

مکانیزم‌های جداسازی گازها توسط غشاء

حسین احدی^۱، مریم میرزایی^{۱*}، مجتبی شریعتی نیاسر^۱

۱- دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و نانوفناوری

کد پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵ maryammirzaei@ut.ac.ir

چکیده:

فرآیندهای غشایی به علت پتانسیل بالا و عملکرد عالی طی چند دهه اخیر مورد توجه محققان بسیار زیادی قرار داشته است. از غشاهای در فرآیندهای متنوعی از جمله جداسازی گازها استفاده شده و همواره سعی بر بهبود و ارتقای آنها بوده تا به مرحله صنعتی برسند.

برای این منظور شناسایی مکانیزم‌های مختلفی که در جداسازی گازها توسط غشاء وجود دارد ضروری می‌باشد. بطور کلی می‌توان دو مکانیزم حلالیت- نفوذ و مکانیزم جریانی را برای غشاهای متصور بود. مکانیزم اول برای غشاهای غیر متخلخل کاربرد داشته و مکانیزم جریانی، که خود به چند مکانیزم قابل تقسیم است به غشاهای متخلخل مرتبط می‌شود. در این نوشته به معرفی و شرح این مکانیزم‌ها پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: جداسازی گازی غشاء، مکانیزم حلالیت-نفوذ، مکانیزم جریانی

۱- مقدمه:

قانون برای جداسازی ایزوتوپ‌های $U^{235}F_6$ و $U^{238}F_6$ توسط غشای فلزی در مقیاس صنعتی استفاده شد [۲]. کتاب‌ها و مقالات بسیاری در زمینه جداسازی گازها توسط غشاهای پلیمری منتشر شده است. مکانیزم‌های انتقال جرم در غشاهای با توجه به اندازه حفرات غشاء می‌تواند به دو دسته کلی حلالیت-نفوذ^۲ و مکانیزم جریانی^۳ تقسیم‌بندی کرد. این مکانیزم‌ها خود به مکانیزم‌های دیگری تقسیم می‌شوند که به آنها اشاره خواهد شد. البته استفاده توأم از حلال‌های شیمیایی و غشاهای متخلخل در جداسازی گازها نیز کاربرد فراوانی پیدا کرده است. در این خصوص می‌توان بطور ویژه به تماس‌دهنده‌های غشایی^۴ (MC) به شکل الیاف میان‌تهی^۵ که قابلیت زیادی برای صنعتی شدن دارند اشاره کرد [۳-۷]. هرچند این نوع غشاهای بیشتر بنام MC معروف‌اند اما می‌توان آنها را در دسته کلی تری، یعنی غشاهای مایع^۶، طبقه‌بندی کرد. مکانیزم جداسازی توسط این غشاهای به میزان حلالیت گاز در محلول، سینتیک واکنش شیمیایی محلول با گاز، نفوذ از حفرات غشاء و نفوذ از محلول بستگی دارد.

جداسازی مخلوط‌های گازی توسط غشاء در دهه‌های اخیر، از آزمایشگاه‌ها به صنایع رسیده و نقش مهمی در جایگزینی روش‌های سنتی و مرسوم ایفا می‌کند. اغلب غشاهای بکار رفته پلیمری و آلی هستند و گزینش‌پذیری قابل قبولی را فراهم می‌کنند. از غشاهای غیر آلی می‌توان به آلیاژهای پالادیوم، سرامیکی و زئولیت‌ها اشاره کرد. آلیاژ پالادیوم چند سالی است که در مقیاس صنعتی برای تولید هیدروژن با خلوص بالا استفاده می‌شود [۱].

