جاذب پلیمری میکرومتخلخل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۰: ۹۵ تا ۱۰۴ (۱۴۰۰).
- [۱۵] فشی ف، قائمی ا، مرادی پ، مقایسه عملکرد اصلاح جاذب های زئولیت و آلومینا با محلول پیرازین برای افزایش شدت جذب گاز کربن دی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: ۹۹ تا ۱۱۰ (۱۳۹۹).
- [16] Mandal B., Guha M., Biswas A., Bandyopadhyay S., *Removal of Carbon Dioxide by Absorption in Mixed Amines: Modelling of Absorption in Aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA Solutions*, *Chemical Engineering Science*, **56(21-22)**: 6217-6224 (2001).
- [17] Aboudheir A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Idem R., *Kinetics of the Reactive Absorption of Carbon Dioxide in High CO₂-Loaded, Concentrated Aqueous Monoethanolamine Solutions*, *Chemical Engineering Science*, **58(23-24)**: 5195-5210 (2003).
- [18] Ali S.H., *Kinetic Study of the Reaction of Diethanolamine with Carbon Dioxide in Aqueous and Mixed Solvent Systems-Application to Acid Gas Cleaning*, *Separation and Purification Technology*, **38(3)**: 281-296 (2004).
- [19] Bougie F., Iliuta M.C.I., *Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of 2-Amino-2-Hydroxymethyl-1, 3-Propanediol*, *Chemical Engineering Science*, **64(1)**: 153-162 (2009).
- [20] Gómez-Díaz D., Navaza J., Sanjurjo B., Vázquez-Orgeira L., *Carbon Dioxide Absorption in Glucosamine Aqueous Solutions*, *Chemical Engineering Journal*, **122(1-2)**: 81-86 (2006).
- [21] Liao C.-H., Li M.-H., *Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Monoethanolamine+ N-Methyldiethanolamine*, *Chemical Engineering Science*, **57(21)**: 4569-4582 (2002).
- [22] Navaza J.M., Gómez-Díaz D., La Rubia M.D., *Removal Process of CO₂ using MDEA Aqueous Solutions in a Bubble Column Reactor*, *Chemical Engineering Journal*, **146(2)**: 184-188 (2009).

- [23] Zhang X., Schubert S., Gruenewald M., Agar D., [Studies on the Kinetics of Carbon Dioxide Absorption with Immobilised Amines \(IA\)](#), *Chemical Engineering Journal*, **107(1-3)**: 97-102 (2005).
- [24] Niknafs H., Ghaemi A., Shahhosseini S., [Dynamic Heat and Mass Transfer Modeling and Control in Carbon Dioxide Reactive Absorption Process](#), *Heat and Mass Transfer*, **51(8)**: 1131-1140 (2015).
- [25] Taheri F.S., Ghaemi A., Maleki A., Shahhosseini S., [High CO₂ Adsorption on Amine-Functionalized Improved Mesoporous Silica Nanotube as an Eco-Friendly Nanocomposite](#), *Energy and Fuels*, **33(6)**: 5384-5397 (2019).
- [26] Noeres C., Kenig E., Górak A., [Modelling of Reactive Separation Processes: Reactive Absorption and Reactive Distillation](#), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **42(3)**: 157-178 (2003).
- [27] Taylor R., Krishna R., "Multicomponent Mass Transfer", John Wiley & Sons, (1993).
- [28] Pashaei H., Ghaemi A., Nasiri M., [Modeling and Experimental Study on the Solubility and Mass Transfer of CO₂ into Aqueous DEA Solution using a Stirrer Bubble Column](#), *RSC Advances*, **6(109)**: 108075-108092 (2016).
- [29] Bretschneider O., Thiele R., Faber R., Thielert H., Wozny G., [Experimental Investigation and Simulation of the Chemical Absorption in a Packed Column for the System NH₃-CO₂-H₂S-NaOH-H₂O](#), *Separation and Purification Technology*, **39(3)**: 139-159 (2004).
- [30] Kenig E., Butzmann F., Kucka L., Górak A., [Comparison of Numerical and Analytical Solutions of a Multicomponent Reaction-Mass-Transfer Problem in Terms of the Film Model](#), *Chemical Engineering Science*, **55(8)**: 1483-1496 (2000).
- [31] Mirzaei F. Ghaemi A., [An Experimental Correlation for Mass Transfer Flux of CO₂ Reactive Absorption into Aqueous MEA-PZ Blended Solution](#), *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **13(6)**: e2250 (2018).
- [32] Pashaei H., Ghaemi A., Nasiri M., [Experimental Investigation of CO₂ Removal using Piperazine Solution in a Stirrer Bubble Column](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **63**: 226-240 (2017).
- [33] Cussler E.L., "Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems". Cambridge university press, (2009).
- [34] Edali M., Idem R., Aboudheir A., [1D and 2D Absorption-Rate/Kinetic Modeling and Simulation of Carbon Dioxide Absorption into Mixed Aqueous Solutions of MDEA and PZ in a Laminar Jet Apparatus](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **4(2)**: 143-151 (2010).
- [35] Norouzbahari S., Shahhosseini S., Ghaemi A., [CO₂ Chemical Absorption into Aqueous Solutions of Piperazine: Modeling of Kinetics and Mass Transfer Rate](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **26**: 1059-1067 (2015).
- [36] Hemmati A., Shirvani M., Torab-Mostaedi M., Ghaemi A., [Mass Transfer Coefficients in a Perforated Rotating Disc Contactor \(PRDC\)](#), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **100**: 19-25 (2016).

