

شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی جداسازی دی اکسید کربن از گاز دودکش توسط غشاء پلیمر طبیعی

پویان رضا پور، محمود رضا رحیمی، حکیمه شریفی فرد*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

چکیده: امروزه مشخص شده است که انتشار دی اکسید کربن به عنوان یک گاز گل‌خانه‌ای از مهم‌ترین دلایل ایجاد پدیده گرمایش زمین محسوب می‌شود. نیروگاه‌های فسیلی یکی از عمده‌ترین تولیدکنندگان دی اکسید کربن شناخته شده‌اند. با توجه به این امر جداسازی دی اکسید کربن از گازهایی که توسط دودکش نیروگاه‌های فسیلی به جو رها می‌شوند به عنوان روشی موثر جهت کنترل انتشار این گاز ضروری به نظر می‌رسد. در پژوهش حاضر، جداسازی دی اکسید کربن از گاز دودکش با استفاده از غشاء طبیعی چیتوسان ارائه شده است. در ابتدا مدل ریاضی برای جداسازی دی اکسید کربن با استفاده مدول الیاف تو خالی استفاده شده است؛ به نحوی که جریان گاز داخل پوسته و گاز خنثی (آرگون) در لوله به صورت ناهم سو جهت به حداقل رساندن فشار جزئی دی اکسید کربن در جریان هستند. از نرم افزار *Comsol 6.0*، فرایند فوق و نیز تاثیر تغییرات شرایط مختلف بهره برداری بر روی فرایند بر پایه دینامیک سیالات محاسباتی شبیه سازی شد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیتروژن ۵-۱۵ و تراوایی $1-26 \text{ Barrer}$ می‌باشد. افزایش دما و فشار گاز ورودی تاثیر مثبت بر راندمان جداسازی دارد؛ در حالی که درصد ورودی دی اکسید کربن تاثیر بسزایی نداشته و می‌توان از تاثیر آن صرف نظر کرد.

واژه‌های کلیدی: غشاء چیتوسان؛ دینامیک سیالات محاسباتی؛ جداسازی دی اکسید کربن؛ غشاء زیست تخریب پذیر

KEYWORDS: Chitosan Membrane; Computational Fluid Dynamics; Carbon Dioxide Separation; Biodegradable Membrane

مقدمه

امروزه، غلظت دی اکسید کربن در جو نسبت به غلظت آن در جو ماقبل صنعتی شدن جهان حدود ۴۴ درصد افزایش یافته است و مرتباً در حال افزایش است، برای مثال از 405 ppm در سال ۲۰۱۶ به 412 ppm در سال ۲۰۱۹ افزایش یافته است [۱]. از این رو حذف و جداسازی دی اکسید کربن از گاز حاصل از سوختن مواد آلی حائز اهمیت است.

دی اکسید کربن یکی از گازهای موجود در اتمسفر می‌باشد که از سوختن مواد آلی در حضور اکسیژن کافی بوجود می‌آید. غلظت‌های بالای دی اکسید کربن در جو که عمدتاً از سوخت‌های فسیلی حاصل می‌شود، به عنوان آلاینده به شمار می‌رود. این گاز با به دام انداختن تابش‌های خورشیدی موجب گرم‌تر شدن کره زمین شده و پدیده گرمایش جهانی را ایجاد کرده است.

*E-mail: hakimeh.sharifi@gmail.com

*عهدہ‌دار مکاتبات

نشان نمی‌دهند برای مثال، زیست تخریب‌پذیری پلیمر به منبع پلیمر، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن، به شرایط مورد استفاده (دما، تنش مکانیکی، تنش حرارتی و pH)، به حضور آب در سیستم (هیدرولیز) و به حضور میکروارگانیسم‌ها بستگی دارد [۶].

چیتوسان یک زیست‌پلیمر است که از استیل‌زدایی کیتین (یک پلی ساکارید بسیار فراوان در طبیعت) که توسط پوسته خارجی سخت پوستان، حشرات، اندام‌های نرم تنان و قارچ‌ها به دست می‌آید [۷]. چیتوسان ویژگی‌های خوبی مانند پایداری، فعالیت ضد باکتریایی، پیوندهای مناسب کیلیت، محلول در آب (pH اسیدی)، زیست‌سازگاری و زیست تخریب‌پذیری، غیر سمی و آب‌دوستی را دارد. ساختار چیتوسان دارای نسبت‌های بالایی از گروه‌های آمینه و گروه‌های هیدروکسیل را نشان می‌دهد که این می‌تواند تا حد زیادی جذب دی‌اکسید کربن را به عنوان یک مولکول قطبی در سطح غشا بهبود بخشد به ویژه هنگامی که غشا توسط آب متورم شده است [۸]. غشاء چیتوسان به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای آن که در حدود ۱۷۲ درجه سلسیوس است محکم به نظر می‌رسد. با این حال، هنگامی که غشاء در آب متورم می‌شود دمای انتقال شیشه‌ای آن کاهش یافته و غشاء از حالت شیشه‌ای به حالت لاستیکی تبدیل می‌شود و تراوایی آن افزایش می‌یابد. جدول ۱ تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای مبتنی بر چیتوسان را برای جداسازی گاز دودکش نشان می‌دهد. شبیه‌سازی و مدل‌سازی روش‌های عالی برای مطالعات کمی و کیفی فرآیندهای مهندسی ارائه می‌دهند. اگر با تحقیقات مدل‌سازی نظری ترکیب شوند هزینه‌های کارهای تجربی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهند. شبیه‌سازی و مدل‌سازی دارای روش‌های مختلفی هستند یکی از این روش‌ها دینامیک سیالات محاسباتی است که برای شبیه‌سازی مسائل مربوط به سیالات، در ۳۰ سال گذشته به طور قابل توجهی مورد استفاده قرار گرفته است.

در روش دینامیک سیالات محاسباتی برای شبیه‌سازی مسائلی مانند جریان سیال، انتقال جرم و حرارت، هنگامی که به عنوان معادلات دیفرانسیل جزئی مطرح می‌شوند، ممکن است از محاسبات عددی استفاده شود. دینامیک سیالات محاسباتی محققان را قادر می‌سازد که به سادگی تصویرهای گرافیکی از سرعت، دما، غلظت اجزای محلول و میدان فشاری در دامنه بسازند. نرم‌افزار کامسول یکی از نرم‌افزارهای دینامیک سیالات محاسباتی می‌باشد که روش کار این نرم‌افزار بر پایه‌ی حل معادلات حاکم بر مدل به روش المان محدود است.

