

نقد و بررسی پدیده قطبش غلظت و آثار آن در مدل سازی عملکرد غشاهای بسیاری جداسازی گاز

سید سعید حسینی^{۱*}، جواد امینیان دهکردی^۲، سارا نجاری^۳

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۸/۲۰

پیام نگار: saeid.hosseini@modares.ac.ir

چکیده

قطبش غلظت در فرایندهای غشایی، پدیده‌ای است که بر اثر افزایش تدریجی غلظت ماده با تراوایی کمتر، در نزدیکی سطح غشا و ایجاد گرادیان غلظت تا فاز توده، به کاهش نیروی محرکه تراوایی و گزینش پذیری و سرانجام افت عملکرد و بازدهی جداسازی منجر می‌شود. با ورود نسل جدید غشاهای بسیاری با شار و تراوایی بالاتر، اثر قطبش غلظت به عنوان عاملی مهم و تأثیرگذار در مدل سازی و ارزیابی بازدهی غشاهای جداسازی گاز بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر، معادلات متعددی توسط محققان مختلف به منظور تبیین قطبش غلظت و تحلیل آثار آن بر عملکرد جداسازی گاز توسعه یافته است. با توجه به پیچیدگی مباحث مربوط به پدیده قطبش غلظت، لزوم بررسی و بازنگری عمیق موضوع و ارائه نتایج و جمع بندی براساس رویکردی واحد ضروری به نظر می‌رسد. هدف از مقاله پیش رو، ارائه اصول نظری، نقد و بررسی مهم ترین پژوهش های انجام شده در زمینه قطبش غلظت، ارائه معادلات حاکم و تحلیل و تفسیر آثار آن در مدل سازی عملکرد غشاهای بسیاری جداسازی گاز است.

کلیدواژه‌ها: قطبش غلظت، غشای بسیاری، مدل سازی، لایه پشتیبان متخلخل، جداسازی گاز.

۱. مقدمه

متفاوت یکی از این فناوری‌ها به شمار می‌آید [۱۰-۵]. در فرایندهای جداسازی غشایی، وقتی مخلوطی به سطح غشا می‌رسد، با گذر زمان غلظت ذره با تراوایی بیشتر کاهش می‌یابد و در مقابل، ذره با تراوایی کمتر تجمع می‌یابد. این عمل باعث به وجود آمدن یک گرادیان غلظت در لایه مرزی مجاور سطح غشاء موسوم به پدیده قطبش غلظت^۱ می‌شود [۱۳-۱۱]. از لحاظ نظری، پدیده

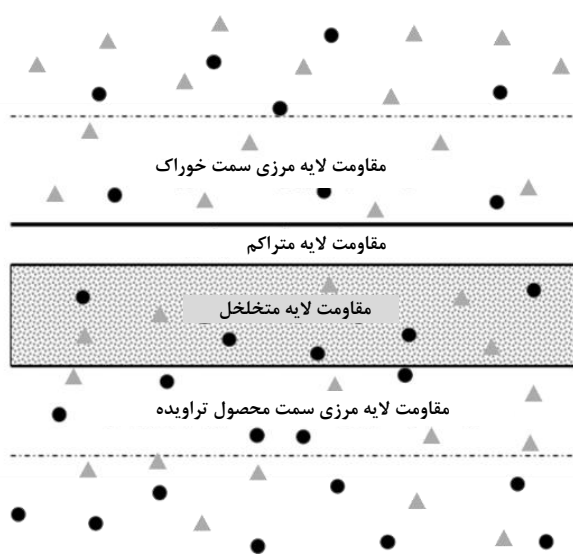
بازدهی بیشتر، مصرف انرژی کمتر و صرفه اقتصادی بهتر، از جمله ویژگی‌هایی است که محققان را به یافتن فناوری‌های نو در جداسازی گازی ترغیب می‌کنند [۴-۱]. جداسازی مخلوط‌های گازی از طریق غشاهای بسیاری بسیار نازک با ساختار شیمیایی و فیزیکی

* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

1. Concentration Polarization

۲. ساختار فرایند

در این پژوهش، پدیده قطبش غلظت در سیستم های غشایی گازی با به کارگیری غشاهای نامتقارن بررسی می شود. در جداسازی گازها، بهره گیری از غشاهای نامتقارن نه تنها به کاهش شدید مقاومت در برابر انتقال اجزای مخلوط گازی از میان غشا می انجامد، بلکه سبب افزایش مقاومت مکانیکی و پایداری آن نیز می شود [۳۰]. به طور کلی، انتقال گونه های گازی از یک غشای چندلایه شامل چندین مرحله است. مطابق شکل (۱)، برای گذر از میان غشا، مولکول های گاز باید، به ترتیب، بر مقاومت های لایه مرزی سمت خوراک، مقاومت لایه متراکم، مقاومت لایه پشتیبان متخلخل و مقاومت لایه مرزی در سمت محصول تراویده، فائق آیند.



شکل ۱. شکل نموداری مقاومت های موجود بر سر راه مولکول های گاز در عبور از غشای نامتقارن چندلایه.

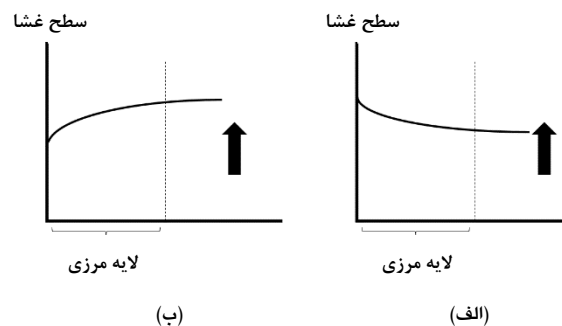
۲-۱ قطبش غلظت در لایه مرزی سمت خوراک

مطابق شکل (۲)، در فرایند جداسازی گاز توسط غشا، با نزدیک شدن مخلوط گازی به سطح غشاء، غلظت ذره با تراوایی کمتر به تدریج افزایش و غلظت ذره با تراوایی بیشتر کاهش می یابد [۳۱]. این نکته حائز اهمیت است که آهنگ تراوایی جزئی با تراوایی بیشتر در حضور جزء یا اجزایی با تراوایی کمتر، کاهش می یابد.

