

مطالعه اثر شرایط نآرمانی در مدل سازی فرایند جداسازی گازها از طریق مدول های غشایی الیاف توخالی

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

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۹/۰۵ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۳۰

پیامنگار: saeid.hosseini@modares.ac.ir

چکیده

مدول های غشایی الیاف توخالی به دلیل برخورداری از ویژگی های منحصر به فرد خود در صنعت و به ویژه برای جداسازی گازها مورد توجه قرار گرفته اند. به واسطه شناخت بهتر از جداسازی گازها با بهره گیری از مدول های غشایی الیاف توخالی نامتقارن، پژوهشگران مدول های ریاضی متعددی برای بررسی و تحلیل این فرایند ارائه داده اند. مهمترین شاخص اعتبارسنجی مدول ها، نزدیکی پیش بینی آنها به شرایط واقعی است. بررسی ها حاکی از آن است که در نظر گرفتن شرایط نآرمانی در مدول های ریاضی، منجر به ارائه برآوردی دقیق تر از عملکرد مدول غشایی الیاف توخالی شده است. هدف مطالعه حاضر، بررسی تأثیر در نظر گرفتن شرایط نآرمانی در مدل سازی جداسازی گازها با بهره گیری از مدول های غشایی الیاف توخالی است. از این رو، شرایط نآرمانی در سه گروه: شرایط نآرمانی مربوط به فرایند، مربوط به تراوش از غشاء و مربوط به ساختار غشاء را بررسی می کنیم. تحلیل های ارائه شده در این مقاله گامی مهم در راه مدل سازی فرایند به منظور بهبود پیش بینی عملکرد مدول های غشایی الیاف توخالی برای جداسازی مخلوط های گازی به شمار می رود.

کلیدواژه ها: جداسازی گاز، غشاهای الیاف توخالی، مدل سازی ریاضی، شرایط نآرمانی.

۱. مقدمه

سایر فناوری های متداول است [۳-۵]. یکی از مهمترین صنایعی که در آن فناوری غشایی به پیشرفت زیادی نایل آمده است، جداسازی گازهاست [۶ و ۷]. در فرایند جداسازی گازها، مدول های الیاف توخالی بیشترین کاربرد را دارند. عواملی چون نسبت سطح به حجم بسیار زیاد و توانایی تحمل فشار بالا به گسترش استفاده از غشاهای الیاف توخالی به ویژه به منظور جداسازی گازها انجامیده است [۸]. معمولاً جریان خوراک در این گونه مدول ها با سطح بیرونی

امروزه فناوری های غشایی توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران را به خود جلب کرده است [۱ و ۲]. یکی از مهم ترین دلایل کاربردهای متنوع و گسترده فناوری های غشایی، اعم از جداسازی گازی، تراوش تبخیری، اسمز معکوس، نانو صافش، فراصافش و ریزصافش، تسهیل انجام فرایند جداسازی ضمن ارائه مزایای رقابتی در مقایسه با

* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

شرایط نآرمانی مختلف در معادلات خود، مدلی جامع‌تر ارائه دهند. پن و هابگود^۲ [۱۷ و ۱۸] از نخستین پیشروان در به‌کارگیری روش‌های محاسباتی برای تحلیل پارامتری تراوش مخلوط‌های گازی از میان غشاهای نامتقارن به شمار می‌روند. در سال ۱۹۸۳، پن یک روش محاسباتی برای پیش‌بینی عملکرد جداسازی گازها با بهره‌گیری از غشاهای نامتقارن با شار بالا ارائه داد که بعدها به‌عنوان مبنایی مهم برای مدل‌سازی فرایندهای جداسازی گازها با استفاده از غشاهای نامتقارن الیاف توخالی شناخته شد [۱۹]. راه‌حل ارائه‌شده از جانب پن بر پایه روشی عددی به کمک سعی و خطا و نیازمند صرف زمانی طولانی برای انجام محاسبات استوار بود. پن گزارش داد که الگوی جریان ناهمسو همواره بهترین الگوی جریان برای جداسازی مخلوط گازی با استفاده از غشاهای نامتقارن با شار بالا نیست. پن همچنین نشان داد که برای اکثر سیستم‌های تراوش گاز که در شرایط بازیابی متوسط محصول کار می‌کنند، تأثیر الگوی جریان خوراک- محصول تراویده بر عملکرد غشاهای نامتقارن ناچیز است. در روشی که پن برای حل معادلات خود به کار گرفت، غلظت باقیمانده^۳ به‌عنوان متغیر مستقل انتخاب شد و از طریق آن غلظت محصول تراویده، فشار و طول الیاف قابل‌محاسبه بودند. بزرگ‌ترین نقطه ضعف کار پن این بود که بیشتر مدول‌های غشایی موجود در بازار از پیش ساخته‌اند و مشخص کردن طول بهینه برای آن‌ها بی‌معنی است. بر اساس معادلات پن، کاندو و همکاران^۴ یک مدل ریاضی را برای غشاهای الیاف توخالی نامتقارن با شار بالا طراحی کردند، با این تفاوت که در مطالعه آنان معادلات حاکم با بهره‌گیری از پارامترهای بی‌بعد به دست آمدند و یک مسئله مقدار مرزی را بروز دادند. آنان روش جدیدی برای تبدیل این معادلات به معادلات دیفرانسیل معمولی ارائه دادند که به روش مقدار اولیه حل می‌شوند. برای این منظور، از دو مرحله پی‌درپی، با استفاده از روش فرمول‌های مشتق‌گیری پس‌روگیر^۵ استفاده کردند [۲۰].

بر اساس معادلات پن، باساران و آوویل^۶ [۲۱] نیز معادلات حاکم بر فرایند جداسازی گاز با بهره‌گیری از الیاف توخالی را که بر اساس معادلات ناویر- استوکس به‌دست آورده بودند، برای سامانه‌های گازی

الیاف (پوسته) تماس می‌یابد و قسمتی از آن از غشا عبور می‌کند و به بخش توخالی الیاف وارد و در نهایت به بیرون از مدول هدایت می‌شود [۹].

با توجه به تقسیم‌بندی ساختاری غشاها، ساختار نامتقارن الیاف توخالی نه‌تنها به کاهش شدید مقاومت در برابر انتقال اجزای مخلوط گازی از میان غشا می‌انجامد، بلکه به افزایش پایداری مکانیکی آن نیز منجر می‌شود. مشخصه اصلی غشاهای نامتقارن، وجود پوسته‌ای نازک بر بدنه غشا است. لایه‌های زیرین این پوسته که به‌عنوان محافظ مکانیکی عمل می‌کنند، عموماً از فضاهای خالی زیادی در قالب تخلخل تشکیل شده‌اند. از این‌رو، جداسازی فقط در این پوسته نازک از غشاء اتفاق می‌افتد و به خاطر این ساختار منحصربه‌فرد و بویژه در کاربردهای مایعات، ذرات و یا ریزمولکول‌های بزرگ‌تر به بدنه غشاء وارد نمی‌شوند؛ در نتیجه، غشاهای نامتقارن به‌ندرت مسدود می‌شوند [۱۰].