یک مفهوم نسبتاً جدید، استفاده از غشاهای گزینش‌پذیر برای جدا کردن اجزای خاص از جریان گاز است. غشاهای موانع نیمه تراوا هستند که می‌توانند مواد را با مکانیزم‌های مختلف (حلالیت/نفوذ، جذب/نفوذ، غربال مولکولی و انتقال یونی) جدا کنند. مکانیزم حلالیت/نفوذ به طور گسترده برای غشاهای جداسازی گاز استفاده شده است [۲]. بر اساس این مکانیزم مولکول‌های گاز در سطح بالادست پرفشار غشاء حل می‌شوند و سپس به سمت دیگر غشاء نفوذ می‌کنند. تراوایی و گزینش‌پذیری پارامترهای عملکردی اصلی فرآیند غشای جداسازی گاز هستند. گزینش‌پذیری غشاء به ضریب نفوذ (گزینش‌پذیری نفوذ) و حلالیت (گزینش‌پذیری حلالیت) مربوط است. حجم آزاد و سختی پلیمر و اندازه مولکولی گاز نفوذ کننده، گزینش‌پذیری نفوذ را تعیین می‌کند. برهمکنش زنجیره‌های پلیمری با مولکول‌های گاز، گزینش‌پذیری حلالیت را تعیین می‌کند. تفاوت در تراکم‌پذیری مولکول‌های گاز و سازگاری بین ماتریس غشاء و مولکول‌های گاز می‌تواند گزینش‌پذیری حلالیت و قابلیت غربال‌گری پلیمر را تعیین کند. از سوی دیگر، اندازه مولکول‌های گاز بر گزینش‌پذیری نفوذ غالب است. بنابراین، گروه‌های عاملی مختلف در پلیمرها، نانوذرات و غیره به طور قابل توجهی بر خواص غشاء و عملکرد جداسازی گاز تأثیر می‌گذارند [۳]. از سال ۱۸۶۶، زمانی که توماس گراهام نفوذ گازها را از طرق غشاهای پلیمری مطالعه کرد، دو دسته از پلیمرها (پلیمرهای شیشه‌ای و پلیمرهای لاستیکی) در غشاهای متراکم برای جداسازی گاز به منظور دستیابی به گزینش‌پذیری و تراوایی بالا مورد استفاده قرار گرفتند. فرآیندهای جداسازی غشایی به خواص مختلف مواد (برای مثال دمای انتقال شیشه‌ای، تراوایی و عوامل جداسازی)، شرایط عملیاتی (برای مثال دما و فشار)، پیکربندی غشاء (برای مثال صفحه‌ی تخت، ماریچی و الباف توخالی)، ساختار غشاء (رابطه با حجم آزاد) و طراحی سیستم بستگی دارد [۴]. استفاده از زیست‌پلیمرها با توجه به خواص زیست تخریب‌پذیری مورد توجه واقع شده‌اند. ایده بدست آوردن پلیمرها از منابع طبیعی برای بیش از دو دهه بررسی شده است. زیست‌پلیمرها عمدتاً توسط ارگانیسم‌های زنده تولید می‌شوند و می‌توانند به‌عنوان واحدهای تکراری مونومری مرتبط با پیوند کووالانسی برای تشکیل مولکول‌های آلی پیچیده شناسایی شوند [۵]. با توجه به ویژگی‌های آن‌ها مانند زیست‌سازگاری، زیست تخریب‌پذیری، قابلیت ترکیب‌پذیری و پایداری زیست محیطی زیست‌پلیمرها می‌توانند یک جایگزین معتبر با توجه به پلیمرهای سنتی فسیلی ارائه دهند. همه زیست‌پلیمرها ویژگی‌های ذکر شده را

جدول ۱- نمونه‌ای از کارهای انجام شده برای جداسازی دی‌اکسید کربن از گاز دودکش بر مبنای غشاء چیتوسان

مرجع	دمای (سلسیوس)	تراوایی (GPU)	گزینه پذیرش	غشاء
[۹]	۱۱۰	۷/۴۲	۲۵۰	Swollen Chitosan
[۱۰]	۹۰	۱۲/۵۰	۵۴	Swollen Chitosan
[۱۱]	۱۱۰	۲۲/۴۰	۸۵۲	Chitosan/sodium alginate
[۱۰]	۹۰	۲۴/۷۰	۸۰	Chitosan/TEPA
[۱۲]	۹۰	۳۹	۲۶۰	Chitosan/PAA
[۱۳]	۸۵	۶۸	۶۵/۳۰	Chitosan/Pebax
[۱۴]	-	۱۴۰	۱۰۳	Chitosan/SF
[۱۵]	دمای اتاق	۲۴۰	۶۳/۴۰	Chitosan/TEA

قبل می‌توان به زیست تخریب پذیر بودن، آب‌دوست بودن و ارزان قیمت بودن آن اشاره کرد [۸] که در حضور رطوبت یا ترکیب غشاء با دیگر مواد می‌تواند به عنوان یک غشاء مناسب برای جداسازی دی اکسید کربن در مقایسه با غشاهای مصنوعی مطرح شود. در جدول ۱ برخی از این انواع غشاء بر پایه چیتوسان بیان شده‌اند.

بخش تجربی

مدول غشایی مورد شبیه سازی به صورت الیاف توخالی بوده که جریان خوراک شامل گاز دی اکسید کربن و نیتروژن با درصدهای ۰/۲ و ۰/۸ در قسمت پوسته وارد شده و جریان گاز آرگون در قسمت لوله بصورت خلاف جهت، برای کاهش و به صفر رساندن فشارجزیی اجزای عبور کرده از غشاء استفاده شده است. غشا از دو لایه انتخاب پذیر (چیتوسان) و محافظ (تفلون) تشکیل شده است. در جدول ۲ مشخصات مربوط به ماژول غشایی آورده شده است که از داده‌های تجربی از [۱۹] استخراج شده است.

بخش نظری

برای شبیه‌سازی و مدل‌سازی یکی از ۵۲ الیاف موجود در مدل انتخاب شده است. الیاف انتخاب شده در جهت شعاعی و محوری به صورت دو بعدی شبیه سازی می‌شود که نسبت به محور لوله متقارن است. جریان خوراک که حاوی دی اکسید کربن و نیتروژن است از بالا در ناحیه پوسته و گاز آرگون به صورت خلاف جهت در ناحیه لوله وارد می‌شود. شکل ۱ نمایی از الیاف را نشان می‌دهد.