قطبش غلظت در تمامی فرایندهای جداسازی غشایی پیش می آید و دلیل آن تراوایی گزینش پذیر غشا است [۱۴ و ۱۵]. قطبش غلظت پیامدهایی عمدتاً منفی گوناگونی بر فرایندهای جداسازی غشایی می گذارد، به طوری که باعث کاهش نیروی محرکه لازم برای عبور جزء با تراوایی بیشتر و در مقابل افزایش نیروی محرکه لازم برای جزء یا اجزا با تراوایی کمتر می شود. در نتیجه، بازده کلی جداسازی کاهش و هزینه های سرمایه گذاری و عملیاتی افزایش می یابد [۱۶ و ۱۷].

با توجه به مطالعات گسترده ای که در خصوص فرایندهای جداسازی محلولی نظیر اسمز معکوس و فراصافش انجام شده است، شناسایی و بررسی پدیده قطبش غلظت و تأثیرات آن بر این فرایندها، تا حدود زیادی محرز شده است [۱۸-۲۲]. از این رو در مدل سازی فرایندهای جداسازی محلولها با استفاده از غشا، اثر پدیده قطبش غلظت به عنوان عاملی تأثیرگذار در پیش بینی و ارزیابی عملکرد غشاها در نظر گرفته شده است. اما در مقابل، برای جداسازی گازها با استفاده از فرایندهای غشایی، معمولاً اثر قطبش غلظت نادیده گرفته شده است. این فرض بر این اساس استوار است که در غشاهای جداسازی گاز، شار کمی حاکم است و ضریب نفوذ در فاز گازی نیز بسیار بیشتر از فاز محلول است [۲۳]. حال آن که این فرضها به غشاهای با شار و یا فشار زیاد قابل تعمیم نیستند [۲۴]. زیرا پیشرفت های مختلف در سنتز مواد بسیاری با خواص تراوایی مطلوب تر و رشد فناوری های اصلاح و ساخت غشاء، باعث بهبود عملکرد و ارائه غشاهای جدید با تراوایی بالا و گزینش پذیری مناسب تر برای جداسازی گازها شده است [۲۵-۲۹]. از این رو، با به صحنه آمدن غشاهای جدید، چشم پوشی از آثار قطبش غلظت در پیش بینی عملکرد جداسازی گازها، به خطای چشمگیری در پیش بینی عملکرد جداسازی غشاها منجر خواهد شد. با توجه به اهمیت موضوع، هدف از مطالعه حاضر، بررسی دقیق فرایند انتقال جرم گونه های گازی از طریق غشاهای نامتقارن چندلایه با در نظر گرفتن اثر قطبش غلظت و مقاومت های موجود و نیز ارائه معادلات حاکم و تحلیل آثار این پدیده در مدل سازی عملکرد غشاهای بسیاری جداسازی گاز است. در این مطالعه، ضمن مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه پدیده قطبش غلظت، به نقد و بررسی عوامل مختلف مؤثر بر این پدیده پرداخته شده است.

به منظور بررسی مقاومت لایه متراکم که نقش اصلی جداسازی را با استفاده از سازوکار انحلال- نفوذ مولکول‌ها بر عهده دارد (معادله (۱))، با توجه به لاستیکی^۱ یا شیشه‌ای^۲ بودن غشای سپاری، به ترتیب، از قوانین هنری^۳ یا دو جذبی^۴ استفاده می‌شود. زمانی که یک شار در غشا وجود داشته باشد، دیگر این دو باهم برابر نیستند.



شکل ۲. روند تغییرات غلظت مولی در سمت خوراک برای (الف) ذره با تراوایی کمتر (ب) ذره با تراوایی بیشتر.

۳-۲ قطبش غلظت در لایه پشتیبان متخلخل

جداسازی گاز در لایه متخلخل، که بر اساس اختلاف جرم مولکولی و یا اندازه انجام می‌گیرد، به واسطه سه سازوکار صورت می‌گیرد: جریان گرانشی^۵، جریان نادسن^۶ و انتقال سطحی^۷ [۳۴، ۳۵]. سازوکار انتقال در محیط متخلخل بیش از هر چیزی به قطر حفره‌ها، d_p ، بستگی دارد. به طور کلی، اگر قطر حفره‌ها بزرگتر از ۵۰ نانومتر باشد، می‌توان گفت که جریان ویسکوز غالب است و جریان تحت اثر گرادیان فشار جریان می‌یابد. در اندازه حفره‌های کوچکتر، تا حدود ۲ نانومتر، برخوردهای بین مولکول‌های گازی و سطح حفره‌ها غالب‌اند. در این حالت، مسیر آزاد میانگین که میانگین مسافت طی شده یک مولکول بین برخوردهاست، بزرگتر از قطر حفره‌هاست و جریان غالب از نوع نادسن است، به طوری که اثر میدان پتانسیل سطح جامد در حداقل مقدار است [۳۶]. اگر قطر حفره‌ها کوچکتر از این مقدار باشند، در واقع، قطر حفره‌ها به ابعاد مولکولی می‌رسد و مولکول‌ها دیگر مانند نفوذ نادسن آزاد نیستند. در این حالت، که عموماً با نفوذ گشتالتی^۸ بیان می‌شود، مولکول‌ها ممکن است هرگز نتوانند از میدان نیروی سطح بگریزند [۳۷]. براساس حرکت انتقالی مولکول‌ها در داخل حفره‌ها، دو سازوکار متفاوت در اینجا قابل شناسایی است: مولکول‌های گاز، حالت گازی خود را حفظ می‌کنند (نفوذ فعال شده^۹ گازی) یا به دلیل برهمکنش قوی با بدنه^{۱۰} جسم جامد، حالت گازی خود را از دست می‌دهند و به صورت فاز جذب شده^{۱۱} انتقال می‌یابند [۳۷].