تاریخچه مطالعه در زمینه جداسازی گازها به توماس گراهام در دهه ۱۸۵۰ برمی‌گردد. گراهام حدود ۲۰ سال به اندازه‌گیری و مطالعه تراوش انواع مختلفی از گازها پرداخت و اولین بیان از مکانیزم حلالیت - نفوذ^۱ را ارائه داد. مطالعات او در زمینه غشاهای متخلخل نیز به تبیین قانون نفوذ گراهام منجر شد. طبق این قانون میزان عبور گاز در غشاهایی با تخلخل کوچکتر از حدود $0.1 \mu m$ با جذر وزن مولکولی نسبت عکس دارد (معیار دقیق‌تر برای اندازه حفره و صدق قانون گراهام در ادامه بیان می‌شود). این امر در جداسازی گازی که به روش‌های متداول بسیار سخت جدا می‌شوند، همانند ایزوتوپ‌ها، بسیار مهم و قابل توجه است. اولین بار در سال‌های ۱۹۴۳ تا ۱۹۴۵ از این

1- Solution-diffusion model

2- Solution-Diffusion
3- Pore flow mechanism
4- Membrane Contactors
5- Hollow fiber
6- Liquid Membrane

۲- مکانیزم حلالیت-نفوذ:

در جداسازی گازها توسط غشاهای پلیمری غیر متخلخل و غشاهای مایع مکانیزم حلالیت - نفوذ حاکم می‌باشد. جداسازی در فرآیندهایی مانند اسمز معکوس، نفوذ-تبخیر^۱ و جداسازی گازها توسط غشاهای متراکمی که فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری آنها کمتر از 5 \AA است در این مکانیزم طبقه‌بندی می‌شوند [۸]. این اندازه در محدوده‌ی حرکت و لرزش‌های مولکولی است و فضاهای خالی در یک جای ثابت قرار ندارند. بر اساس این مکانیزم ذره‌ها ابتدا از لایه مرزی تشکیل شده بر روی سطح غشاء به سمت غشاء نفوذ کرده سپس عمل جذب اتفاق افتاده و بعد از نفوذ، از سمت دیگر غشاء جدا می‌شوند. نکته قابل توجهی که در این مدل وجود دارد این است که عمل جداسازی به دو علت، یعنی تفاوت در حلالیت و تفاوت در نفوذپذیری صورت می‌پذیرد. بنابراین می‌توان اجزایی را که از نظر اندازه تقریباً یکسان هستند ولی حلالیت متفاوتی دارند توسط این غشاها از هم جدا نمود. در صنعت معمولاً برای افزایش شار انتقال جرم از غشاهای ناهمگن که شامل یک لایه بسیار نازک متراکم بر روی یک لایه متخلخل است استفاده می‌کنند. لایه‌ی متخلخل بیشتر به منظور افزایش مقاومت مکانیکی غشاء استفاده می‌شود. باید توجه شود که در مورد غشاهای مایع ساکن^۲ (ILM) که فاز مایع درون حفرات غشاء را پر می‌کند، مکانیزم مشابهی حاکم است اما حلالیت و نفوذ اجزای گاز در فاز مایع اتفاق می‌افتد و غشاء به عنوان نگه‌دارنده می‌باشد. در حالیکه در مقالات منظور از مکانیزم حلالیت-نفوذ بیشتر مکانیزم انتقال جرم در غشاهای متراکم و غیر متخلخل می‌باشد.

با توجه به دو مرحله‌ی حلالیت و نفوذ گاز در پلیمر و تلفیق دو قانون هنری و فیک می‌توان شار جزء i گاز را با رابطه ۱ بیان کرد.

$$j_i = \frac{D_i K_i (P_{i,s} - P_{i,l})}{l} \quad (1)$$

در این رابطه j_i شار حجمی گاز بوده که با توجه به حجم استاندارد گاز (STP^3) بیان می‌شود.

D_i و K_i نیز ضریب نفوذ جز i از پلیمر و ضریب جذب (فشار. حجم پلیمر)/(حجم استاندارد گاز جذب شده) می‌باشد [۸].

- 1- pervaporation
- 2- Immobilize Liquid Membrane

۳- شرایط استاندارد دمای صفر درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر است. اما دمای $25^\circ C$ را در نظر می‌گیرند لذا باید به تعریف ارائه شده توسط محقق توجه شود

۳- مکانیزم جریانی

در مکانیزم جریانی به غشاهایی با اندازه حفرات بزرگتر از 10 \AA پرداخته می‌شود.