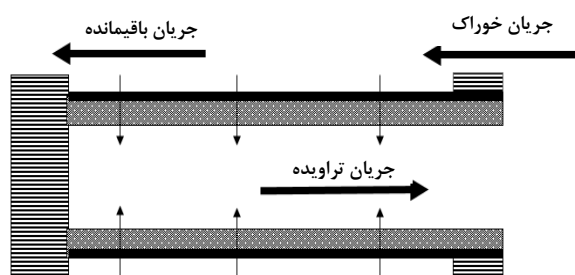
از سوی دیگر، مدل‌سازی و شبیه‌سازی از سالیان پیش به‌عنوان ابزاری قدرتمند برای بیان موضوعات علمی به کار رفته است و امروزه یکی از ابزارهای اصلی برای انجام تحقیقات علمی به شمار می‌رود. مدل‌سازی ریاضی فرایندها این امکان را فراهم می‌آورد که کلیه تحولات و تغییرات انجام‌شده به زبان ریاضی بیان و اثر عوامل مؤثر به کمک معادله‌های ریاضی تعیین شود. به مدل‌سازی غشاهای گازی اولین بار در سال ۱۹۵۰ ولر و اشتاینر^۱ [۱۱] توجه کردند و پس از آن مدل‌های ریاضی زیادی برای انواع غشاهای متقارن و نامتقارن با شار بالا و الگو جریان همسو و ناهمسو و متقاطع ارائه شد. بیشتر این مدل‌ها مربوط به مخلوط‌های گازی دوجزئی و برخی از آن‌ها نیز مربوط به مخلوط‌های گازی چندجزئی بودند. به‌طور کلی، هدف مدل‌های ارائه‌شده برای فرایند جداسازی گازها با بهره‌گیری از الیاف توخالی، تفسیر هرچه بهتر این فرایند و به‌کارگیری نتایج حاصل، برای طراحی غشا و فرایندهای جداسازی غشایی بوده است، تا در نتیجه آن بتوان بدون نیاز به عبور از فرایند سعی و خطا و بر اساس معادلات حاکم، غشاهایی با عملکرد مناسب و بهینه طراحی کرد و ساخت [۱۵-۱۲]. هرکدام از مدل‌های ارائه‌شده در این زمینه از منظر متفاوت، اثری را بررسی کردند تا در نهایت به پیش‌بینی‌های به‌دست آمده از مدل‌ها به واقعیت نزدیک‌تر شود [۱۶].

درواقع، تلاش پژوهشگران در این جهت بود که با واردکردن اثر

1. Weller and Steiner

2. Pan and Habgood
3. Retentae
4. Kundu et al.
5. GEAR
6. Basaran and Auvil

از روش تحلیلی برای حل معادلات میسر نیست، استفاده از روش‌های عددی مناسب با دقت زیاد، راه‌گشای حل معادلات است.



شکل ۱. شکل نموداری مدول غشایی الیاف توخالی با جریان ناهمسو.

از دیگر عوامل، می‌توان به شرایط ناآرامی اشاره کرد که سبب افت عملکرد مدول غشایی و کاهش بازدهی آن می‌شوند. در این مطالعه، شرایط ناآرامی^۲ که بر عملکرد مدول غشایی الیاف توخالی نامتقارن با پیکربندی ناهمسو^۳ (شکل (۱)) مؤثرند، گردآوری و هرکدام جداگانه بررسی شده‌اند؛ به گونه‌ای که برای بررسی هر چه بهتر، این شرایط به سه گروه اثرات مربوط به فرایند، آثار مربوط به تراوش از میان غشا و اثرات مربوط به ساختار غشا تقسیم‌بندی شدند. در شکل (۲)، نمودار سلسله مراتبی این شیوه را مشاهده می‌کنید. بنابر نمودار، سه اثر رفتار گاز حقیقی^۴، وابستگی گرانی^۵، تغییرات فشار مربوط به فرایند، سه اثر قطبش غلظت^۶، اثر ژول - تامسون^۷ و وابستگی تراوایی^۸ غشا نسبت به اجزاء به دمای مربوط به تراوش از غشا و سه اثر تغییر شکل الیاف توخالی تحت اثر فشار^۹، مقاومت زیرلایه نگهدارنده متخلخل^{۱۰} و اختلاط جریان تراویده در زیرلایه نگهدارنده متخلخل^{۱۱} مربوط به ساختار غشا به شمار می‌آیند.

۲-۱ روش عددی حل معادلات

استفاده از روش عددی وقتی اهمیت پیدا می‌کند که امکان

دوتایی طراحی کردند. سینگ^۱ و همکاران [۲۲] مقاومت موجود در زیرلایه نگهدارنده متخلخل را بررسی کردند که بیشتر در معادلات پین از مقدار آن در مقابل مقاومت انتقال جرمی لایه نازک غشا چشم‌پوشی شده بود. بر اساس نتایج آنها مشخص شد که در شرایط معین عملیاتی، نفوذ گاز از زیرلایه نگهدارنده متخلخل در مقایسه با انتقال آن از درون الیاف سریع‌تر است، به گونه‌ای که می‌توان فرض کرد ترکیب گاز در سطح زیرلایه نگهدارنده متخلخل برابر همان درون الیاف غشایی است. همچنین کاندو و همکاران [۲۳] در ادامه کار قبلی خود، مدلی دیگر برای بررسی عملکرد مدول‌های غشایی الیاف توخالی نامتقارن ارائه کردند که در آن جریان محصول تراویده موضعی، به صورت متقاطع نسبت به لایه گزینش‌پذیر غشا در نظر گرفته شده بود. در نهایت هم از روش گیربر برای حل معادلات دیفرانسیلی بهره بردند.

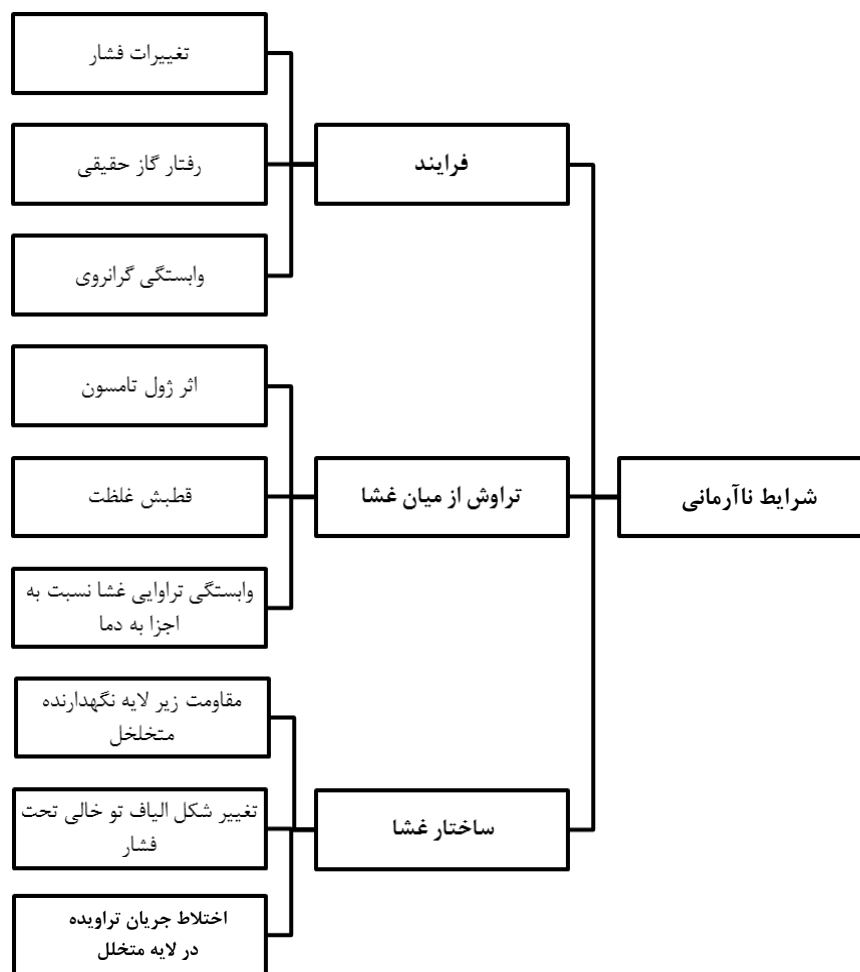
در مدل‌سازی مدول‌های غشایی الیاف توخالی، فقدان داده‌های جامع مربوط به با انواع اثر شرایط ناآرامی، و نیز نحوه به کارگیری آنها در مدل، یکی از مشکلاتی است که پژوهشگران همواره با آن روبرو بوده‌اند. با توجه به موارد یادشده و با توجه به اهمیت این موضوع و نبود منابع مطالعاتی کافی در این زمینه، هدف این مطالعه، ارائه مهم‌ترین شرایط ناآرامی مؤثر مربوط به فرایند جداسازی گاز با سودجستن از مدول‌های غشایی الیاف توخالی است. معرفی میزان و سهم مهم‌ترین این اثرات نیز از دیگر اهداف این مطالعه به شمار می‌آید. سرانجام، در این مطالعه تلاش شده است که علاوه بر معرفی آثار ناآرامی، نحوه به کارگیری آنها در مدل و نیز ضرورت آنها به صورت جامع بیان شود.