- [37] Hemmati A., Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., [Mass Transfer Coefficients in a Kühni Extraction Column](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **93**: 747-754 (2015).
- [38] Liu J., Wang S., Zhao B., Qi G., Chen C., [Study on Mass Transfer and Kinetics of CO₂ Absorption into Aqueous Ammonia and Piperazine Blended Solutions](#), *Chem. Eng. Sci.*, **75**: 298-308 (2012).
- [39] Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Maragheh M. G., Shahhosseini S., [Kinetics and Absorption Rate of CO₂ into Partially Carbonated Ammonia Solutions](#), *Chemical Engineering Communications*, **198(10)**: 1169-1181 (2011).
- [40] Last W., Stichlmair J., [Determination of Mass Transfer Parameters by Means of Chemical Absorption](#), *Chemical Engineering and Technology*, **25(4)**: 385-391 (2002).
- [41] Kenig E., Schneider R., Gorak A., [Multicomponent Unsteady-State Film Model: a General Analytical Solution to the Linearized Diffusion–Reaction Problem](#), *Chemical Engineering Journal*, **83(2)**: 85-94 (2001).
- [42] Dugas R., Rochelle G., [Absorption and Desorption Rates of Carbon Dioxide with Monoethanolamine and Piperazine](#), *Energy Procedia*, **1(1)**: 1163-1169 (2009).
- [43] Killion J. D., Garimella S., [A Critical Review of Models of Coupled Heat and Mass Transfer in Falling-Film Absorption](#), *International Journal of Refrigeration*, **24(8)**: 755-797 (2001).
- [44] Toor H., Marchello J., [Film-Penetration Model for Mass and Heat Transfer](#), *AIChE Journal*, **4(1)**: 97-101 (1958).
- [45] Bougie F., Iliuta M. C., [CO₂ Absorption in Aqueous Piperazine Solutions: Experimental Study and Modeling](#), *Journal of Chemical Engineering Data*, **56(4)**: 1547-1554 (2011).
- [46] Moiola S., Pellegrini L.A., Gamba S., [Simulation of CO₂ Capture by MEA Scrubbing with a Rate-based Model](#), *Procedia Engineering*, **42**: 1651-1661 (2012).
- [47] Haji-Sulaiman M., Aroua M., Benamor A., [Analysis of Equilibrium Data of CO₂ in Aqueous Solutions of Diethanolamine \(DEA\), Methyldiethanolamine \(MDEA\) and their Mixtures using the Modified Kent Eisenberg Model](#), *Chem. Eng. Res. and Des.*, **76(8)**: 961-968 (1998).
- [48] Aronu U.E., *et al.*, [Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 Mass% MEA from 40 to 120 °C and Model Representation using the Extended UNIQUAC Framework](#), *Chemical Engineering Science*, **66(24)**: 6393-6406 (2011).
- [49] Buzad G., Doherty M., [New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns for Ternary Mixtures](#), *Computers and Chemical Engineering*, **19(4)**: 395-408 (1995).
- [50] Rumpf B., Maurer G., [An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes](#), *Berichte der Bunsengesellschaft fuer physikalische chemie*, **97(1)**: 85-97 (1993).
- [51] Wagner W., Pruss A., ["International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance"](#). Revised According to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16, 893 (1987), *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **22(3)**, 783-787, (1993).