برای لایه مرزی سمت خوراک، با برقراری موازنه مولی حول سیستم (معادله (۱))، می‌توان پارامتری را برای اندازه‌گیری اثر قطبش غلظت در نظر گرفت. از این طریق می‌توان با کمک موازنه‌های جزیی و کلی جرم عبارتی را برای کسر مولی سطحی اجزا به دست آورد [۳۲]:

$$-\frac{d(Ux)}{dz} = k(x - x_s) \frac{p_F T_o}{p_o T_F} + x \left(-\frac{dU}{dz} \right) \quad (1)$$

در معادله (۱)، عامل U جریان مولی گاز در سمت خوراک، x کسر مولی جز با تراوایی بیشتر، x_s کسر مولی سطحی جز با تراوایی بیشتر در سمت خوراک، z طول غشا، k ضریب انتقال جرمی گاز، p_F و T_F فشار و دمای سمت خوراک و p_o و T_o فشار و دمای استانداردند.

۲-۲ قطبش غلظت در لایه متراکم جداکننده

انتقال جرم گازها از یک غشای سپاری از ترکیب دو پدیده سینتیکی و تعادلی کنترل شده پدید می‌آید [۳۳]. حرکت مولکول‌های گاز در یک غشای نامتخلخل را می‌توان به خوبی با به کارگیری قانون اول فیک بیان کرد. با توجه به این قانون، می‌توان به عبارت زیر دست یافت:

$$\left[\begin{array}{c} \text{اختلاف فشار موثر} \\ \text{گونه } i \\ \text{در دو سمت غشا} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{سطح} \\ \text{غشا} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{تراوایی گونه } i \\ \text{طول موثر الیاف} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{سرعت تراوایی} \\ \text{گونه } i \end{array} \right] \quad (2)$$

1. Rubbery
2. Glassy
3. Henry
4. Dual-Sorption
5. Viscous
6. Slip
7. Surface Transport
8. Configurational Diffusion
9. Activated
10. Framework
11. Absorbed

جدول ۱. نسبت شعاع منافذ به مسیر آزاد پویش مولکولی برای انواع جریان.

ویسکوز	نارسن	انتقال سطحی	نوع جریان
> 50	$2-50$	< 2	$d_p (nm)$
$J_v = -\frac{\varepsilon}{\tau} \frac{d_p^2}{32\eta} \frac{P}{RT} \frac{dP}{dz}$	$J_{Kn} = \frac{\varepsilon d_p}{3\tau} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0.5} \frac{dP}{dz}$	$J = -B \rho q \frac{\partial \mu}{\partial z}$	فرمول محاسبه شار مولی

می توان کسر مولی سطحی اجزای گازی را برای بررسی اثر قطبش غلظت در سمت محصول تراویده در نظر گرفت:

$$-\frac{d(Vy)}{dz} = k(y_s - y) \frac{p_F T_o}{p_o T_F} + y \left(-\frac{dV}{dz} \right) \quad (4)$$

در معادله (۴)، V جریان مولی گاز در سمت محصول تراویده، y کسر مولی جزئی با تراوایی بیشتر، y_s کسر مولی سطحی جز با تراوایی بیشتر در سمت محصول تراویده هستند.

۳. مدل های ارائه شده برای قطبش غلظت

با توجه به انواع مقاومت های موجود بر سر راه گونه های گازی برای عبور از غشا، مدل های مختلفی برای بررسی اثر قطبش غلظت و نیز بررسی پارامترهای تأثیرگذار بر آن ارائه شده است. در جدول (۲) مهم ترین مدل های ارائه شده در این زمینه را درج کرده ایم. بررسی اطلاعات ارائه شده در این جدول حاکی از آن است که مقاومت لایه مرزی سمت خوراک توسط تمامی محققان مورد بررسی شده است. در مقابل، تنها در یک مورد مقاومت لایه مرزی سمت محصول تراویده بررسی و مطالعه شده است. مقاومت لایه های متراکم و پشتیبان متخلخل نیز در تدوین برخی معادلات لحاظ شده اند.

در معادلات بالا، η گرانیوی گاز، T و P دما و فشار کلی، R ثابت عمومی گازها و z مسافت در راستای حرکت است. عامل ε/τ برای به حساب آوردن آثار ساختار متخلخل است که در آن ε و τ بیانگر تخلخل^۱ و پیچیدگی^۲، و M وزن مولکولی گاز نفوذکننده اند. همچنین، B ، ρ ، q و μ به ترتیب، بیانگر تحرک گاز نفوذکننده، چگالی ذره، غلظت مولی ذره و پتانسیل شیمیایی اند.

همچنین، به منظور بررسی نفوذ غشا در ناحیه متخلخل می توان از فرض شباهت منافذ به دسته لوله های موئین بهره گرفت که از این طریق می توان شار نفوذ در لوله های موئین فرضی را به دست آورد. معادله (۳) تابع نرمال مربوط به توزیع اندازه منافذ را بیان می کند که با استفاده از آن می توان دبی کلی گاز عبوری از ناحیه متخلخل غشا را به دست آورد [۳۸]:

$$N(r) = \frac{N_t}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{\left(\frac{r-r_m}{\sigma} \right)^2}{2} \right] \quad (3)$$

در این معادله، N تابع توزیع نرمال، N_t تعداد کل منافذ با شعاع های متفاوت، r شعاع منافذ، r_m شعاع متوسط منافذ، و σ انحراف استانداردند.

۲-۴ قطبش غلظت در لایه مرزی سمت محصول تراویده

برای لایه مرزی سمت محصول تراویده نیز مانند سمت خوراک با برقراری موازنه مولی حول سیستم مطابق با معادله (۴)،

1. Porosity
2. Tortusity

جدول ۲. مدل‌های ارائه شده توسط محققان بر اساس مقاومت‌های مختلف.

محققان	لایه مرزی سمت خوراک	لایه متراکم	لایه پشتیبان متخلخل	لایه مرزی سمت محصول	مرجع
هه ^۱ و همکاران	✓	x	x	x	[۳۲]
لودتکه ^۲ و همکاران	✓	✓	x	x	[۳۹]
پنگ ^۳ و همکاران	✓	✓	✓	✓	[۴۰]
مورگوس ^۴ و سانچز ^۵	✓	✓	✓	x	[۴۱]
گوپال ^۶ و همکاران	✓	✓	✓	x	[۴۲]

در جدول (۳)، مزایا و کاستی‌های مدل‌های معرفی شده جمع‌بندی شده‌اند.