۲. عوامل مؤثر بر مدل‌سازی عملکرد مدول‌های غشایی

در مدل‌سازی فرایند جداسازی مخلوط‌های گازی به کمک مدول‌های غشایی الیاف توخالی، عواملی دخیل‌اند که سبب انحراف پیش‌بینی عملکرد مدول غشایی از واقعیت می‌شوند. با وجود این‌که رویکردهای متفاوتی برای مدل‌سازی مدول‌های الیاف توخالی برای جداسازی گازها ارائه شده است، عواملی دخالت دارند که در این زمینه نادیده گرفته شده‌اند. از جمله مهم‌ترین مواردی که ممکن است سبب انحراف شود، روش عددی اختیار شده برای حل معادلات حاکم بر سیستم است. لازم به یادآوری است که در مواردی که بهره‌گیری

1. Singh

2. Non-Ideal
3. Counter-current Configuration
4. Real Gas Behavior
5. Viscosity
6. Concentration Polarization
7. Joule-Thomson Effect
8. Permeability
9. Hollow-Fiber Deformation Due to Pressure
10. Porous Support Layer Resistance
11. Flow Mixing in Porous Support Layer



شکل ۲. نمودار سلسله مراتبی مربوط به شرایط ناآرمانی.

ایستگاهی عددی بررسی کردند. آنان معادلات دیفرانسیلی کلی و جزئی را در نظر گرفتند و در نهایت با اعمال روش ایستگاهی متعامد^۵ روی اجزای محدود^۶ نشان دادند که برای سیالات نیوتونی روش ایستگاهی متعامد، مانند روش گلرکین^۷ است. کلدیس^۸ و همکاران [۳۶] بر اساس معادلات پن، مدلی را برای پیش‌بینی عملکرد مدول‌های غشایی گازی ارائه و معادلات به‌دست‌آمده نهایی را با به‌کارگیری روش ایستگاهی متعامد حل کردند. آنان در مشتق‌گیری از معادلات خود از تغییرات فشار در دو سمت الیاف و نیز از مقاومت زیرلایه نگهدارنده متخلخل چشم پوشیدند. بنابر گزارش آنان، زمان محاسباتی مربوط به حل مدلشان در مقایسه با مدل پن کمتر است. مشخص است که روش ایستگاهی متعامد

سودجستن از روش تحلیلی در حل معادلات حاکم بر سامانه دشوار یا ناممکن باشد. از سال ۱۹۵۰، مدل‌های متعددی برای غشاهای نامتقارن با شار بالا با پیکربندی‌های همسو، ناهمسو و متقاطع ارائه شده است که برای حل معادلات حاصل از آنها از روش‌های عددی متفاوتی بهره برده شده است. فرمول‌بندی ساده روش تفاضل محدود^۱ پژوهشگران زیادی را برای استفاده از این روش به منظور حل معادلات ترغیب کرده است [۲۳-۲۷]. برخی از پژوهشگران هم روش گیبیر^۲ را برای حل معادلات به کار گرفتند [۲۹ و ۲۸ و ۲۰]. روش رانگ-کاتا^۳ نیز از دیگر روش‌های رایج است که دقت و پایداری پایینی دارد و بازه همگرایی آن محدود است [۳۴-۳۰]. ویلادسن و استوارت^۴ [۳۵] حل مسئله مقدار مرزی را با بهره‌گیری از روش

5. Orthogonal Collocation
6. Finite Elements
7. Galerkin
8. Kaldis

1. Finite Difference Method
2. Gear's Method
3. Runge-Kutta Method
4. Villadsen and Stewart

فشار دیواره داخلی لیف توخالی ناچیز است. آنان به این نتیجه هم رسیدند که افت فشار در بخش لوله الیاف توخالی به کمک معادله هایگن-پویزه قابل بیان است. علاوه بر این مطالعه، برخی مدل‌های ارائه شده نیز تغییرات فشار در دو سمت غشا را در نظر گرفتند. مثلاً، شولز^۲ و همکاران [۳۹] تغییرات فشار را در دو سمت غشا با استفاده از معادله هایگن-پویزه بررسی کردند. علاوه بر آن اسماعیل^۳ و همکاران [۳۲] مدلی ارائه کردند که از قابلیت پیش‌بینی عملکرد مدول‌های غشایی برخوردار بود. در این مدل برای محاسبه افت فشار در سمت محصول تراویده از معادله هایگن-پویزه و در سمت خوراک (پوسته) از معادله دیفرانسیلی (۲)، که از طریق موازنه انرژی مکانیکی به دست آمد، استفاده شد.

$$\frac{dP_F}{dz} = \frac{-2Z_F RT_F f G^2}{P_F g_c R_h M_m} \quad (2)$$

در اینجا، P_F ، Z_F ، T_F ، f ، G ، R_h و M_m ، به ترتیب، عبارت‌اند از فشار سمت خوراک، ضریب تراکم‌پذیری جریان خوراک، دمای سمت خوراک، ضریب اصطکاک، شار جرمی جریان خوراک، شعاع هیدرولیکی و جرم مولکولی مخلوط گاز. باید گفت که برای بررسی هرچه بهتر افت فشار در یک مدول غشایی الیاف توخالی، می‌توان عوامل مختلفی از جمله تغییر شکل محوری و شعاعی، جریان شعاعی، انبساط گاز و آثار انتهایی را نیز در نظر گرفت و البته می‌توان نشان داد که جریان شعاعی به‌طور نامحسوسی باعث کاهش افت فشار می‌شود.

۲-۲-۱-۲ رفتار ناآرمانی گاز

در تعداد بسیار کمی از مطالعات قبلی به بررسی رفتار حقیقی گاز و اثر آن بر عملکرد غشا اهمیت داده‌اند. به‌طور کلی، به کار گرفتن معادله حالت گاز حقیقی در مدل‌سازی عملکرد مدول غشایی الیاف توخالی، کسر جریان تراویده کمتری را نسبت به مدلی پیش‌بینی می‌کند که رفتار آرمانی مخلوط‌های گازی را در نظر گرفته است. علت این امر کاهش نیرو محرکه تراوش بین دو سمت غشا بر اثر کاهش ضرایب فوگاسیتی اجزای گازی در فشارهای بالا است.