فرآیندهایی که به عنوان میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و جداسازی گازها با جریان نادسنی^۴ طبقه‌بندی می‌شوند را می‌توان توسط این مکانیزم بیان کرد. لازم به ذکر است که بین دو مکانیزم ذکر شده مرز مشخصی وجود ندارد. غشاهایی با اندازه حفرات برین $10-5 \text{ \AA}$ به عنوان حد واسطه به حساب آمده و نمی‌توان آنها را بطور قطع توسط یکی از مکانیزم‌ها مدل کرد. به عنوان مثال می‌توان به نانوفیلتراسیون در این مورد اشاره کرد. مکانیزم جریانی که به نفوذ گاز از غشاهای متخلخل می‌پردازد، خود به مکانیزم‌های مختلفی تقسیم می‌شود. پارامتر اصلی که مکانیزم انتقال را معین می‌سازد عدد نادسن، Kn ، است (رابطه ۲).

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (2)$$

λ مسیر پویس آزاد مولکول در شرایط آزمایش و d_p قطر حفره (اندازه مشخصه) می‌باشد. در دمای T و فشار P مقدار λ را می‌توان از رابطه ۳ یافت [۹].

$$\lambda_i = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P \sigma_i^2} \quad (3)$$

- 4- Permeability
- 5- Loeb-Sourirajan
- 6- knudsen flow-gas separation



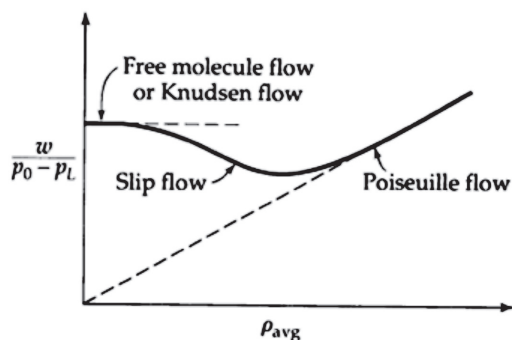
در این حالت فرض پیوستگی سیال صحیح نبوده و ویسکوزیته نیز معنایی نخواهد داشت. در این رژیم شار مولی گاز، j ، در غشاء با لوله‌های استوانه‌ای توسط رابطه ۶ بیان می‌شود [۸].

$$j = \frac{\varepsilon d_p}{3} \sqrt{\frac{\lambda RT}{\pi M_w}} \frac{P_0 - P_L}{\tau \delta RT} \quad (6)$$

در این رابطه R ثابت گازها و T دمای مطلق می‌باشد. همانطور که رابطه ۶ نشان می‌دهد شار گاز با جذر جرم مولکولی، M_w ، رابطه عکس دارد. بنابراین فاکتور جداسازی در جریان نادسنی از رابطه ۷ به دست می‌آید.

$$\alpha_K = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (7)$$

تغییرات دبی سیال که با اختلاف فشار دو طرف حفره نرمال شده است، بر حسب چگالی سیال در شکل ۱ ملاحظه می‌شود.



شکل ۱ روند رژیم جریان گاز درون لوله [۱۰]

یکی از پارامترهایی که در فرآیندهای غشایی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد نفوذپذیری غشاء^۵ است. در استفاده از این ضریب باید دقت کافی به عمل آید زیرا این پارامتر در مراجع و مقالات مختلف به صور گوناگونی مطرح شده است. برای غشاهای متراکم این ضریب طبق رابطه ۱ تعریف می‌شود [۸، ۱۱]. این درحالی است که برای میکروفیلتراسیون و دیگر مواردی که مکانیزم جریانی حاکم است شار عبوری از غشاء، توسط اغلب محققان بصورت رابطه ۸ بیان می‌شود [۱۲، ۱۳].

$$j_i = A_i (P_{i,0} - P_{i,L}) \quad (8)$$

5- Permeability

که k_B ثابت بولتزمن و σ_i قطر برخورد مولکول i می‌باشد. اگر باشد جریان توده‌ای حاکم بوده، به این معنی که برخورد مولکول‌ها با جداره حفرات نسبت به برخورد مولکول‌ها با یکدیگر قابل چشم‌پوشی بوده و فرض پیوستگی صادق خواهد بود.