جدول ۳. مقایسه مدل‌های ارائه شده توسط محققان مختلف در خصوص پدیده قطبش غلظت.

مدل ارائه شده	ویژگی‌ها و مزایا	کاستی‌ها و محدودیت‌ها	مرجع
هه و همکاران	* در نظر گرفتن اثر قطبش غلظت در معادلات برای غشای گازی * ارائه معادله‌ای برای اندازه‌گیری اثر قطبش غلظت	* عدم توجه به لایه مرزی سمت خوراک	[۳۲]
لودتکه و همکاران	* در نظر گرفتن تغییرات فشار * ارائه مدل دو مقاومتی	* برابر فرض کردن ضریب جذب یک جز در مخلوط گاز * برابر ضریب جذب همان گاز در حالت خالص * چشم‌پوشی از مقاومت لایه پشتیبان متخلخل	[۳۹]
پنگ و همکاران	* ارائه مدل مقاومتی بر اساس نظریه لایه مرزی و مدل هنیس [۴۳]	* در نظر گرفتن سه لایه متراکم، پشتیبان متخلخل و لایه پوششی به صورت یک لایه * چشم‌پوشی از مقاومت لایه متخلخل	[۴۰]
مورگوس و سانچز	* بررسی آثار قطبش غلظت بر عملکرد غشاهای گازی برای دو نوع پیکربندی همسو و ناهمسو * در نظر گرفتن مقاومت لایه پشتیبان متخلخل	* فرض یکسان بودن شعاع داخلی و بیرونی یکسانی تمامی الیاف * در نظر نگرفتن مقاومت لایه مرزی در سمت محصول تراویده	[۴۱]
نمانی و همکاران	* در نظر گرفتن مقاومت لایه پشتیبان متخلخل * برآورد غلظت گونه‌ها در نقطه تماس لایه متراکم و لایه پشتیبان	* چشم‌پوشی از تغییرات فشار به عنوان عاملی تأثیرگذار بر میزان پدیده قطبش غلظت	[۴۲]
وانگ و همکاران	* برای برقراری ارتباط بین کسر مولی سطحی و کسر مولی توده‌ای در سمت خوراک، در غشاهای الیاف توخالی بهبود پیش‌بینی عملکرد مدول‌های غشایی الیاف توخالی در فرایندهای جداسازی گازی	* نادیده گرفتن گرادیان‌های غلظت محوری * چشم‌پوشی از تغییرات در راستای شعاع	[۴۴]

1. He
2. Luedtke
3. Peng
4. Mourgues
5. Sanchez
6. Gopal

۴. عوامل مؤثر بر قطبش غلظت

به طور کلی، قطبش غلظت به عوامل متعددی مانند شرایط عملیاتی (مانند سرعت جریان خوراک، فشار عملیاتی، و ترکیب گاز خوراک) و عملکرد غشاء (چون میزان تراوایی و گزینش پذیری) بستگی دارد.

۴-۱ سرعت جریان خوراک

سرعت جریان خوراک با تأثیرگذاری بر ضریب انتقال جرم، مهم ترین پارامتر عملیاتی به شمار می آید که بر مقدار قطبش غلظت تأثیر زیادی می گذارد، به طوری که با افزایش سرعت خوراک قطبش غلظت کاهش پیدا می کند. در این راستا، به منظور بررسی اثر قطبش غلظت در لایه مرزی و لایه متراکم، لودتکه و همکاران [۳۹] از نظریه حجم آزاد^۱ [۴۵] برای دستیابی به تراوایی گازها بهره بردند. همچنین، آنها برای مدل سازی خود فرض کردند ضریب نفوذ یک جز در مخلوط گاز برابر ضریب نفوذ همان گاز در حالت خالص، و ضریب نفوذ گازها در لایه متراکم یکسان است. بنابر یافته های آنان، با افزایش عدد رینولدز، انتقال جرم بهتری در لایه مرزی غشا صورت می گیرد که این پدیده افزایش ضریب انتقال جرم و در نتیجه، کاهش قطبش غلظت را در پی خواهد داشت. باید گفت که، یکی از ایرادهای وارد به این پژوهش، فرض برابری ضرایب نفوذ در حالت خاص و مخلوط است؛ در حالی که ضریب نفوذ گازها در این دو حالت فرق می کند.

۴-۲ فشار عملیاتی

فشار عملیاتی از دیگر عوامل تأثیرگذاری است که می تواند بر میزان قطبش غلظت در یک سیستم غشایی مؤثر باشد. در یک سیستم غشایی با ثابت نگه داشتن فشار سمت محصول تراویده، افزایش فشار سمت خوراک نیروی محرکه را افزایش می دهد. با افزایش نیروی محرکه شار تراوایی از غشا نیز افزایش می یابد؛ در نتیجه، قطبش غلظت شدیدتری ایجاد می شود. در این رابطه، لودتکه و همکاران [۲۹] نیز ابراز کردند که افزایش فشار سبب کاهش انتقال جرم در لایه مرزی می شود. در واقع، در لایه مرزی با توجه به این که سازوکار نفوذ غالب است، افزایش فشار سبب کاهش ضریب نفوذ (D_{ij})، مطابق با معادله (۵)، می شود. بنابراین، مقاومت انتقال جرم