نسبت به دیگر روش‌های قبلی جواب‌های دقیق‌تری را ارائه می‌دهد و زمان محاسبات کمتری را نیز به خود اختصاص می‌دهد. حسینی و همکاران [۹] نیز با مطالعه و مدلسازی عملکرد مدول غشایی الیاف توخالی برای جداسازی گازهای دوتایی نشان دادند که سرعت همگرایی و دقت روش عددی اجزای محدود نسبت به روش رانگ-کاتا بیشتر است.

۲-۲-۲ شرایط ناآرمانی

۲-۲-۱-۲ شرایط ناآرمانی مربوط به فرایند

۲-۲-۱-۱-۲ تغییرات فشار در سمت خوراک و در سمت لوله از مهم‌ترین شرایط ناآرمانی مؤثر بر جداسازی گازها با بهره‌گیری از غشای الیاف توخالی، تغییرات فشار در هر دو سمت غشا است. هرچند در مدل‌سازی‌های ابتدایی، اثر تغییرات فشار در دو سمت الیاف توخالی نادیده گرفته می‌شد [۳۷ و ۳۸] اما بعدها چند مدل با در نظر گرفتن افت فشار در سمت لوله با استفاده از معادله هایگن-پویزه (معادله (۱)) ارائه شد.

$$\frac{d(P_P^2)}{dz} = \frac{-256RT_P \mu_P U_P}{\pi g_c d_i^4 N} \quad (1)$$

در این معادله، P_P ، z ، d ، T_P ، μ_P ، U_P ، g_c ، d_i و N به ترتیب، فشار سمت جریان تراویده، طول متغیر الیاف، ثابت عمومی گاز، دمای سمت جریان تراویده، گرانشی مخلوط گازی سمت جریان تراویده، جریان مولی گاز سمت جریان تراویده، فاکتور تبدیل قانون نیوتون، شعاع داخلی الیاف توخالی و تعداد الیاف‌اند. اضافه شدن عبارت تغییرات فشار در مدلسازی‌ها نشان از مؤثر بودن تغییرات فشار در این فرایند بود، مخصوصاً زمانی که غشاهای با شار بالا به کار می‌روند. علاوه بر معادله بالا، می‌توان با بهره‌گیری از معادلات ناویر استوکس معادلاتی را برای تغییرات فشار جریان آرام در کانالی با دیواره‌های متخلخل به دست آورد. اگر عدد رینولدز کمتر از یک باشد، معادله به‌دست‌آمده به معادله هایگن-پویزه ساده خواهد شد. کوکر^۱ و همکاران [۲۴] افت فشار را برای جریان پایای همدمايي در یک الیاف توخالی به دست آوردند. بنابر نتایجی که آنان به‌دست آوردند، آثار تراکم‌پذیری گازها و جریان گاز بر نیم‌رخ

2. Scholz
3. Ismail

1. Coker

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^2 x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^2 x_j \phi_{ij}} \quad (3)$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-0.5} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.25} \right]^2 \quad (4)$$

در معادلات بالا، i و j مربوط به اجزا و x نیز کسر مولی جز هستند. پس از آن خلیل‌پور^۴ و همکاران [۲۵] که از مدل پن [۱۹] برای مدل‌سازی جداسازی مخلوط گازی چند جزئی با بهره‌گیری از غشای الیاف توخالی بهره برده بودند، برای محاسبه گرانروی مخلوط گازی از معادله ویکله سود جستند. در آن مدل، گرانروی گازهای خالص با استفاده از پارامترهای لنارد - جونز به دست آمد. آنان سرانجام نتیجه گرفتند که لزوماً با افزایش فشار در سطح غشای مشخص، گزینش‌پذیری و خلوص محصول افزایش نمی‌یابد و گاهی گزینش‌پذیری و تراوایی متوسط اجزا سودمندتر است.

۲-۲-۲ شرایط ناآرمانی مربوط به تراوش از میان غشا

۲-۲-۲-۱ اثر ژول - تامسون

در فرایند جداسازی گاز با بهره‌گیری از مدول‌های غشایی الیاف توخالی، انتالپی گاز زمانی که از قسمت فشار بالا (سمت خوراک) به سمت محصول تراویده با فشار پایین می‌رود، ثابت باقی می‌ماند؛ اما فشار و حجم مخصوص تغییر می‌کنند. این اتفاق برای گازهای ناآرمانی عمومیت دارد و در واقع گازهای آرمانی یا کامل در انبساط آزاد، گرما را تحمل نمی‌کنند. بنابراین، در یک مسیر آدیاباتیک تحت انبساط آزاد دمایشان تغییری نمی‌کند. اندازه تغییرات دما مطابق با معادل (۵)، به ضریب ژول - تامسون، μ_{JT} ، ربط داده می‌شود:

$$\mu_{JT} = - \frac{\left[V - T_F \left(\frac{\partial V}{\partial T_F} \right)_{P_F} \right]}{C_p} \quad (5)$$

در معادله بالا، V بیانگر حجم مولی گاز است و عبارت $\left(\frac{\partial V}{\partial T_F} \right)_{P_F}$

این کاهش شار تراوش از غشاء سبب غلیظ شدن محصول تراویده با تراوایی بیشتر در سمت خوراک می‌شود و در نهایت جداسازی کاهش می‌یابد. آلپرس^۱ و همکاران [۴۰] برای بیان این اثر ناآرمانی از معادله حالت سو - ردلیچ - کوانگ بهره بردند. شولز و همکاران نیز با به‌کارگیری معادله حالت سو - ردلیچ - کوانگ، برخلاف انتظار، و بدون ارائه هیچ‌گونه توجیهی، گزارش دادند که وقتی معادلات حقیقی گاز جایگزین معادله گاز آرمانی (کامل) می‌شود، کسر مولی گونه با تراوایی بیشتر در جریان تراویده بیشتر می‌شود. وانگ^۲ و همکاران [۲۹] یک مدل ریاضی برای بررسی برخی آثار ناآرمانی از جمله اثر رفتار حقیقی گاز بر رفتار غشای الیاف توخالی ارائه دادند. آنان در این مدل از معادله حالت ویربال برای تعیین مقادیر ضریب فوگاسیتی اجزای مخلوط گازی بهره بردند. یکی از ایرادهای مطالعه آنها از این قرار بود که غلظت محصول تراویده موضعی با غلظت توده‌ای محصول تراویده، برابر فرض شده است. آنان سرانجام به این نتیجه رسیدند که ضریب فوگاسیتی گاز کربن‌دی‌اکسید در مخلوط گازی خیلی کوچک‌تر از ضریب فوگاسیتی همان جز به‌صورت خالص است و این امر باعث کاهش نیروی محرکه ترمودینامیکی جهت تراوش می‌شود. در نتیجه، تراوایی گاز کربن‌دی‌اکسید کاهش می‌یابد. با این حال، اشکال این مطالعه استفاده از معادله حالت ویربال برای تبیین رفتار حقیقی گاز با توجه به محدود بودن این معادله بود.

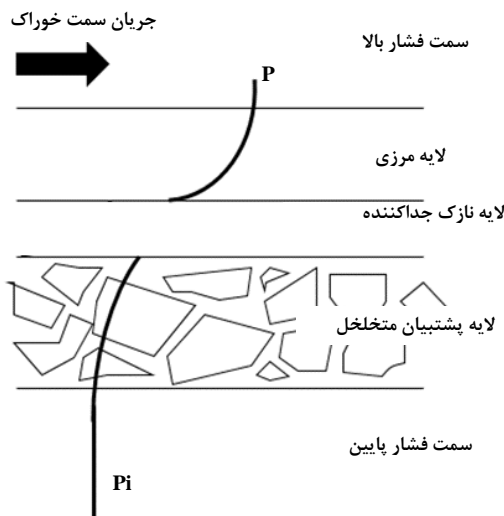
۲-۲-۲-۳ وابستگی گرانروی مخلوط گازی به دما، فشار و ترکیب

مخلوط

گرانروی از جمله خواص ماده است که تغییرات دما، فشار و غلظت آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند. مخصوصاً زمانی که سیال موردنظر گاز باشد. در این ارتباط، معادلات مختلفی برای منظور کردن تغییرات گرانروی گازها در دسترس است. در مدلی که کلدیس و همکاران [۳۶] ارائه دادند، برای بیان وابستگی گرانروی به دما و فشار از روش تودوس استفاده شد. در مدل ارائه‌شده مدائنی^۳ و همکاران [۴۱] نیز از روش ویکله، معادله (۳)، برای بیان وابستگی گرانروی به فشار و غلظت استفاده شد.