کامسول توانایی تحلیل و بررسی مسائل تخصصی و پیچیده در زمینه‌های مختلفی مانند مسائل حیطة مهندسی شیمی، فوتونیک، برق، مواد، مکانیک، نانوفناوری و عمران و همچنین مسائل علوم پایه نظیر ریاضی و شیمی را دارد. مزیت این نرم افزار، فراهم کردن سه مرحله پیش پردازنده، حل‌کننده و پس پردازش می‌باشد که باعث می‌شود کاربر را بی‌نیاز از هرگونه نصب نرم افزارهای دیگر کند.

در زمینه مدل‌سازی و شبیه‌سازی جداسازی دی اکسید کربن با استفاده از غشاء مطالعات کمی صورت گرفته است. مصباح و همکاران [۱۶] جداسازی دی اکسید کربن از گاز دودکش با استفاده از غشاء کانتکتور پلی‌پروپیلن در حضور جاذب‌های مختلف و بررسی اثرات عوامل مختلف از جمله سرعت گاز، دمای جاذب، غلظت جاذب و مشخصات ماژول غشای فیبرتوخالی را گزارش کرده‌اند. یان کاو و همکاران [۱۷]. جداسازی دی اکسید کربن با استفاده از غشاء پلیمری و استفاده از نانوسیال‌ها به عنوان جاذب و بررسی اثرات عوامل مختلف از جمله غلظت حلال، سرعت حلال و گاز در ماژول، تخلخل غشاء را گزارش کرده‌اند. فرجامی و همکاران [۱۸] جداسازی دی اکسید کربن از گاز دودکش با استفاده از غشاء کانتکتور پلی وینیلیدن فلوراید در حضور جاذب را مطالعه کرده و اثرات عوامل مختلف از جمله سرعت گاز، دمای جاذب، طول ماژول غشای فیبرتوخالی و جهت حرکت جریان را بررسی کرده‌اند.

در پژوهش حاضر، شبیه‌سازی دینامیک سیالات محاسباتی غشاء چیتوسان در حالت خشک با استفاده از نرم افزار کامسول، به جهت بررسی خواص خود چیتوسان و شرایط عملیاتی مختلف، بر میزان جداسازی دی اکسید کربن از گاز دودکش مورد بررسی قرار گرفته است. از مزیت‌های اصلی چیتوسان نسبت به کارهای

جدول ۲- مشخصات مازول غشایی

واحد	مقدار	مشخصه
ساتی متر	۲۳	طول غشاء
میلی متر	۱/۳	شعاع داخلی غشاء
میلی متر	۲۰	شعاع مدول
میکرومتر	۶۵	ضخامت چیتوسان
میکرومتر	۷۴۸	ضخامت لایه محافظ
بی بعد	۰/۸	تخلخل لایه محافظ
بی بعد	۸/۱	انحنای
بی بعد	۵۲	تعداد الیاف

معادلات حاکم

معادلات ناحیه پوسته

معادله انتقال جرم برای اجزای موجود در خوراک به صورت معادله ۱ است [۲۰].

$$\nabla \cdot (-D_i C_i + C_i u) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i \quad (1)$$

که در اینجا C_i غلظت (mol/m^3)، D_i ضریب نفوذ اجزاء (m^2/s)، u بردار سرعت (m/s) و R_i ترم واکنش شیمیایی ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$) می باشد. معادله انتقال جرم برای دی اکسید کربن در ناحیه پوسته با اعمال پایا بودن و نداشتن واکنش به شکل معادله ۲ است که در این معادله شار اجزاء از قانون فیک پیروی می کند.

$$D_{i-shell} \left[\frac{\partial C_{i-shell}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i-shell}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i-shell}}{\partial z^2} \right] = V_{z-shell} \frac{\partial C_{i-shell}}{\partial z} \quad (2)$$

برای توصیف سرعت در ناحیه پوسته از مدل سطح آزاد هایل استفاده شده است که به صورت رابطه ۳ می باشد [۱۶].

$$V_{z-shell} = \tau u \left[1 - \left(\frac{r_r}{r_f} \right) \right] \times \left[\frac{(r/r_f)^2 - (r_r/r_f)^2 + \tau \ln(r_f/r)}{\tau + (r_f/r_f)^2 - \tau (r_r/r_f)^2 + \tau \ln(r_f/r_f)} \right] \quad (3)$$

شعاع های r_f و r_r به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است. شعاع فرضی اطراف الیاف که جریان سیال تحت تاثیر غشاء می باشد و r_f به صورت رابطه ۴ تعریف می شود [۱۶].

$$r_f = \left(\frac{1}{1-\phi} \right)^{1/2} r_r \quad (4)$$

که ϕ جز حجمی فضای خالی است (رابطه ۵):

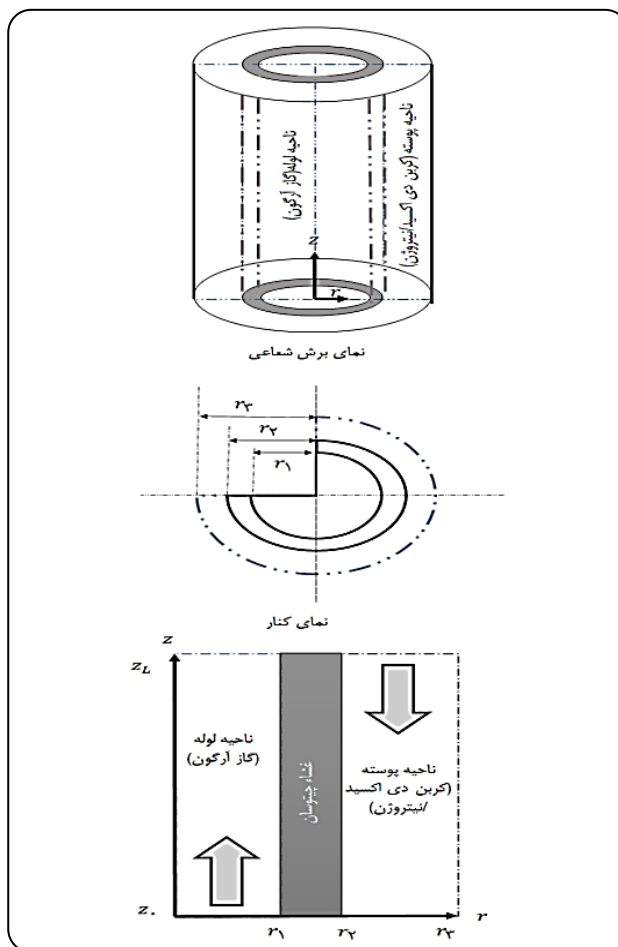
$$1 - \phi = \frac{n r_f^2}{R^2} \quad (5)$$