در لایه مرزی افزایش می یابد که خود سبب جدی تر شدن آثار انتقال جرم می شود:

$$D_{ij} \propto \frac{1}{p} \quad (5)$$

در روشی متفاوت نیز، پنگ و همکاران [۴۰] با استفاده از نظریه لایه مرزی و مدل هنیس [۴۳]، مدلی را برای جدایش گازی در غشاهای بسیاری چندلایه ارائه دادند. آنان در روش خود برای لایه مرزی سمت محصول تراویده نیز عبارتی معرفی کردند که بیان کننده مقاومت آن لایه بود. براین اساس، آنان سه لایه متراکم، لایه پشتیبان متخلخل و لایه پوششی^۲ را به صورت یک لایه در نظر گرفتند و عبارتی را برای بیان مقاومت آن ارائه دادند. در واقع، در این تحقیق نیز تقریباً از مقاومت لایه پشتیبان متخلخل چشم پوشی شده است. بنابر نظریه مقاومت، معادله (۶) به دست خواهد آمد:

$$R_{total} = R_b + R_m \quad (6)$$

که R نمایانگر عبارت مقاومت و m و b نیز، به ترتیب، بیانگر غشای چندلایه و لایه مرزی است. بر این پایه، اگر بخواهیم مقاومت لایه مرزی در سمت خوراک و در سمت محصول تراویده و نیز مقاومت لایه پشتیبان متخلخل را لحاظ کنیم، معادله (۷) به دست خواهد آمد:

$$R_{total} = k_f u_f^{-n_1} + \frac{l_1}{P_1 A} + \frac{l_1}{P_1 A \varepsilon + P_2 A (1 - \varepsilon)} + k_p u_p^{-n_2} \quad (7)$$

که در این معادله، k_p ، k_f و n_1 و n_2 بیانگر ثابت هایی اند که به طور تجربی به دست می آیند، P بیانگر تراوایی، A سطح غشا، ε میزان تخلخل غشا و u جریان مولی خوراک اند. در نهایت، این نتیجه حاصل شد که با افزایش فشار خوراک، گزینش پذیری مخلوط های گازی کاهش می یابد.

2. Coating Layer

1. Free Volume Theory

۴-۳ سرعت تراوایی

سرعت تراوایی نیز بر قطبش غلظت عاملی مهم و تأثیرگذار است، به گونه‌ای که سرعت تراوایی بالاتر قطبش غلظت جدی‌تری را ایجاد می‌کند. در این رابطه هه و همکاران [۳۲] با انجام بررسی‌هایی رابطه‌ای برای بررسی اثر پارامترهای مختلف بر قطبش غلظت در یک سیستم جداسازی غشایی گازها ارائه دادند. در معادله (۸) پارامترهایی را مشاهده می‌کنید که برای بررسی اثر قطبش غلظت، توسط هه و همکاران ارائه شده است:

$$CP = \frac{1}{x} - \frac{(1-x)(k+J^0F)}{x \left[k + J^0F(1-x) + J^0Fx \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right]} \quad (8)$$

در این معادله CP درجه قطبش غلظت، J^0 سرعت تراوایی جزء گازی با تراوایی بیشتر، F پارامتری تابع فشار، و دمای خوراک و شرایط استاندارد و α فاکتور جداسازی است. با توجه به معادله (۸)، وقتی سرعت تراوایی J^0 به صفر میل کند، مقدار قطبش غلظت ناچیز می‌شود و زمانی که مقدار J^0 به بینهایت میل کند، عملاً ضریب انتقال قطبش غلظت مستقل از ضریب انتقال جرم می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به بی‌اثر شدن اثر نفوذ با افزایش سرعت تراوایی مربوط دانست. ارزش کار هه و همکاران [۳۲] در این بود که برای جداسازی گازها با استفاده از فرایندهای غشایی، اثر قطبش غلظت را به معادلات خود وارد کردند و با توجه به معادلات حاکم بر سیستم، پارامتری را برای اندازه‌گیری اثر قطبش غلظت نیز ارائه دادند. با این حال، مشکل اساسی مدل آنها عدم توجه به لایه مرزی سمت محصول تراویده بود. باتاچاریا^۱ و همکاران [۴۶] یک مدل ریاضی تعمیم‌یافته را ارائه کردند که در آن عدد پکلت اصلاح شده به قطبش غلظت در ناحیه لایه مرزی ارتباط داده شده بود. اگرچه آنها پی برده بودند که در یک فرایند جداسازی گاز توسط غشا با تراوایی بسیار بالا، قطبش غلظت چشم پوشیدنی نیست، اما معیار دقیقی از این میزان بسیار بالای تراوایی ارائه ندادند. آنها همچنین نشان دادند که در یک عامل جداسازی مشخص، با افزایش عدد پکلت، قطبش غلظت جدی‌تری ایجاد می‌شود و در نتیجه تراوایی کاهش می‌یابد.

۴-۴ عامل جداسازی

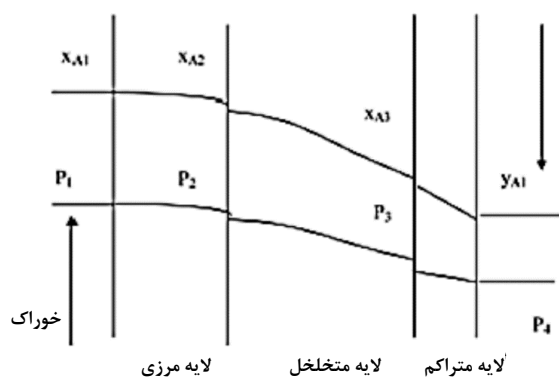
عامل جداسازی که در واقع نسبت سرعت تراوایی ذره با تراوایی بیشتر به سرعت تراوایی ذره با تراوایی کمتر است، از دیگر عوامل مؤثر بر میزان قطبش غلظت در یک سیستم غشایی گازی به‌شمار می‌آید. در یک سرعت تراوایی مشخص، غشایی با فاکتور جداسازی بالاتر، قطبش غلظت بیشتری ایجاد می‌کند. بنابراین، به‌ازای یک سیستم غشایی گازی می‌توان ادعا کرد که داشتن فاکتور جداسازی بالا همواره مناسب نیست. به همین خاطر است که در معادله‌ای که توسط هه و همکاران [۳۲] ارائه شد با قرار دادن $\alpha=1$ یعنی وقتی جداسازی رخ ندهد، قطبش غلظتی هم وجود نخواهد داشت ($CP=1$).