1. Alpers
2. Wang
3. Madaeni

4. Khalilpour



شکل ۳. طرح نموداری نیمرخ فشار جزئی ذره با سرعت تراوش بالاتر.

$$x_s = \frac{\alpha \varphi_{12} \gamma y (1-x) - \varphi_{22} \gamma x (1-y) + x \left[\varphi_{21} + \frac{kT_0}{P_0 T_F \left(\frac{Q_b}{\delta} \right)} \right]}{\frac{kT_0}{P_0 T_F \left(\frac{Q_b}{\delta} \right)} + \alpha \varphi_{11} (1-x) + \varphi_{21} x} \quad (6)$$

در این معادله، x کسر مولی توده‌ای جزء با تراوایی بیشتر در سمت خوراک، y کسر مولی توده‌ای جزء با تراوایی بیشتر در سمت محصول تراویده، γ نسبت فشار سمت محصول تراویده به فشار خوراک ورودی، k ضریب انتقال جرم مخلوط گازی، φ_{ij} ضرایب فوگاسیتی، α کسر مولی محلی جزء با تراوایی بیشتر در سمت محصول تراویده، Q_b تراوایی جزء با تراوایی کمتر، δ ضخامت لایه گزینش‌پذیر غشا و α گزینش‌پذیری غشا نسبت به اجزای مخلوط گازی‌اند. همچنین، P_0 و T_0 نیز، به ترتیب، فشار و دما در شرایط استاندارد هستند. این معادله تا حد زیادی مشکلات مربوط به در نظر گرفتن اثر قطبش غلظت در مدل‌سازی ریاضیاتی مدل‌های غشایی الیاف توخالی را حل می‌کند. با این وجود، اگر گرادیان‌های غلظت محوری نادیده گرفته نمی‌شود، معادله معرفی شده وانگ و همکاران می‌توانست از مزایای بیشتری برخوردار باشد.

را می‌توان با استفاده از معادله حالت به دست آورد. اگر مقدار ضریب ژول-تامسون مخلوط گازی سمت خوراک منفی یا مثبت باشد، دما در سمت محصول تراویده، به ترتیب، بیشتر یا کمتر از سمت خوراک خواهد شد. همچنین، در مواردی که افت فشار بین دو سمت غشا محسوس باشد، تغییرات دما بین دو سمت غشا نیز زیاد خواهد بود. در نتیجه، نمی‌توان فرایند را هم‌دما در نظر گرفت. بنابراین، در صورت نادیده گرفتن تأثیر پدیده ژول-تامسون، ممکن است در طراحی مدول‌های غشایی خطای زیادی پیش بیاید [۴۲]. در اثر کاهش دمای ایجاد شده ناشی از پدیده ژول-تامسون، تراوایی غشا نسبت به اجزای مختلف مخلوط گازی و در نتیجه کسر جریان تراویده از غشا کاهش می‌یابد. همچنین، کوکر و همکاران [۲۴] با ادغام موازنه جرم و انرژی، یک مدل برای مخلوط‌های گازی چند جزئی با الگوی جریان ناهمسو ارائه دادند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که در مورد جداسازی کربن دی‌اکسید و متان، در شرایطی که در سمت خوراک شدت جریان کم باشد، اختلاف دمای بین دو سمت غشا تا ۴۰ درجه سلسیوس هم می‌رسد.

۲-۲-۲ اثر قطبش غلظت

وقتی مخلوطی به سطح غشا می‌رسد، غلظت ذره با تراوایی بیشتر کاهش می‌یابد و ذره با تراوایی کمتر انباشته می‌شود، که به ایجاد یک گرادیان غلظت در لایه مرزی می‌انجامد که قطبش غلظت نامیده می‌شود. این پدیده سبب کاهش نیروی محرکه ذره با تراوایی بیشتر می‌شود. در شکل (۳) روند تغییرات کسر مولی ذره با تراوایی بیشتر هنگام عبور از غشا را مشاهده می‌کنید. مطابق شکل، در سمت جریان خوراک بیشترین میزان فشار برقرار است و این فشار با نزدیک شدن به سطح غشا ناشی از پدیده قطبش غلظت کاهش می‌یابد و در نهایت نیروی محرکه اولیه برای تراوش از غشا پایین‌تر می‌آید.

وانگ و همکاران [۲۹] با مدل‌سازی عملکرد مدول غشایی الیاف توخالی برای جداسازی گازها عبارتی را برای پیش‌بینی کسر مولی سطحی ارائه دادند. برای این منظور، با به‌کارگیری معادلات انتقال جرم و پیاده‌سازی موازنه جرمی حول یک عنصر دیفرانسیلی با برقراری ارتباط بین کسر مولی سطحی، x_s با کسر مولی توده‌ای در سمت خوراک، معادله (۶) را ارائه دادند:

ویسکوز،^۲ جریان نادسن^۳ و انتقال سطحی^۴ [۴۶ و ۴۷]. سازوکار انتقال در محیط متخلخل پیش از هر چیزی به قطر حفره‌ها، d_p ، بستگی دارد. به‌طور کلی، اگر قطر حفره‌ها بزرگ‌تر از ۵۰ نانومتر باشد، می‌توان گفت که جریان ویسکوز غالب است؛ جایی که جریان تحت تأثیر گرادیان فشار جابجا می‌شود. در اندازه حفره‌ها کوچک‌تر، تا حدود ۲ نانومتر، برخوردهای بین مولکول‌های گازی و سطح حفره‌ها غالب‌اند. در این حالت، مسافت آزاد میانگین^۵ که میانگین مسافت طی شده یک مولکول بین برخوردهاست، بزرگ‌تر از قطر حفره‌هاست و جریان غالب از نوع نادسن است؛ جایی که اثر میدان پتانسیل سطح جامد در حداقل مقدار است [۴۸]. اگر قطر حفره‌ها کوچک‌تر از این مقدار باشد، در واقع قطر حفره‌ها به ابعاد مولکول‌های گاز می‌رسد و مولکول‌ها دیگر مانند نفوذ نادسن آزاد نیستند. در این حالت که عموماً با نفوذ گشتالتی^۶ بیان می‌شود، شاید مولکول‌ها هرگز نتوانند از میدان نیروی سطح فرار کنند [۴۹]. بر اساس 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^۷ گازی) یا به دلیل برهمکنش قوی با بدنه^۸ جسم جامد حالت گازی خود را از دست می‌دهند و به‌صورت فاز جذب‌شده^۹ انتقال می‌یابند [۴۹].

در معادلات بالا، η گرانروی گاز، T و P دما و فشار کلی، R ثابت عمومی گازها و z مسافت در راستای حرکت هستند. ضریب ε/τ برای منظور کردن آثار ساختار متخلخل است که در آن ε و τ بیانگر تخلخل^{۱۰} و پیچیدگی^{۱۱} و M وزن مولکولی گاز نفوذکننده است. همچنین B ، ρ ، q و μ به ترتیب، بیانگر تحرک گاز نفوذکننده، چگالی ذره، غلظت مولی ذره و پتانسیل شیمیایی‌اند.