- [52] Thomsen K., *Modeling Electrolyte Solutions with the Extended Universal Quasichemical (UNIQUAC) Model*, *Pure Applied Chemistry*, **77(3)**: 531-542 (2005).
- [53] Snijder E.D., te Riele M.J.M., Versteeg G.F., Van Swaaij W., *Diffusion Coefficients of Several Aqueous Alkanolamine Solutions*, *Journal of Chemical Engineering data*, **38(3)**: 475-480 (1993).
- [54] Versteeg G.F., Van Swaaij W.P., *Solubility and Diffusivity of Acid Gases (Carbon Dioxide, Nitrous Oxide) in Aqueous Alkanolamine Solutions*, *Journal of Chemical Engineering Data*, **33(1)**: 29-34 (1988).

پیوست الف: جدول الف - ۱ - معادله‌های محاسبه شار انتقال جرم

مدل	موارد استفاده شده و شرایط عملیاتی	توضیحات	مرجع
$N_{CO_2} = K_L \times CR^{-0.0087} \times M^{0.894} ([CO_2]^* - [CO_2]_e)$ $CR = \frac{C_{CO_2}}{C_{NH_3}}$ $= \frac{[CO_2] + [HCO_3^-] + [NH_2COO^-] + [CO_3^{2-}]}{[NH_3] + [NH_2COO^-] + [NH_4^+]}$ $M_{CO_2}^2 = \frac{(r_{overall}) \cdot \delta_L}{\left(\frac{D_{L,CO_2}}{\delta_L}\right) \cdot [CO_2]^*}$	جذب توسط کربنات امونیوم جذب در برج پر شده غلظت آمین: ۷۵-۳۰ (mol/m ³) نرخ بارگذاری: ۰/۲۲-۰/۷۸۵ فشار جزئی CO ₂ (kPa): ۱۸-۱۴-۱۰ دما (K): ۳۰۳-۳۰۱	$N_{CO_2} = \text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ $K_L = \text{m/s}$ $P_{CO_2} = \text{kPa}$ $[CO_2] = \text{kmol/m}^3$ سینتیک های مرتبه اول و مرتبه دو برگشت پذیر	[۳۳]
$N_{CO_2} = 1.37 \times K_L^0 \times (\alpha_{CO_2,i})^{0.17} \times (Ha)^{0.90} \times ([CO_2]_i - [CO_2]_b)E$ $= 1.37 \times (\alpha_{CO_2,i})^{0.17} \times (Ha)^{0.90}$ $\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{PZ}}, Ha = \frac{\sqrt{K_{ov} D_{CO_2,i}}}{K_L^0}$	جذب توسط محلول پپرازین غلظت Pz (kmol/m ³): ۰/۱-۳/۱ دما (K): ۳۱۰-۳۰۰ فشار جزئی CO ₂ : تا ۹/۲ kPa نرخ بارگذاری: ۰/۸۷۱-۰/۹۶۲	$N_{CO_2} = \text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ $K_L = \text{m/s}$ $P_{CO_2} = \text{kPa}$ $[CO_2] = \text{kmol/m}^3$ در نظر گرفتن سه واکنش برگشت پذیر مرتبه اول	[۲۹]
$N_{CO_2} = 2.95 \times 10^{-4} K_L (CO_2^* - CO_{2b}) (\alpha)^{-1.2407} \times \left(\frac{P_{CO_2}}{P_t}\right)^{0.8622} \left(\frac{\delta_g}{\delta_L}\right)^{-0.7206} \left(\frac{D_g}{D_L}\right)^{3.2883} (M)^{-0.6864}$	ترکیب درصد آمین: ۲ تا ۸ مولال دما (K): ۳۷۳-۳۱۳ نرخ بارگذاری: ۰/۲۲۶-۰/۴۳۲	$N_{CO_2} = \text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ $K_L = \text{m/s}$ $P_{CO_2} = \text{kPa}$ $[CO_2] = \text{mol/m}^3$	[۱]