۴-۵ کسر جریان تراویده^۲

وانگ و همکاران [۴۴] نیز اثر قطبش غلظت را برای انتقال گاز از میان غشای الیاف توخالی بررسی و با آثار رفتار گاز حقیقی مخلوط‌های گازی دو سمت غشا و افت فشار محصول تراویده درون الیاف ادغام کردند. برای این منظور، آنها با نادیده گرفتن گرادیان غلظت محوری در لایه قطبیده در هر عنصر دیفرانسیلی موضعی، معادله انتقال جرم زیر (معادله (۹)) را برای برقراری ارتباط بین کسر مولی سطحی با کسر مولی توده‌ای در سمت خوراک به‌دست آوردند:

$$x_s = \frac{\alpha \varphi_{12} \gamma y' (1-x) - \varphi_{22} \gamma x (1-y') + x \left[\varphi_{21} + \frac{kT_0}{p_0 T_F \left(\frac{Q_b}{\delta} \right)} \right]}{\frac{kT_0}{p_0 T_F \left(\frac{Q_b}{\delta} \right)} + \alpha \varphi_{11} (1-x) + \varphi_{21} x} \quad (9)$$

که در این معادله φ_{ij} ضرایب فیوگاسیته، y' کسر مولی موضعی جز با تراوایی بیشتر در سمت محصول تراویده، و Q_b تراوایی جز با تراوایی کمتر است. ارزش کار آنها در این بود که برای یک فرایند جداسازی گازی با استفاده از الیاف توخالی عبارت کسر مولی سطحی را وارد معادلات اساسی سیستم کردند. روش ابداعی آنها،



شکل ۳. شکل نموداری مقاومت‌ها در الیاف توخالی ارائه شده توسط مورگوس و سانچز [۴۱].

آنان این فرض را نیز به جا آوردند که جذب و دفع از لایه متراکم در مقایسه با نفوذ بسیار سریع اتفاق می‌افتد. از این رو، مقاومت نفوذی دفع و جذب از لایه متراکم چشم‌پوشیدنی است. همچنین، تغییرات شار در لایه پشتیبان متخلخل را کوچک فرض کرده و براین اساس افت فشار را نادیده گرفتند. بنابر مشاهدات نمایی و همکاران [۴۲]، با افزایش سرعت تراوایی، گزینش‌پذیری، فشار خوراک و کاهش سرعت خوراک، قطبش غلظت افزایش یافت. همچنین، بر اساس نتایج مدل‌سازی مشخص شد که قطبش غلظت در پیکربندی ناهمسو، نسبت به همسو مهم‌تر است.

۵. نتیجه‌گیری کلی

در سیستم‌های جداسازی غشایی با رسیدن جریان به سطح غشا، غلظت ذره با تراوایی کمتر زیاد و غلظت ذره با تراوایی بیشتر کم می‌شود. این پدیده که قطبش غلظت نام دارد، کاهش بازدهی جداسازی غشا را در پی دارد. قطبش غلظت همواره به عنوان یک عامل تأثیرگذار در پیش‌بینی عملکرد مدول‌های غشایی شناخته شده است. علاوه براین، در نظر گرفتن مقاومت لایه پشتیبان متخلخل نیز در بهبود برآورد عملکرد مدول‌های غشایی تأثیر بسزایی دارد. براین اساس، محققان مختلف عوامل مؤثر بر پدیده قطبش غلظت در سیستم‌های گازی را با ارائه معادلات مختلفی بررسی کردند. با برقراری موازنه مولی حول سیستم، می‌توان پارامتری را برای اندازه‌گیری اثر قطبش غلظت در نظر گرفت و به این ترتیب اثر عوامل مختلف بر پدیده قطبش غلظت را بررسی کرد. در یک سیستم جداسازی گازی، قطبش غلظت به عواملی چون سرعت تراوایی،

تأثیر چشمگیری در راستای نزدیک‌تر کردن پیش‌بینی عملکرد مدول‌های غشایی الیاف توخالی در فرایندهای جداسازی گازی به واقعیت داشت. با وجود پرکاربرد بودن معادله ارائه شده توسط وانگ و همکاران [۴۴]، نقص اساسی مدل آنها نادیده گرفتن گرادیان‌های غلظت محوری بدون بررسی میزان خطای احتمالی به وجود آمده بود، که با حذف این عبارت ظاهر می‌شود. آنان دو مدل ارائه کردند که یکی از آنها اثر قطبش غلظت را دربرداشت. آنان مشاهده کردند که در نزدیکی سطح غشا غلظت ذره با تراوایی بیشتر کاهش می‌یابد. همچنین، نتایج مدل‌سازی آنها نشان داد که با افزایش کسر جریان تراویده اثر قطبش غلظت نیز شدیدتر می‌شود. از سوی دیگر، کاهش کسر جریان تراویده نیز افت میزان قطبش غلظت را در پی خواهد داشت.

۴-۶ تخلخل

مورگوس و سانچز [۴۷] آثار قطبش غلظت را بر عملکرد غشاهای گازی برای دو نوع پیکربندی همسو و ناهمسو بررسی کردند و در مقایسه با مدل‌های دیگر مقاومت‌های لایه مرزی و لایه متخلخل را نیز در نظر گرفتند. آنان فرض کردند که تغییر شکل غشاء تحت تأثیر فشار ناچیز و جریان در لایه پشتیبان متخلخل گرانیرو است. با وارد کردن این فرضها و به‌دست آوردن معادلاتی، در نهایت این نتیجه به‌دست آمد که سرعت تراوایی عاملی مهم و اثرگذار بر قطبش غلظت است، به‌گونه‌ای که سرعت تراوایی بالاتر قطبش غلظت جدی‌تری را ایجاد می‌کند (این مورد توسط هه و همکاران [۳۲] نیز گزارش شده بود) و از میان تمامی پارامترهای مؤثر بر قطبش غلظت، فشار خوراک بنیادی‌ترین امر است. آنان در تمامی معادلات خود از ضخامت الیاف توخالی چشم‌پوشیدند، به طوری که تمامی الیاف شعاع داخلی و بیرونی یکسانی دارند، که این فرض با واقعیات موجود همخوانی ندارد. همچنین، ضعف دیگر مطالعه آنها در نظر نگرفتن لایه مرزی در سمت پوسته (محصول تراویده) است.