مورگوس و سانچز^{۱۲} [۵۰] با به‌کارگیری جریان خوراک در درون غشای الیاف توخالی، عملکرد مدول غشایی الیاف توخالی را بررسی کردند. آنان در مدل‌سازی خود ضمن چشم‌پوشی از تغییر شکل غشای تحت تأثیر فشار، اثر مقاومت لایه متخلخل را با به‌کارگیری معادله (۹) در نظر گرفتند.

2. Viscous
3. Knudsen
4. Surface Transport
5. Mean Free Path
6. Configurational Diffusion
7. Activated
8. Framework
9. Absorbed
10. Porosity
11. Tortusity
12. Mourgues and Sanchez

۲-۲-۲ وابستگی تراوایی غشا نسبت به اجزاء به دما

با وجود آنکه در اغلب مدل‌های ارائه‌شده برای پیش‌بینی عملکرد مدول‌های غشایی الیاف توخالی از وابستگی تراوایی غشا به دما چشم‌پوشی شده، در نظر گرفتن این اثر نآرمانی نیز می‌تواند ما را به پیش‌بینی بهتر نزدیک‌تر کند [۴۳]. علاوه بر تغییرات دما درون الیاف (سمت محصول تراویده) که با استفاده از معادله ژول-تامسون توجیه می‌شود، در سمت پوسته (سمت خوراک) نیز ممکن است به دلیل انتقال گرمای توأم با انتقال گونه‌ها از غشا، تغییرات دمایی صورت پذیرد [۴۴]. تغییرات دما علاوه بر تأثیرگذاری بر عملکرد غشا، روی تراوایی غشا نسبت به اجزای مختلف نیز تأثیر می‌گذارد. اغلب، وابستگی تراوایی غشا نسبت به اجزاء به کمک توسط معادله آرنیوس، مانند معادله (۷)، در نظر گرفته می‌شود [۳۹].

$$Q = Q_{Ref} \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right] \quad (7)$$

در این معادله، E بیانگر انرژی فعال‌سازی است. برای سهولت کار، می‌توان تغییرات دمایی در سمت خوراک را به‌صورت خطی با تقریب خوبی در نظر گرفت و تأثیر آن بر تراوایی غشا را به‌دست آورد. در همین ارتباط، صفری^۱ و همکاران [۴۵]، بر اساس مدل‌های عدم تحرک جزئی و آرنیوس شکل‌های مختلفی از معادلات را به دست آوردند و در نهایت معادله‌ای را به‌دست آوردند که در آن آثار دمایی فشار به‌طور همزمان وارد می‌آیند به معادله حاصل سفری و همکاران از این قرار رسیدند:

$$Q = a \exp \left(-\frac{b}{RT} \right) + \frac{c \exp \left(-\frac{d}{RT} \right)}{1 + \left(\frac{e}{T} \right)^p} \quad (8)$$

در این معادله، a ، b ، c ، d و e ثابت‌هایی‌اند که باید به‌صورت تجربی به‌دست آیند.

۲-۲-۲ شرایط نآرمانی مربوط به ساختار غشا

۲-۲-۲-۱ مقاومت زیرلایه نگهدارنده متخلخل

جداسازی گاز در لایه متخلخل که بر پایه اختلاف جرم مولکولی و یا اندازه استوار است، به واسطه سه سازوکار انجام می‌شود: جریان

1. Safari

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

ویسکوز	نادسن	انتقال سطحی	نوع جریان
>۵۰	۲-۵۰	<۲	$d_p (nm)$
$J_v = -\frac{\varepsilon d_p^2}{\tau} \frac{P}{32\eta RT} \frac{dP}{dz}$	$J_{Kn} = \frac{\varepsilon d_p}{3\tau} \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{0.5} \frac{dP}{dz}$	$J = -B \rho q \frac{\partial \mu}{\partial z}$	فرمول محاسبه شار مولی

مقطع که باعث افزایش نسبت شعاع خارجی به شعاع داخلی می‌شود، و دیگری افزایش طول الیاف است. امینیان دهکردی^۳ و همکاران [۵۲] با گسترش یک مدل ریاضیاتی بر اساس شرایط ناآرمانی مربوط به ساختار غشا، تغییر شکل غشا تحت تأثیر فشار را بررسی کردند. بررسی‌ها نشان داد مقادیر بزرگتر نسبت شعاع داخلی به خارجی الیاف توخالی، با افزایش نیروی محرکه اولیه باعث افزایش تراوایی برای انتقال اجزای گازی از غشا می‌شود. با این حال، پس از آن آثار تغییر شکل ناشی از فشار غالب می‌شوند و در نتیجه تراوایی کاهش پیدا می‌کند.

۲-۳-۲-۳ اختلاط جریان تراویده در زیرلایه نگهدارنده متخلخل غشاهای الیاف توخالی نامتقارن شامل یک لایه نازک جداکننده‌اند که در زیر آن زیرلایه نگهدارنده متخلخل وجود دارد. با وجود دشواری در مدل‌سازی این نوع غشاها، محققانی با این فرض که هیچ‌گونه مقاومت تراوایی در برابر جریان در لایه متخلخل وجود ندارد، مدل‌های خود را گسترش دادند. به‌طور کلی، در گازها گرادیان غلظت در جهت عمود بر سطح غشا به دلیل ضرایب نفوذ بالا، بسیار کوچک است. بنابراین، گاهی از مقاومت لایه^۴ گاز در مقایسه با مقاومت غشا چشم می‌پوشند. اگر جریان گازی در راستای موازی با غشا به صورت لوله‌ای^۵ جاری باشد، در این راستا گرادیان غلظت برقرار خواهد شد. پس، حالات متفاوتی در فرایند جداسازی گاز در مدول غشایی می‌تواند اتفاق افتد و هر دو سمت خوراک و محصول تراویده می‌توانند به صورت مخلوط شوند^۶ (اختلاط کامل) یا لوله‌ای عمل کنند (شکل (۴)).

$$(N_A + N_B)|_r = \frac{\varepsilon}{\tau_r} \frac{r_p^2}{8\mu RT} \frac{P_m}{2 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} (P_2 - P_1) \quad (9)$$