که n تعداد الیاف ها و R شعاع مدول غشایی می باشد. روابط مخلوط گازی مانند چگالی (رابطه ۶)، ضریب نفوذ (رابطه ۷) به صورت زیر است.

$$P = \rho RT \sum_1^i \frac{1}{x_i M w_i} \quad (6)$$

که T دما بر حسب K ، R ثابت گازها، Mw جرم مولکولی، x درصد مولی و ρ چگالی می باشد. ضریب نفوذ برای مخلوط دوتایی گازی از رابطه Wilke-Lee استفاده می شود که به صورت رابطه ۷ می باشد [۲۰].

$$D_{ij} = \frac{1.881 e^{-\gamma T^{1.5}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}}{P \sigma_{ij} \Omega_d} \quad (7)$$



شکل ۱- نمایی از غشاء شبیه سازی شده

مفروضات شبیه سازی را می توان به صورت زیر خلاصه کرد.

- شرایط شبیه سازی حالت پایا و همدم است؛
- پروفایل سرعت سیال به صورت توسعه یافته است؛
- مخلوط گازی از حالت گاز ایده آل پیروی می کند؛
- با تعیین دبی مناسب گاز آرگون فشار جزئی اجزاء در حین فرایند در لوله نزدیک به صفر و در شبیه سازی صفر در نظر گرفته شده است؛

جدول ۳- پارامترهای مدل

پارامتر	مقدار	واحد
A	۱/۰۶۰	بی بعد
B	۰/۱۵۶	بی بعد
C	۰/۱۹۳	بی بعد
D	۰/۴۷۶	بی بعد
E	۱/۰۳۵	بی بعد
F	۱/۵۲۹	بی بعد
G	۱/۷۶۴	بی بعد
H	۳/۸۹۴	بی بعد
σ_{CO_2}	۳/۴۵۸	انگستروم
σ_{N_2}	۳/۴۵۸	انگستروم
$\frac{\varepsilon_{CO_2}}{K}$	۱۰۷/۴	درجه کلومین
$\frac{\varepsilon_{N_2}}{K}$	۱۰۷/۴	درجه کلومین
جرم مولکولی دی اکسید کربن	۴۴/۰۰۹	g/mol
جرم مولکولی نیتروژن	۲۸/۰۱۳	g/mol
R	۸/۳۱۴	j/k

جدول ۴- شرط مرزی در ناحیه پوسته

مرز	شرط مرزی
Z=L	$C_{i,in} = C_i$
Z=0	$-nD_i \nabla C_i = 0$
Z=L	$V_{inlet} = V_i$
Z=0	$P = P_s$

که k_{D10} و ΔH_{kd} عامل پیش‌نمایی و انرژی فعال‌سازی ثابت هنری (Kj/mol)، c'_{H0} برابر c'_H در دمای رفرنس T_0 ، T_g دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر (k')، b_{i0} ضریب پیش‌نمایی، ΔH_b انرژی فعال‌سازی ثابت تمایل (Kj/mol) است.

نفوذ: نفوذپذیری گاز در غشاء با در نظر گرفتن تحرک محدود گاز در سایت‌های لانگمویر همراه با تحرک گاز در سایت‌های هنری توسعه داده شده است. بیان برای تخمین شار نفوذ از طریق غشاء به صورت معادله ۱۷ است.

$$j = -D_H \frac{dc_H}{dx} - D_D \frac{dc_D}{dx} \quad (17)$$

که D_H و D_D به ترتیب ضریب نفوذ در رژیم هنری (cm^2/s) و در رژیم لانگمویر (cm^2/s) می‌باشد. روابط D_H و D_D از رابطه آرنیوس پیروی می‌کند و به صورت رابطه ۱۸ و ۱۹ می‌باشد.

که در آن σ_{ij} یک اثر فعل و انفعال برای مخلوط باینری است که می‌توان به صورت زیر بیان کرد.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (8)$$

Ω_d انتگرال برخورد نفوذ است که توسط رابطه زیر بیان می‌شود.

$$\Omega_d = \frac{A}{\theta^B} + \frac{C}{\exp(D\theta)} + \frac{E}{\exp(F\theta)} + \frac{G}{\exp(H\theta)} \quad (9)$$

$$\theta = \frac{KT}{\varepsilon_{ij}} \quad (10)$$

که k ثابت بولتزمن و ε_{ij} پارامتر پتانسیل لنارد-جونز است که نیروی بین مولکولی را توصیف می‌کند و به صورت زیر می‌باشد.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (11)$$

پارامترهای استفاده شده در مدل از نرم افزار کامسول استخراج شده و در جدول ۳ آورده شده است. شرایط مرزی در ناحیه پوسته در جدول ۴ آورده شده است.

معادلات ناحیه غشاء

غشاء از دو ناحیه لایه‌ی انتخاب‌پذیر (چیتوسان) و لایه محافظ (تفلون) تشکیل شده است. انتقال جرم در پلیمرهای شیشه‌ای (چیتوسان) از مدل حالت دوگانه پیروی می‌کند. این مدل شامل دو فرایند جذب و نفوذ است.

جذب: ضریب حلالیت اجزاء در غشاء چیتوسان از مجموع دو حلالیت لانگمویر (رابطه ۱۳) و هنری (رابطه ۱۲) بدست می‌آید.

$$S_{Henry,i} = k_{D_i} \quad (12)$$

$$S_{Langmuir,i} = \frac{c'_{H_i} b_i}{1 + \sum b_i p_i} \quad (13)$$

که s ضریب حلالیت ($cm^3 (STP) / cm^3 \cdot cmHg$)، k_D ضریب حلالیت هنری ($cm^3 (STP) / cm^3 \cdot cmHg$)، c'_H غلظت اشباع گاز در حالت لانگمویر ($cm^3 (STP) / cm^3$)، b ثابت تمایل لانگمویر گاز ($1/cmHg$)، p فشار جزئی ($cmHg$) می‌باشد [۱۹]. روابط k_D و c'_H و b به ترتیب با رابطه‌های ۱۴-۱۵-۱۶ تعریف می‌شوند [۱۹].