مطالعه دیگری که نسبت به بقیه از جامعیت بیشتری برخوردار است، مربوط به نمایی و همکاران [۴۲] است (شکل (۳)). آنان برای مشتق‌گیری از معادلات مربوطه فرض کردند که جریان در لایه پشتیبان متخلخل، ویسکوز است (در این پژوهش از همان معادله مربوط به مورگوس و سانچز استفاده شده است) و انتقال در لایه متراکم با سازوکار انحلال- نفوذ اتفاق می‌افتد.

- [5] Hosseini, S. S., Teoh, M. M., Chung, T. S., "Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks", *Polymer*, 49, 1594-1603, (2008).
- [6] Najari, S., Hosseini, S. S., Omidkhah, M., Tan, N. R., "Phenomenological modeling and analysis of gas transport in polyimide membranes for propylene/propane separation", *RSC Advances*, 5, 47199-47215, (2015).
- [7] Pirouzfard, V., Hosseini, S. S., Omidkhah, M. R., Moghaddam, A. Z., "Modeling and optimization of gas transport characteristics of carbon molecular sieve membranes through statistical analysis", *Polymer Engineering & Science*, 54, 147-157, (2014).
- [8] Pirouzfard, V., Moghaddam, A. Z., Omidkhah, M. R., Hosseini, S. S., "Investigating the effect of dianhydride type and pyrolysis condition on the gas separation performance of membranes derived from blended polyimides through statistical analysis", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1061-1070, (2014).
- [9] Shafiei Chamazkolaie, K., Hosseini, S. S., "Study and investigation on the performance of membranes developed based on polysulfone for air separation", *FarayandNo Journal (In Persian)*, In press.
- [10] Xiao, Y., Low, B. T., Hosseini, S. S., Chung, T. S., Paul, D. R., "The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas—A review", *Progress in Polymer Science*, 34, 561-580, (2009).
- [11] Haraya, K., Hakuta, T., Yoshitome, H., Kimura, S., "A study of concentration polarization phenomenon on the surface of a gas separation membrane", *Separation Science and Technology*, 22, 1425-1438, (1987).
- [12] Psaume, R., Aptel, P., Aurelle, Y., Mora, J., Bersillon, J., "Pervaporation: importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water", *Journal of Membrane Science*, 36, 373-384, (1988).
- [13] David, O. C., Gorri, D., Urtiaga, A., Ortiz, I., "Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO₂ and N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane", *Journal of Membrane Science*, 378, 359-368, (2011).
- [14] Song, L., Elimelech, M., "Theory of concentration polarization in crossflow filtration", *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, 3389-3398, (1995).
- [15] Ghosal, K., Freeman, B. D., "Gas separation using polymer membranes: an overview", *Polymers for Advanced Technologies*, 5, 673-697, (1994).
- [16] Rubinstein, I., Zaltzman, B., "Extended space charge in concentration polarization", *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 117-129, (2010).

فاکتور جداسازی، سرعت گاز خوراک، فشار عملیاتی، ترکیب گاز خوراک و کسر جریان تراویده بستگی دارد که مقدار هر یک از این پارامترها بر میزان اثر پدیده قطبش غلظت تأثیر بسزایی دارد. در این میان، سرعت تروایی و سرعت جریان خوراک بیشترین اثر را بر میزان قطبش غلظت دارند. در هر سیستم غشایی گازی، افزایش سرعت تروایی، فاکتور جداسازی، اختلاف فشار دو سمت غشا و کسر جریان تراویده، قطبش غلظت جدی تری را ایجاد می‌کند. در مقابل، با افزایش سرعت جریان خوراک، میزان قطبش غلظت کاهش می‌یابد. برای توجیه حرکت در لایه پشتیبان متخلخل نیز اکثر پژوهشگران حرکت را از نوع گرانیو در نظر گرفتند و متناسب با آن معادلاتی را برای پیش‌بینی عملکرد مدول غشایی به‌دست آوردند. با وجود تمامی پیشرفت‌ها در این زمینه، هنوز هم اثر قطبش غلظت و اعمال مقاومت لایه پشتیبان متخلخل در مدل‌ها، بر مدول‌های غشایی، ازجمله مدول غشایی الیاف توخالی نیاز به بررسی بیشتر و گسترده‌تری دارد. تحقیقات گسترده‌تر و عمیق تری به‌منظور دستیابی به معادلاتی جامع که ارتباط بین مقاومت‌های موجود بر سر راه گونه‌های گازی در عبور از غشا و تأثیرات آن بر عملکرد مدول غشایی جداسازی گازی را تبیین کنند، نیز ضروری به‌نظر می‌رسد.

مراجع

- [1] Hosseini, S. S., Li, Y., Chung, T. S., Liu, Y., "Enhanced gas separation performance of nanocomposite membranes using MgO nanoparticles", *Journal of Membrane Science*, 302, 207-217, (2007).
- [2] Hosseini, S. S., Najari, S., Kundu, P. K., Tan, N. R., Roodashti, S. M., "Simulation and sensitivity analysis of transport in asymmetric hollow fiber membrane permeators for air separation", *RSC Advances*, 5, 86359-86370, (2015).
- [3] Hosseini, S. S., Omidkhah, M. R., Zarringhalam Moghaddam, A., Pirouzfard, V., Krantz, W. B., Tan, N. R., "Enhancing the properties and gas separation performance of PBI-polyimides blend carbon molecular sieve membranes via optimization of the pyrolysis process", *Separation and Purification Technology*, 122, 278-289, (2014).
- [4] Hosseini, S. S., Peng, N., Chung, T. S., "Gas separation membranes developed through integration of polymer blending and dual-layer hollow fiber spinning process for hydrogen and natural gas enrichments", *Journal of Membrane Science*, 349, 156-166, (2010).