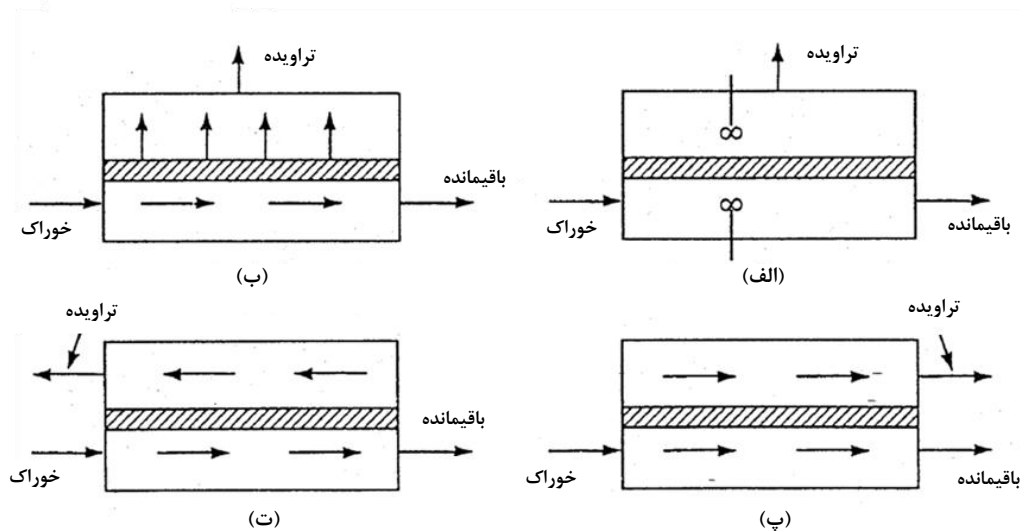
در این معادله، N_A و N_B به ترتیب، عبارت‌اند از شار عبوری ذره با تراوایی بیشتر و ذره با تراوایی کمتر از درون غشا. همچنین، r فاصله تا محور مرکزی غشا، ε تخلخل، τ_r پیچیدگی، r_p شعاع میانگین حفره‌ها، P_m فشار میانگین و $(P_2 - P_1)$ اختلاف فشار بین دو سمت غشا هستند. آنان با اعمال این فرض‌ها و گسترش معادلات، سرانجام به این نتیجه رسیدند که سرعت تراوایی عاملی مهم و تأثیرگذار بر قطبش غلظت است؛ به گونه‌ای که سرعت تراوایی بالاتر، قطبش غلظت جدی‌تری را برقرار می‌کند.

۲-۳-۲-۲ تغییر شکل الیاف توخالی تحت فشار

مشاهده شده است که تراوایی غشاهای الیاف توخالی که در بازار یافت می‌شوند، و برای جداسازی هوا به کار می‌روند، با تغییر فشار عملیاتی به آرامی تغییر می‌کند. اشترن^۱ و همکاران [۵۱] گزارش دادند که تغییر تراوایی مشاهده شده در غشاهای جداسازی گازی کسسان^۲ به تغییر ابعاد الیاف مربوط است. زمانی که قطر الیاف به دلیل اختلاف فشار اعمال شده از دو سمت الیاف تغییر کند، تراوایی غشا نیز دستخوش تغییر می‌شود. اگر خوراک از سمت پوسته الیاف وارد آید، فشردگی الیاف و در نهایت کاهش تراوایی آن را در پی دارد. اگر خوراک از درون الیاف جریان یابد، به افزایش ابعاد غشا و افزایش تراوایی آن می‌انجامد. وقتی یک غشای الیاف توخالی تحت تأثیر یک فشار خارجی (فشاری که از سمت پوسته وارد شود) قرار می‌گیرد، دو نوع تغییر شکل کسسان بر آن وارد می‌آید؛ یکی کاهش سطح

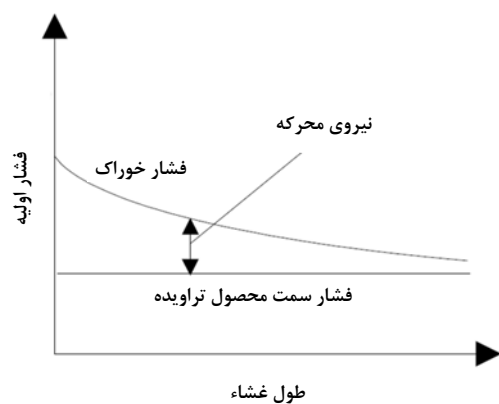
3. Aminian
4. Film
5. Plug
6. Mixed

1. Stern
2. Elastic



شکل ۴. الگوهای جریان در یک تراویده گازی: (الف) اختلاط کامل (ب) جریان متقاطع (پ) جریان همسو (ت) جریان ناهمسو [۵۳].

اختلاط جریان‌های خروجی از لایه متراکم غشا جلوگیری می‌کند و باعث می‌شود جریان‌های خروجی تا حد امکان عمود بر سطح غشا حرکت کنند. بر همین اساس، بسیاری از پژوهشگران در مدل‌سازی جداسازی گاز با بهره‌گیری از الیاف توخالی، به‌درستی، از اختلاط جریان در زیرلایه نگهدارنده متخلخل چشم پوشیدند [۵۵ و ۵۲ و ۳۹].



شکل ۵. فشار جزئی در طول غشا با اختلاط کامل جریان در سمت محصول تراویده [۵۶].

۳. نتیجه‌گیری کلی

مخلوط‌های گازی می‌توانند از طریق غشاهای بسیار نازک با ساختار شیمیایی و ساختارهای فیزیکی متفاوت جدا شوند. می‌توان

در جریان اختلاط کامل، فشار جزئی در تمام طول غشا ثابت است. بنابراین، در این نوع جریان، نیروی محرکه در تمام طول غشا ثابت است. باید گفت که اختلاط کامل می‌تواند به‌تنهایی برای سمت محصول تراویده (و نه برای هر دو سمت) نیز اتفاق افتد. در این حالت، مطابق شکل (۵)، فشار جزئی جریان تراویده در تمام طول غشا ثابت است و اگر طول غشا به‌اندازه کافی بلند باشد، فشار جزئی محصول باقیمانده به فشار جزئی سمت محصول تراویده خواهد رسید. ولر و استونر [۵۳ و ۱۱] تراوایی مخلوط گازی دوتایی از غشا را در دو حالت بررسی کردند: حالت اول برای اختلاط کامل در هر دو سمت خوراک و سمت محصول تراویده، و حالت دوم بدون در نظر گرفتن اختلاط. آنان در نهایت عبارتی تحلیلی را برای کسر مولی سمت محصول تراویده و محصول باقیمانده ارائه دادند. نتایجی که به‌دست آوردند حاکی از این بود که کاربرد فرایند تراوایی کسری می‌تواند در جداسازی مخلوط‌های گازی دوتایی موثر باشد. به‌طور کلی، در یک سیستم جداسازی غشایی، اختلاط کامل نتایج نامطلوبتری را در پی خواهد داشت [۵۴]. از این‌رو، به‌کارگیری غشاهای متخلخل نامتقارن بیش‌ازپیش اهمیت می‌یابد. این نوع غشاها با ایجاد موانعی از اختلاط جریان در سمت محصول تراویده جلوگیری می‌کنند. علاوه بر آن، مقاومت مکانیکی غشا را نیز تا حد زیادی افزایش می‌دهند. ساختار متخلخل غشای نامتقارن از

1. Fractional Permeation Process

مراجع

- [1] Soleimany, A., Hosseini, S. S., Gallucci, F., "Recent progress in developments of membrane materials and modification techniques for high performance helium separation and recovery: A review", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122, 296-318, (2017).
- [2] Hosseini, S. S., Bringas, E., Tan, N. R., Ortiz, I., Ghahramani, M., Shahmirzadi, M. A. A., "Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review", *Journal of Water Process Engineering*, 9, 78-110, (2016).
- [3] Hosseini, S. S., Chung, T. S., "Polymer blends and carbonized polymer blends", *Google Patents*, (2014).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] 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).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] Hosseini, S. S., Aminian-Dehkordi, J., Kundu, P. K., "Gas permeation and separation in asymmetric hollow fiber membrane permeators: Mathematical modeling, sensitivity analysis and optimization", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 3085-3101, (2016).
- [10] Lim, S. P., Tan, X., Li, K., "Gas/vapour separation using membranes: Effect of pressure drop in lumen of hollow fibres", *Chemical Engineering Science*, 55, 2641-2652, (2000).
- [11] Weller, S., Steiner, W. A., "Engineering aspects of separation of gases: Fractional permeation through membranes", *Chemical Engineering Progress*, 46, 585-590, (1950).