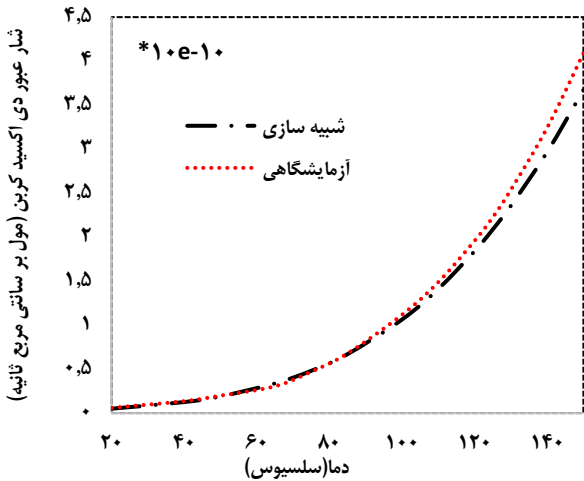
$$k_{D_i} = k_{D_{i,0}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{kD}}{RT}\right) \quad (14)$$

$$c'_{H_i} = -\frac{c'_{H_{i,0}}}{(T_g - T)} + c'_{H_{i,1}} \quad (15)$$

$$b_i = b_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{b_i}}{RT}\right) \quad (16)$$

جدول ۵- شرط مرزی در ناحیه غشاء

مرز	شرط مرزی
$r=r_1$	$C_i = 0$
$r=r'_1$	$C_{i,teflon} = C_{i,chitosan}$
$r=r_2$	$C_{i,chitosan} = C_{i,shell} * solubility$



شکل ۲- شار عبوری دی اکسید کربن در فشار ۱,۵ اتمسفر و دبی خوراک ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه در بازه دمایی ۲۰ الی ۱۴۰ درجه سلسیوس برای دو حالت آزمایشگاهی و شبیه سازی

مقادیر شار عبور کرده دی اکسید کربن در شبیه سازی در محدوده مقادیر تجربی بوده و خطای آن را می توان ناشی از: (۱) وجود مقدار ناچیز رطوبت و تاثیر مثبت آن به عنوان حامل دی اکسید کربن درون غشاء و انتقال دی اکسید کربن به روش انتقال تسهیل یافته، (۲) خطای ناشی از فرموله کردن پارامترهای حلالیت و نفوذ و ... اشاره کرد.

توزیع غلظت

گرادیان غلظت در قسمت خوراک و غشا در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس و فشار ۱,۵ اتمسفر در شکل ۳ نشان داده شده است. در $z=L$ فاز خوراک وارد می شود و در آنجا غلظت دی اکسید کربن در بیشترین مقدار خود می باشد. با جریان یافتن گاز درون قسمت خوراک، دی اکسید کربن درون غشاء حل شده و به دلیل اختلاف فشار به سمت دیگر غشا نفوذ می کند. با توجه به یکدست بودن پروفایل غلظت می توان نتیجه گرفت مکانیزم نفوذ بر جریان همرفتی در ناحیه پوسته غالب است. در ناحیه غشاء چیتوسان، در ورودی الیاف، به دلیل بالا بودن فشار جزئی گاز دی اکسید کربن باعث شده است بیشترین میزان حل شدن گاز دی اکسید کربن در چیتوسان را داشته باشیم. با حرکت در طول الیاف به دلیل کاهش فشار جزئی دی اکسید کربن میزان گاز کربن دی اکسید حل شده نیز کاهش می یابد.

$$D_D = D_{D0} \exp\left(\frac{\Delta H_{DD}}{RT}\right) \tag{18}$$

$$D_H = D_{H0} \exp\left(\frac{\Delta H_{HD}}{RT}\right) \tag{19}$$

که D_{D0} و D_{H0} فاکتورهای هر نمایی (cm^2/s) و ΔH_{DD} و ΔH_{DH} به ترتیب انرژی های فعال سازی نفوذ هنری (Kj/mol) و نفوذ لانگمویر (Kj/mol) می باشد [۱۹]. ثوابت حلالیت و نفوذ از پژوهش آزمی و همکاران [۱۹] استخراج شده است. در ناحیه چیتوسان معادله انتقال جرم با اعمال فرض حالت پایا به صورت رابطه ۲۰ می باشد [۲۰].

$$D_{i_chitosan} \left[\frac{\partial C_{i_chitosan}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i_chitosan}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i_chitosan}}{\partial z^2} \right] = 0 \tag{20}$$

که ضریب نفوذ از ضریب نفوذ هنری و لانگمویر بدست می آید. در ناحیه لایه محافظ معادله انتقال جرم با اعمال فرض حالت پایا به صورت رابطه ۲۱ می باشد [۲۰].

$$D_{i_teflon} \left[\frac{\partial C_{i_teflon}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{i_teflon}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i_teflon}}{\partial z^2} \right] = 0 \tag{21}$$

که ضریب نفوذ در لایه محافظ (تفلون) از رابطه ۲۲ بدست می آید [۱۷].

$$D_{i_teflon} = D_{i_teflon} \left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) \tag{22}$$

ε تخلخل و τ ضریب پیچش می باشد که از رابطه ۲۳ استخراج می شود [۱۷].

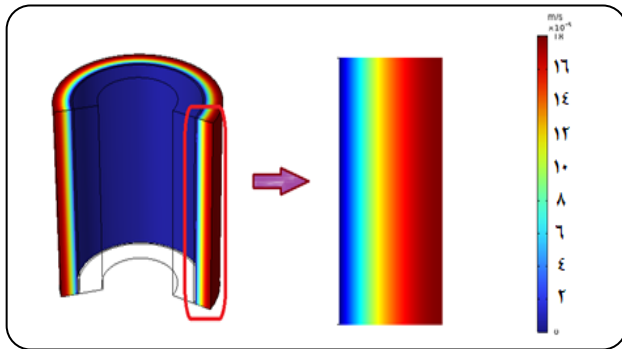
$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \tag{23}$$

شرایط مرزی در ناحیه غشا در جدول ۵ آورده شده است. در ناحیه لوله با توجه به فرضیات در نظر گرفته شده برای شبیه سازی و مدل سازی فشار جزئی اجزا صفر در نظر گرفته شده و از حل معادلات صرف نظر شده است.