- [17] Chen, H. Z., Thong, Z., Li, P., Chung, T. -S., "High performance composite hollow fiber membranes for CO₂/H₂ and CO₂/N₂ separation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5043-5053, (2014).
- [18] Mehta, G. D., Loeb, S., "Internal polarization in the porous substructure of a semipermeable membrane under pressure-retarded osmosis", *Journal of Membrane Science*, 4, 261-265, (1979).
- [19] Sablani, S., Goosen, M., Al-Belushi, R., Wilf, M., "Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review", *Desalination*, 141, 269-289, (2001).
- [20] Elimelech, M., Bhattacharjee, S., "A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory", *Journal of Membrane Science*, 145, 223-241, (1998).
- [21] Tashvigh, A. A., Fouladitajar, A., Ashtiani, F. Z., "Modeling concentration polarization in crossflow microfiltration of oil-in-water emulsion using shear-induced diffusion; CFD and experimental studies", *Desalination*, 357, 225-232, (2015).
- [22] Qiu, T., Davies, P., "Concentration polarization model of spiral-wound membrane modules with application to batch-mode RO desalination of brackish water", *Desalination*, (2015).
- [23] Gray, G. T., McCutcheon, J. R., Elimelech, M., "Internal concentration polarization in forward osmosis: role of membrane orientation", *Desalination*, 197, 1-8, (2006).
- [24] Li, X. -G., Huang, M. -R., "Water-casting ultrathin-film composite membranes for air separation", *Separation Science and Technology*, 31, 579-603, (1996).
- [25] Zhang, J., Liu, D., He, M., Xu, H., Li, W., "Experimental and simulation studies on concentration polarization in H₂ enrichment by highly permeable and selective Pd membranes", *Journal of Membrane Science*, 274, 83-91, (2006).
- [26] Metz, S., Van de Ven, W., Potreck, J., Mulder, M., Wessling, M., "Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes", *Journal of Membrane Science*, 251, 29-41, (2005).
- [27] Takaba, H., Nakao, S. -i., "Computational fluid dynamics study on concentration polarization in H₂/CO separation membranes", *Journal of Membrane Science*, 249, 83-88, (2005).
- [28] Chern, Y. T., Wu, B. S., "Preparation of composite membranes with polyimides and poly (amide- imide) s skin via interfacial condensation for air separation", *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 693-701, (1997).
- [29] Sea, B. -K., Kusakabe, K., Morooka, S., "Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall", *Journal of Membrane Science*, 130, 41-52, (1997).
- [30] Hosseini, S. S., Roodashti, S. M., Kundu, P. K., Tan, N. R., "Transport properties of asymmetric hollow fiber membrane permeators for practical applications: Mathematical modelling for binary gas mixtures", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93, 1275-1287, (2015).
- [31] Yeom, C., Lee, S., Song, H., Lee, J., "A characterization of concentration polarization in a boundary layer in the permeation of VOCs/N₂ mixtures through PDMS membrane", *Journal of membrane science*, 205, 155-174, (2002).
- [32] He, G., Mi, Y., Lock Yue, P., Chen, G., "Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes", *Journal of Membrane Science*, 153, 243-258, (1999).
- [33] Tessendorf, S., Gani, R., Michelsen, M. L., "Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems", *Chemical Engineering Science*, 54, 943-955, (1999).
- [34] Vural, Y., Ma, L., Ingham, D. B., Pourkashanian, M., "Comparison of the multicomponent mass transfer models for the prediction of the concentration overpotential for solid oxide fuel cell anodes", *Journal of Power Sources*, 195, 4893-4904, (2010).
- [35] Wang, D., Xu, R., Jiang, G., Zhu, B., "Determination of surface dense layer structure parameters of the asymmetric membrane by gas permeation method", *Journal of Membrane Science*, 52, 97-108, (1990).
- [36] Burggraaf, A. J., Cot, L., "Fundamentals of inorganic membrane science and technology", Elsevier, Amsterdam, Vol. 4, 689 pages, (1996).
- [37] Xiao, J., Wei, J., "Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites-I. Theory", *Chemical Engineering Science*, 47, 1123-1141, (1992).
- [38] Rangarajan, R., Mazid, M. A., Matsuura, T., Sourirajan, S., "Permeation of pure gases under pressure through asymmetric porous membranes. Membrane characterization and prediction of performance", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23, 79-87, (1984).
- [39] Luedtke, O., Behling, R. D., Ohlrogge, K., "Concentration polarization in gas permeationh", *Journal of Membrane Science*, 146, 145-157, (1998).
- [40] Peng, F., Liu, J., Li, J., "Analysis of the gas transport performance through PDMS/PS composite membranes using the resistances-in-series model", *Journal of Membrane Science*, 222, 225-234, (2003).

- [41] Mourgues, A., Sanchez, J., "Theoretical analysis of concentration polarization in membrane modules for gas separation with feed inside the hollow-fibers", *Journal of Membrane Science*, 252, 133-144, (2005).
- [42] Nemmani, R. G., Suggala, S. V., "An explicit solution for concentration polarization for gas separation in a hollow fiber membrane", *Separation Science and Technology*, 45, 581-591, (2010).
- [43] Henis, J. M., Tripodi, M. K., "A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes", *Separation Science and Technology*, 15, 1059-1068, (1980).
- [44] Wang, R., Liu, S. L., Lin, T. T., Chung, T. S., "Characterization of hollow fiber membranes in a permeator using binary gas mixtures", *Chemical Engineering Science*, 57, 967-976, (2002).
- [45] Javanainen, M., Monticelli, L., de la Serna, J. B., Vattulainen, I., "Free Volume Theory Applied to Lateral Diffusion in Langmuir Monolayers: Atomistic Simulations for a Protein-Free Model of Lung Surfactant", *Langmuir*, 26, 15436-15444, (2010).
- [46] Bhattacharya, S., Hwang, S. -T., "Concentration polarization, separation factor, and Peclet number in membrane processes", *Journal of Membrane Science*, 132, 73-90, (1997).
- [47] Mourgues, A., Sanchez, J., "Theoretical analysis of cocentration polazrization in membrane modules for gas separation with feed inside the hollow-fibers", *Journal of Membrane Science*, 252, 133-144, (2005).