لذا انتقال گاز را می‌توان طبق رابطه پواز^۱ توصیف کرد. این رابطه برای گازها (با توجه به تغییر فشار و دانسیته) به شکل رابطه ۴ نوشته می‌شود.

$$w = \frac{\pi (P_0 - P_L) d_p^2 \rho_{avg}}{128 \mu L} \quad (4)$$

که از معادله نویر-استوکس با شرط مرزی عدم لغزش بدست آمده است w دبی جرمی، d_p قطر حفره و ρ_{avg} برابر دانسیته در فشار $(P_0 + P_L/2)$ می‌باشد. در این حالت جداسازی گازها صورت نمی‌پذیرد. با کاهش شعاع حفره به رژیمی بنام جریان لغزشی^۲ نزدیک می‌شویم. در این جریان معادله حاکم یعنی معادله اندازه حرکت به همراه شرط مرزی $\zeta = -dV/dr$ حل می‌شود $\zeta = \zeta_0/P$ ضریب لغزش نام دارد و ζ_0 یک ثابت تجربی است که در نهایت رابطه ۵ بدست می‌آید. در این رابطه P_{avg} متوسط حسابی فشار دو طرف حفره است [۱۰].

$$w = \frac{\pi (P_0 - P_L) d_p^2 \rho_{avg}}{128 \mu L} \left(1 + \frac{4\zeta_0}{P_{avg} d} \right) \quad (5)$$

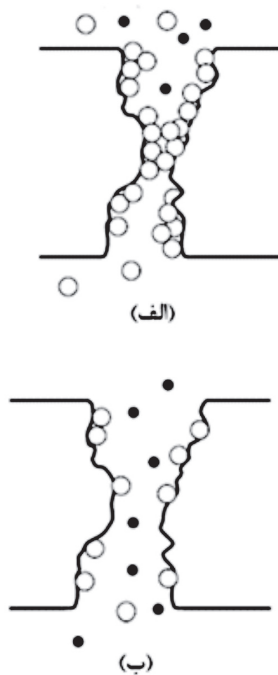
باید توجه داشت که برای استفاده از دو رابطه اشاره شده برای غشاها باید آنها را در ε یا ضریب تخلخل ضرب کرد. در دو رابطه فوق می‌توان به جای L که طول حفره است عبارت $\tau \delta$ را جایگزین کرد که τ ضریب پیچ و خم^۳ و δ ضخامت غشاء می‌باشد. با کوچکتر شدن شعاع حفره‌ها و رسیدن به اندازه پویش آزاد مولکول‌های گاز (λ) که در فشار اتمسفر در حدود ۲۰۰-۵۰ nm است به جریان نادسنی^۴ می‌رسیم. برخورد مولکول‌های گاز با دیواره حفره‌ها بیشتر از برخورد با دیگر مولکول‌ها خواهد بود. در هر برخورد مولکول گاز توسط دیواره بصورت موقت جذب شده و سپس در جهت تصادفی رها می‌شود. برخورد مولکول‌ها با هم به ندرت اتفاق افتاده بنابراین حرکت مولکول‌ها مستقل از یکدیگر می‌باشد و اگر مخلوط گازی شامل اجزایی با سرعت متوسط متفاوت داشته باشیم جداسازی نسبی امکان‌پذیر خواهد بود.

1- Poiseuille
2- Slip flow
3- tortuosity factor
4- Knudsen flow



در این حالت فقط این مولکول‌ها (که می‌توانند بزرگتر نیز باشند) از غشاء عبور می‌کنند و مولکول‌های کوچکتر قادر به عبور از غشاء نخواهند بود (شکل ۲).

این پدیده اولین بار در مورد مخلوط سولفور دی‌اکسید و هیدروژن همراه با غشای کربنی دیده شد [۱۵].



شکل ۲ نفوذ مخلوط گازهای قابل میعان و غیر قابل میعان از غشای ریز متخلخل (الف) نفوذ سطحی و بسته شدن حفره توسط میعان مویبگی (ب) نفوذ نادرسی و نفوذ سطحی

۵- نتیجه گیری:

با توجه به اهمیت جداسازی گازها توسط غشاء شناسایی مکانیزم‌های انتقال جرم حاکم بر این نوع فرایند غشایی ضروری است.