نتایج

اعتبارسنجی مدل

به منظور اطمینان از درستی شبیه سازی ابتدا نتایج شبیه سازی با داده های تجربی لوئی عبدالرئوف آزمی [۱۹] در شکل ۲ مقایسه شده اند. به منظور مقایسه صحیح قابل اعتبار، تمامی شرایط بر اساس مطالعه تجربی لوئی عبدالرئوف آزمی در نظر گرفته شده است.



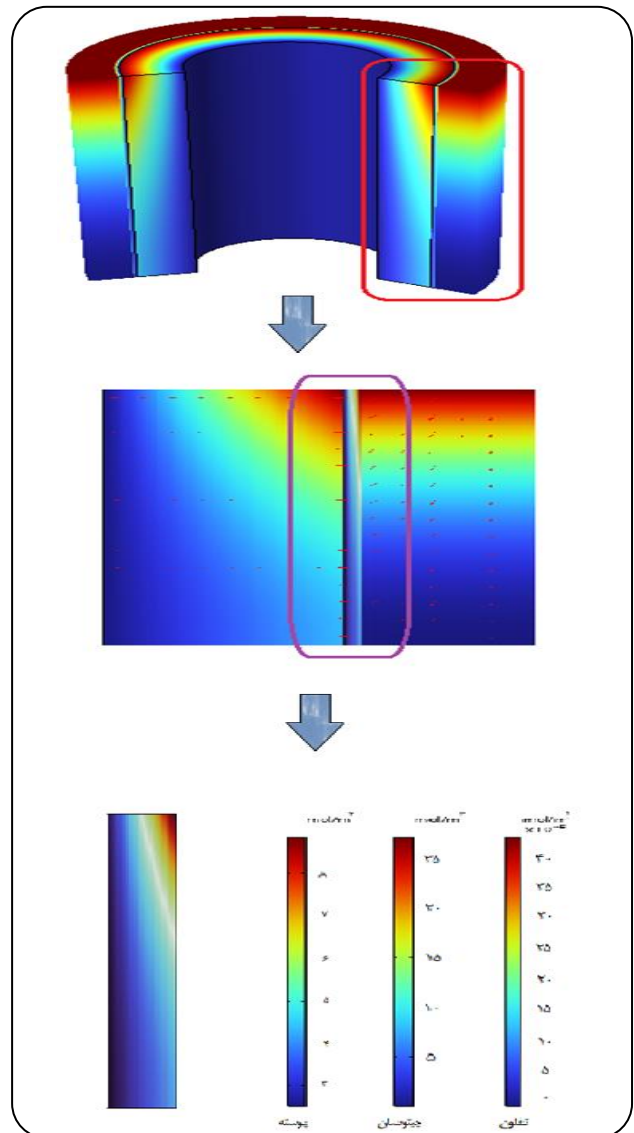
شکل ۲- پروفایل سرعت ناحیه پوسته در دبی خوراک ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه

تأثیر دما بر راندمان جداسازی

حلالیت دی اکسید کربن و نیتروژن در غشاء، با توجه به اینکه گرمای واکنش حلالیت (ΔH_{kd} و ΔH_b) منفی می‌باشد، گرمازا است و طبق اصل لوشاتلیه افزایش دما باعث کمتر شدن حلالیت دی اکسید کربن در غشاء می‌شود، این در حالی است که افزایش دما تأثیر شایانی بر روی ضریب نفوذ دارد و افزایش ضریب نفوذ را به دنبال خواهد داشت [۱۹]. میزان شار عبوری از غشاء با میزان تراوایی (حلالیت*نفوذ) رابطه مستقیم دارد و با افزایش دما می‌توان تراوایی و در نتیجه میزان شار عبوری از غشاء را افزایش داد که منجر به جداسازی بیشتر می‌شود [۱۹]. باید در نظر داشت افزایش دما باعث کاهش انتخاب پذیری می‌شود و با نزدیک شدن به دمای انتقال شیشه‌ای غشاء چیتوسان (۱۷۲ درجه سلسیوس)، باعث تغییر در ساختار غشاء می‌شود [۱۹]. در فرایندهایی که خلوص جریان عبور کرده از غشاء حائز اهمیت است کاهش خلوص با افزایش دما باید مد نظر طراح باشد. با توجه به شکل ۵ کم ترین میزان جداسازی در دمای ۲۰ درجه سلسیوس برابر ۶/۵۷٪ است که با افزایش دما راندمان جداسازی بصورت تقریباً خطی افزایش پیدا کرده و به ۶۷/۶۲٪ در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس می‌رسد.

تأثیر دبی ورودی خوراک بر روی درصد جداسازی

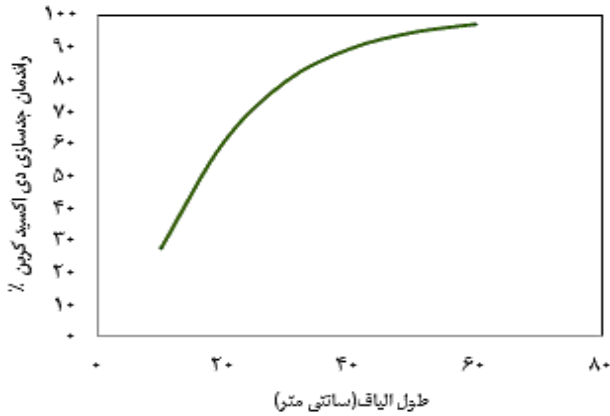
با افزایش دبی خوراک سرعت ورود خوراک افزایش می‌یابد که باعث می‌شود زمان ماند خوراک درون مدول کاهش یابد. کاهش زمان ماند زمان لازم برای حل شدن و نفوذ در غشاء را به اجزا نمی‌دهد و باعث کاهش درصد جداسازی می‌شود و تأثیر منفی بر روی جداسازی دارد [۱۶-۱۷-۱۸]. شکل ۶ درصد جداسازی دی اکسید کربن در دبی‌های خوراک از ۱۰۰-۱۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه در فشار ۱/۵ اتمسفر و دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد که در با افزایش دبی از ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه به ۱۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه



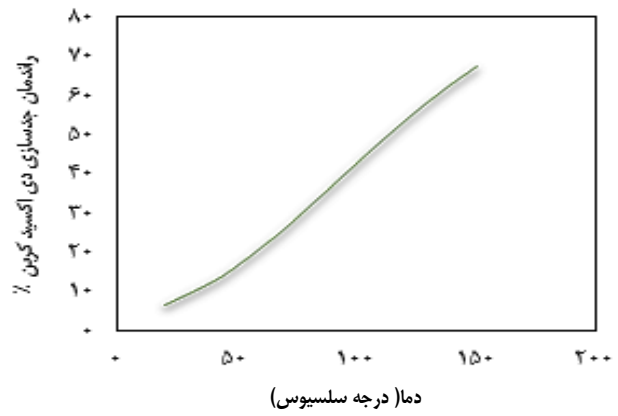
شکل ۳- گرادیان غلظت در قسمت خوراک و غشاء در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس و فشار ۱/۵ اتمسفر

پروفایل سرعت

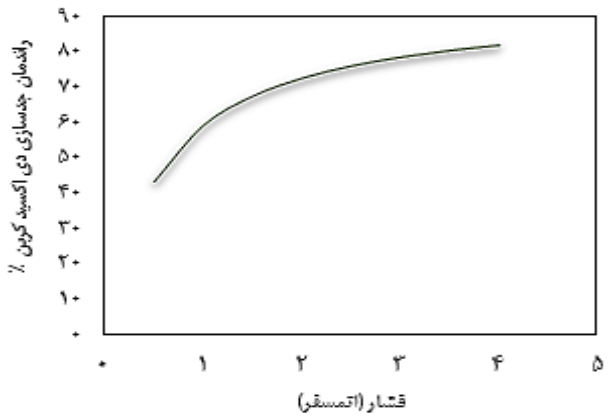
پروفایل سرعت گاز خوراک از مدل سطح آزاد هاپل پیروی می‌کند. روی سطح غشا به دلیل عدم لغزش سیال کمترین سرعت (صفر) و بر روی پوسته (T_3) که مرز تقریبی بین دو الیاف در نظر گرفته شده است به بیشترین مقدار خود می‌رسد. در لایه‌های گاز نزدیک به سطح غشا سرعت برای دبی خوراک ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه در حدود یک هشتم سرعت ماکسیمم می‌باشد (شکل ۴). با توجه به کم بودن سرعت، میزان انتقال جرم توسط مکانیزم نفوذ نسبت به جابجایی، در نزدیک سطح غشاء، اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند.



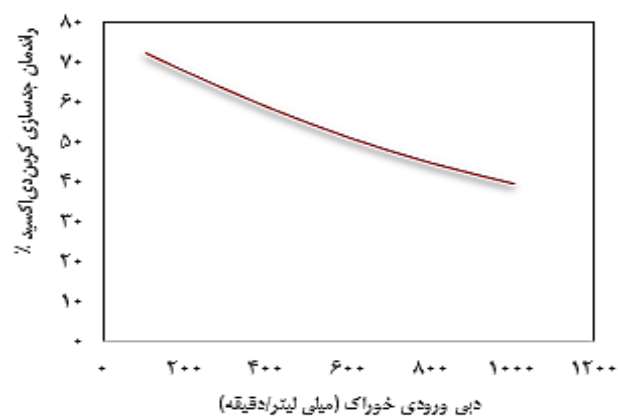
شکل ۷- تاثیر طول الیاف بر راندمان جداسازی (در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس، فشار ۱/۵ اتمسفر و دبی خوراک ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه)



شکل ۵- تاثیر دما بر راندمان جداسازی (در فشار ۱/۵ اتمسفر و دبی خوراک ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه)



شکل ۸- تاثیر فشار بر راندمان جداسازی (در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و دبی خوراک ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه)



شکل ۶- تاثیر دبی خوراک بر راندمان جداسازی (در فشار ۱/۵ اتمسفر و دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس)

تأثیر فشار بر راندمان جداسازی

تغییرات فشار بر روی دو پارمتر: (۱) ضریب حلالیت لانگمویر (۲) زمان ماند خوراک تأثیر دارد که در ادامه به بررسی آنها می‌پردازیم. ضریب حلالیت لانگمویر: افزایش فشار بر روی ضریب حلالیت تأثیر ناچیزی دارد. افزایش فشار باعث کاهش ضریب حلالیت لانگمویر دی اکسید کربن در غشاء می‌شود [۱۹]. کاهش حلالیت کاهش تراوایی و به طبع کاهش راندمان جداسازی را به همراه دارد. زمان ماند: زمان ماند خوراک به دو عامل: (۱) سرعت گاز خوراک ورودی (۲) ضریب نفوذ گاز بستگی دارد [۱۷-۱۸]. افزایش فشار با ضریب نفوذ گاز رابطه عکس داشته و باعث کاهش ضریب نفوذ دی اکسید کربن در جریان خوراک می‌شود. با ثابت در نظر گرفتن سرعت خوراک و کاهش ضریب نفوذ زمان ماند خوراک افزایش پیدا می‌کند که به طبع آن راندمان جداسازی بیشتری را خواهیم داشت. شکل ۸ تغییرات راندمان جداسازی را در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و

راندمان جداسازی از ۷۲/۳۷٪ به ۳۹/۶۵٪ کاهش می‌یابد. تغییرات راندمان جداسازی نسبت به تغییرات دبی خوراک تقریباً رابطه خطی دارد. با توجه به شکل ۶ با کمتر کردن دبی خوراک تا حد ممکن که شرایط عملیاتی اجازه دهد می‌توان راندمان جداسازی را افزایش داد.

تأثیر طول الیاف بر راندمان جداسازی

با افزایش طول الیافها سطح انتقال جرم (سطح غشاء) افزایش می‌یابد میزان شار عبوری طبق قانون فیک رابطه مستقیم با سطح غشاء دارد و افزایش سطح غشاء راندمان جداسازی را بهبود می‌بخشد [۱۷]. با توجه به شکل ۷ راندمان جداسازی دی اکسید کربن با افزایش طول غشا از ۱۰ سانتی متر به ۶۰ سانتی، از ۲۷/۶۳٪ به ۹۷/۱۶٪ می‌رسد. طول الیاف با توجه به راندمان جداسازی مورد نظر و هزینه عملیاتی می‌تواند بهینه‌سازی شود که با توجه به شکل ۷ بیشترین طول موثر الیاف می‌توان ۴۰ سانتی متر در نظر گرفت.