بر اساس اندازه حفرات غشاهای مکانیزم‌های انتقال جرم در این فرایند به دو دسته شامل مکانیزم حلالیت- نفوذ و مکانیزم جریانی طبقه‌بندی می‌شوند.

مکانیزم حلالیت - نفوذ که بر اساس تفاوت در حلالیت و نفوذ گاز درون غشا استوار است در رابطه با غشاهای غیرمتخلخل و متراکم می‌باشد. بر اساس این مکانیزم می‌توان اجزایی را که از نظر اندازه تقریباً یکسان ولی حلالیت متفاوتی دارند توسط این غشاهای جدا کرد. در مکانیزم جریانی به غشاهایی با اندازه حفرات بزرگتر از 10 \AA یعنی غشاهای متخلخل پرداخته می‌شود. اکثر محققان وجود اختلاف فشار در دو طرف غشا را عامل شار نفوذی در این نوع غشاهای مکانیزم جریانی

۴- بحث

در مطالب ذکر شده عامل انتقال گاز از غشاء، به طور کلاسیک، اختلاف فشار فرض شده است. اما باید توجه داشت که نیرو محرکه‌های متفاوتی می‌تواند در بحث جداسازی توسط غشا به کار گرفته شود.

به عنوان مثال از اختلاف دما در فرآیند تقطیر غشایی^۱ برای نمک‌زدایی از محلول‌ها استفاده می‌شود. در انتخاب نیرو محرکه‌ی مناسب توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی اجزای مخلوط و ساختار آنها حائز اهمیت است. از جمله نوین‌ترین نیرومحرکه‌ها، می‌توان به نیروی مغناطیسی اشاره کرد که در جداسازی اجزایی که خواص مغناطیسی متفاوتی دارند به کار می‌رود. در این زمینه می‌توان به جداسازی O_2 از N_2 اشاره کرد [۱۴] که با ایجاد میدان مغناطیسی ضریب جداسازی بهبود چشمگیری یافته است.

در غشاهای متخلخل اگر اندازه حفره خیلی کوچک، در حدود حفرات بین $5-10 \text{ \AA}$ باشد اجزای گاز توسط غربال مولکولی جدا می‌شوند [۸]. فرآیند انتقال از این غشاهای پیچیده بوده و شامل نفوذ از فاز گاز و جذب سطحی بر دیواره حفرات (نفوذ سطحی) می‌باشد. پدیده جالبی که در این غشاهای مشاهده شده این است که با توجه به سطح بالای دیواره در این حفرات ریز (حدود $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) اگر گاز قابل میعان باشد مقادیر زیادی از گاز بر روی دیواره جذب خواهد شد.

گاهی اوقات مقدار گاز جذب شده بیشتر از گاز جذب نشده می‌شود. این ذرات جذب شده متحرک بوده و طی فرآیند نفوذ سطحی بر طبق قانون فیک به سمت دیگر غشاء می‌روند. ضریب نفوذ سطحی در دمای اتاق در حدود $10^{-8}-10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ می‌باشد. با اینکه این مقدار کمتر از ضریب نفوذ گازهای غیرقابل جذب است اما نفوذ سطحی نقش قابل توجهی را در انتقال کلی ایفا می‌کند.

با افزایش میعان پذیری گاز این سهم بیشتر می‌شود. به عنوان مثال برای بوتان، 80% از انتقال کلی توسط نفوذ سطحی صورت می‌پذیرد. پدیده‌ی بسیار جالبی که در این حین می‌تواند اتفاق بیفتد آن است که در مخلوط گازهای میعان‌پذیر و غیرقابل میعان ممکن است مسیر انتقال توسط مولکول‌های جذب شده محدود شده یا بطور کامل مسدود شود.