و انتخاب‌پذیری کاهش می‌یابد. افزایش فشار باعث افزایش زمان ماند شده و اثر مثبتی بر راندمان جداسازی دارد. افزایش شدت جریان گاز خوراک ورودی با توجه به کاهش زمان ماند دی‌اکسید کربن در سیستم موجب کاهش راندمان جداسازی می‌گردد. افزایش طول لوله باعث افزایش سطح غشاء می‌شود. با افزایش سطح غشاء راندمان جداسازی افزایش می‌یابد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که گزینش‌پذیری دی‌اکسید کربن/نیتروژن ۵-۱۵ و تراوایی Barrer ۱-۲۶ می‌باشد.

دبی خوراک ۲۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه نشان می‌دهد که با توجه آن با افزایش فشار از ۰٫۵ اتمسفر به ۴ اتمسفر راندمان جداسازی از ۴۳/۵۲٪ به ۸۲/۰۵٪ افزایش می‌یابد. با توجه به هزینه عملیاتی افزایش فشار و شیب تغییرات راندمان جداسازی نسبت به تغییر فشار می‌توان نقطه بهینه را ۱٫۵-۲ اتمسفر در نظر گرفت که راندمان جداسازی در این بازه ۶۷/۶۲ - ۷۲/۷۰٪ می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از شبیه‌سازی سیستم غشایی برای جداسازی دی‌اکسید کربن از مخلوط دی‌اکسید کربن/نیتروژن و مقایسه‌ی آنها با روند نظری مورد انتظار نشان می‌دهد این مدل ارائه شده قابلیت پیش‌بینی رفتار سیستم را دارا بوده و می‌تواند به نحو موثری در مطالعه رفتار سیستم در شرایط مختلف بهره‌برداری، مورد استفاده قرار گیرد. دما یکی از مهم‌ترین پارامترها در جداسازی می‌باشد و با افزایش دما میزان تراوایی به طور قابل توجهی افزایش

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۰۴

مرجع

- [1] Russo F., Galiano F., Iulianelli A., Basile A., Figoli A., [Biopolymers for Sustainable Membranes in CO₂ Separation: A Review](#). *Fuel Processing Technology*. **213(1)**: 106643 (2021).
- [۲] دهبان، امین، کارگری، علی، ذکایی آشتیانی، فرزین. کاربرد روش جدایی فازی القا شده توسط بخار برای ساخت غشای فراتصفیه بر پایه پلی فنیل سولفون. *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*. **۳۹(۱)**: ۱۸۹-۲۰۳ (۱۳۹۹).
- [3] Baker RW., [Membrane Technology and Applications](#). John Wiley & Sons, (2012).
- [4] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., [Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art](#), *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**: 4638-4663 (2009).
- [5] Othman S.H., [Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-Sized Filler](#), *Agric. Agric. Sci. Procedia*. **2**: 296-303 (2014).
- [6] Pathak VM., [Review on the Current Status of Polymer Degradation: A Microbial Approach](#). *Bioresources and Bioprocessing*; **4(1)**: 1-31 (2017).
- [7] Zargar V., Asghari M., Dashti A., [A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications](#), *ChemBioEng Rev.* **2**: 204-226 (2015).
- [8] Abdul Khalil H.P.S., Saurabh C.K., Adnan A.S., Nurul Fazita M.R., Syakir M.I., Davoudpour Y., Rafatullah M., Abdullah C.K., Haafiz M.K.M., Dungani R., [A Review on Chitosan-Cellulose Blends and Nanocellulose Reinforced Chitosan Biocomposites: Properties and Their Applications](#), *Carbohydr. Polym.* **150**: 216-226 (2016).
- [9] El-Azzami LA., Grulke EA., [Carbon Dioxide Separation from Hydrogen and Nitrogen by Fixed Facilitated Transport in Swollen Chitosan Membranes](#). *JmembrSci.* **323**: 225-234 (2008).

- [10] Prasad B., Mandal B., CO₂ Separation Performance by Chitosan/Tetraethylenepentamine/Poly (Ether Sulfone) Composite Membrane. *J Appl Polym Sci* .**134**: 45206 (2017).
- [11] El-Azzami LA., Grulke EA., Carbon Dioxide Separation from Hydrogen and Nitrogen: Facilitated Transport in Arginine Salt–Chitosan Membranes. *JmembrSci*. **328**: 15–22 (2009).
- [12] Prasad B., Mandal B., Preparation and Characterization of CO₂-Selective Facilitated Transport Membrane Composed of Chitosan and Poly (Allylamine) Blend for CO₂/N₂ Separation. *J Ind Eng Chem*, **66**: 419–429 (2018).
- [13] Liu Y., Yu S., Wu H., Li Y., Wang S., Tian Z., et al., High Permeability Hydrogel Membranes of Chitosan/Polyether-Block-Amide Blends for CO₂ Separation. *JMembrSci* **469**: 198–208 (2014).
- [14] Prasad B., Mandal B., Moisture Responsive and CO₂ Selective Biopolymer Membrane Containing Silk Fibroin as a Green Carrier for Facilitated Transport of CO₂. *JMembrSci* **550**: 416–426 (2018).
- [15] Yu M., Dai Y., Yang K., Li H., Guo H., He G., TEA Incorporated CS Blend Composite Membrane for High CO₂ Separation Performance. *RSC Adv*, **6**: 27016–27019 (2016).
- [16] Mesbah M., Jafari M., Soroush E., Shahsavari S., Mathematical Modeling and Numerical Simulation of CO₂ Removal by Using Hollow Fiber Membrane Contactors. *Iranian Journal of Oil and Gas Science and Technology*. **6(4)**: 80-96 (2017)
- [17] Cao Y., Alizadeh SM., Fouladvand MT., Khan A., Nakhjiri AT., Heidari Z., Pelalak R., Kurniawan TA., Albadarin AB., Mathematical Modeling and Numerical Simulation of CO₂ Capture Using MDEA-Based Nanofluids in Nanostructure Membranes. *Process Safety and Environmental Protection*. **148(1)**: 1377-85 (2021)
- [18] Farjami M., Moghadassi A., Vatanpour V., Modeling and Simulation of CO₂ Removal in a Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membrane Contactor with Computational Fluid Dynamics. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. **98**: 41-51 (2015)
- [19] El-Azzami LA., CO₂-Selective Membrane for Fuel Cell Applications. (2006)
- [20] Tahmasbi D., Hossainpour S., Babaluo AA., Rezakazemi M., Souq SS., Younas M., Hydrogen Separation from Synthesis Gas Using Silica Membrane: CFD Simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*. **45(38)**:19381-90 (2020)