1- Membrane Distillation

Membrane Science, 355 (2010) p. 200

8. R.W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester 2004, Chapter 2

9. Khayet, M., "Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review". Advances in colloid and interface science, 164 (2011) p. 56

10. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot "Transport Phenomena" John Wiley & Sons, Inc. Second Edition (2002), p. 66

11. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 240, 310

12. Curcio E, Drioli E. "Membrane distillation and related operations: a review" Sep. Purif. Rev. 34 (2005) p. 35

13. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 286,298

14. S.S. Madaeni, E. Enayati, V. Vatanpour "Separation of nitrogen and oxygen gases by polymeric membrane embedded with magnetic nano-particle", Polymers Advanced Technologies, 22 (2011) p. 2556

15. R. Ash, R.M. Barrer and C.G. Pope, "Flow of Adsorbable Gases and Vapours in Microporous Medium", Proc. R. Soc. London, Ser. A 271 (1963) p. 19

می‌دانند. هر چند که ایجاد میدان و نیروی مغناطیسی در دو سوی غشاء نیز قادر به ایجاد شار نفوذی و در نتیجه جداسازی گازی در این نوع غشاها می‌باشد.

فرآیندهایی که به عنوان میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و جداسازی گازها با جریان نادرسی طبقه‌بندی می‌شوند را می‌توان توسط این مکانیزم بیان کرد. لازم به ذکر است که بین دو مکانیزم ذکر شده مرز مشخصی وجود ندارد.

غشاهایی با اندازه حفرات بین ۱۰-۵ Å به عنوان حد واسط به حساب آمده و نمی‌توان آنها را بطور قطع توسط یکی از مکانیزم‌ها مدل کرد.

در غشاهای ریز متخلخل با اندازه حفرات بین ۱۰-۵ Å جداسازی گازی از طریق غربال مولکولی صورت می‌گیرد. این نوع جداسازی شامل نفوذ از فاز گاز و جذب سطحی بر دیواره حفرات (نفوذ سطحی) می‌باشد. گازهای جذب شده نیز بر اساس قانون فیک به سمت دیگر غشا منتقل می‌شوند.

مراجع:

1. S.P. Nuns and K.V. Peinemann, "Membrane technology in the chemical industry", Second, Revised and extended edition, Copyright © 2006 Wiley-VCH, p. 53
2. R.W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester 2004, Chapter 8
3. Alan Gabelmana, Sun-Tak Hwang, "Hollow fiber membrane contactors", J. Membrane Science, 159 (1999) p. 61
4. V.Y. Dindorea, D.W.F. Brillmanb, G.F. Versteeg, "Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor" J. Chemical Engineering Science, 60 (2005) p. 467
5. Alan Gabelman, Sun-Tak Hwang b, William B. Krantz "Dense gas extraction using a hollow fiber membrane contactor: experimental results versus model predictions" J. Membrane Science, 257 (2005) p. 11
6. F. Porcheron, S.Drozd, "Hollow fiber membrane contactor transient experiments for the characterization of gas/liquid thermodynamics and mass transfer properties" J. Chemical Engineering Science, 64 (2009) p. 265
7. A. Mansourizadeh, A.F. Ismail, M.S. Abdullah, B.C. Ng "Preparation of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for CO₂ absorption using phase-inversion promoter additives" J.



Mechanisms of Gas Separation by Membrane

H. Ahadi^a, M. Mirzaei^{*a}, M. Shariaty-Niassar^a

a: University of Tehran, College of Engineering, School of Chem. Eng., Transport Phenomena and Nano Technology (TPNT) Laboratory, P.O.Box 11155-4563, I. R. Iran.

* maryamirzaei@ut.ac.ir

Abstract

During the last decades, membrane processes have been widely considered all over the world for their high potential and excellent performance in various applications such as gas separation. A large number of researchers have focused their efforts on developing and modifying a new generation of membranes to reach the industrial stage. For this purpose, it is essential to identify the various mechanisms in gas separation by membranes. In general, two mechanisms can be assumed for gas separation including solution- diffusion and pore flow mechanisms. The first mechanism is used for non-porous membranes and the other one, which can be divided into several mechanisms, is related to porous membranes. In this study these mechanisms will be introduced, described and discussed.

Keywords: Membrane gas separation, Solution- diffusion mechanism, Pore flow mechanism