با شناخت سازوکارهای موجود در فرایند جداسازی مخلوط گازی با بهره‌گیری از غشا، رفتارشان را برای پیش‌بینی نتایج آنها مدل‌سازی کرد. مدل ریاضی قابل‌قبول عبارت است از مدلی که بتواند با شرایط واقعی تحول تطبیق و با دقت قابل‌قبولی تغییرات موردنظر را تحلیل کند. از میان مدل‌های موجود، کاربرد مدل الیاف توخالی در جداسازی گازها از همه بیشتر است. ساختار نامتقارن الیاف توخالی نه تنها به کاهش شدید مقاومت در برابر انتقال اجزا مخلوط گازی از غشا منجر می‌شود، بلکه به افزایش مقاومت مکانیکی و پایداری آن نیز می‌انجامد. در مدل‌سازی عملکرد مدل‌های غشایی الیاف توخالی برای جداسازی مخلوط‌های گازی، همواره عواملی دخیل‌اند که با افزایش آثار نآرمانی، سبب انحراف پیش‌بینی‌های حاصل از مدل از داده‌های تجربی می‌شوند. بنابراین، در مدل‌سازی عملکرد مدل‌های غشایی، همواره توجه به اثر شرایط نآرمانی باعث افزایش دقت نتایج حاصل از مدل می‌شود. از میان آثار نآرمانی معرفی شده، آثار مربوط به فرایند، رفتار گاز حقیقی، وابستگی گرانروی، تغییرات فشار، همواره مهمترین تاثیر را در مدل‌سازی عملکرد مدل غشایی الیاف توخالی برای جداسازی گازها دارند و نادیده گرفتن آنها به ایجاد خطای بالایی در نتایج می‌انجامد. آثار نآرمانی مربوط به دو گروه دیگر نیز، تراوش از غشا و ساختار غشا، باتوجه به شرایط عملیاتی، شرایط خوراک، هندسه مدل غشایی و ساختار الیاف غشایی توخالی می‌توانند آثار متفاوتی به بار آورند. مثلاً، در یک مدل غشایی الیاف توخالی، بر اثر کاهش دمای ایجادشده ناشی از پدیده ژول - تامسون، تراوایی غشا نسبت به اجزای مختلف مخلوط گازی و در نتیجه کسر جریان تراویده از غشا کاهش می‌یابد. رفتار حقیقی گاز نیز باعث کاهش نیروی محرکه تراوش از غشا و در نهایت باعث کاهش غلظت این جز در محصول تراویده می‌شود. با وجود این که رویکردهای متفاوتی برای مدل‌سازی مدل‌های الیاف توخالی برای جداسازی گازها ارائه شده است، عواملی دخیل‌اند که در این زمینه نادیده گرفته شده‌اند. در حل بسیاری از مدل‌های ارائه شده از روش‌های عددی با دامنه همگرایی به نسبت محدود استفاده شده است. در حل مدل‌سازی عملکرد مدل‌های غشایی همواره باید از روش‌های عددی بهره گرفت که هم از دقت زیاد و هم دامنه همگرایی مناسبی برخوردار باشند.

- [12] Ahmad, F., Lau, K. K., Shariff, A. M., "Removal of CO₂ from natural gas using membrane separation system: Modeling and process design", *Journal of Applied Sciences*, 10, 1134-1139, (2010).
- [13] Ahmad, F., Lau, K. K., Shariff, A. M., Fong Yeong, Y., "Temperature and pressure dependence of membrane permeance and its effect on process economics of hollow fiber gas separation system", *Journal of Membrane Science*, 430, 44-55, (2013).
- [14] Ahmad, F., Lau, K. K., Shariff, A. M., Murshid, G., "Process simulation and optimal design of membrane separation system for CO₂ capture from natural gas", *Computers and Chemical Engineering*, 36, 119-128, (2012).
- [15] Ahmad, F., Mukhtar, H., Man, Z., Dutta, B. K., "A theoretical analysis of non-chemical separation of hydrogen sulfide from methane by nano-porous membranes using capillary condensation", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 2203-2208, (2008).
- [16] Hosseini, S. S., Roodashti, S. M., Kundu, P. K., Tan, N. R., "Transport properties of asymmetric hollow fiber membrane permeators for practical applications: Mathematical modeling for binary gas mixtures", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93, 1275-1287, (2015).
- [17] Pan, C. Y., Habgood, H. W., "Gas separation by permeation part II: Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56, 210-217, (1978).
- [18] Pan, C. Y., Habgood, H. W., "Gas separation by permeation part I. Calculation methods and parametric analysis", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56, 197-209, (1978).
- [19] Pan, C. Y., "Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes", *AIChE Journal*, 29, 545-552, (1983).
- [20] Kundu, P. K., Chakma, A., Feng, X., "Simulation of binary gas separation with asymmetric hollow fibre membranes and case studies of air separation", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90, 1253-1268, (2012).
- [21] Basaran, O. A., Auvil, S. R., "Asymptotic analysis of gas separation by a membrane module", *AIChE Journal*, 34, 1726-1731, (1988).
- [22] Singh, V., Rhinehart, R. R., Narayan, R. S., Tock, R. W., "Transport analysis of hollow fiber gas separation membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 4472-4478, (1995).
- [23] Kundu, P. K., Chakma, A., Feng, X., "Modelling of multicomponent gas separation with asymmetric hollow fibre membranes—methane enrichment from biogas", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91, 1092-1102, (2013).
- [24] Coker, D. T., Allen, T., Freeman, B. D., Fleming, G. K., "Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes", *AIChE Journal*, 45, 1451-1468, (1999).
- [25] Khalilpour, R., Abbas, A., Lai, Z., Pinnau, I., "Analysis of hollow fibre membrane systems for multicomponent gas separation", *Chemical Engineering Research and Design*, 91, 332-347, (2013).
- [26] Makaruk, A., Harasek, M., "Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems", *Journal of Membrane Science*, 344, 258-265, (2009).
- [27] Shamsabadi, A. A., Kargari, A., Farshadpour, F., Laki, S., "Mathematical modeling of CO₂/CH₄ separation by hollow fiber membrane module using finite difference method", *Journal of Membrane and Separation Technology*, 1, 19-29, (2012).
- [28] Fattah, K. A., Hamam, S. M., Al-Enezi, G., Ettoueny, H. M., Hughes, R., "A nonideal model for analysis of gas separation permeators", *Journal of Membrane Science*, 65, 247-257, (1992).
- [29] 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).
- [30] Giglia, S., Bikson, B., Perrin, J. E., Donatelli, A. A., "Mathematical and experimental analysis of gas separation by hollow fiber membranes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 1239-1248, (1991).
- [31] Gorissen, H., "Temperature changes involved in membrane gas separations", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 22, 63-67, (1987).
- [32] Ismail, A. F., Haron, S., "Development of a simulation model for a hollow fiber membrane N₂-H₂ separation system", *Jurnal Teknologi*, 45-56, (2000).
- [33] Katoh, T., Tokumura, M., Yoshikawa, H., Kawase, Y., "Dynamic simulation of multicomponent gas separation by hollow-fiber membrane module: Nonideal mixing flows in permeate and residue sides using the tanks-in-series model", *Separation and Purification Technology*, 76, 362-372, (2011).
- [34] Kovvali, A. S., Vemury, S., Krovvidi, K. R., Khan, A. A., "Models and analyses of membrane gas permeators", *Journal of Membrane Science*, 73, 1-23, (1992).
- [35] Villadsen, J., Stewart, W., "Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation", *Chemical Engineering Science*, 22, 1483-1501, (1967).
- [36] Kaldis, S. P., Kapantaidakis, G. C., Papadopoulos, T. I., Sakellariopoulos, G. P., "Simulation of binary gas separation in hollow fiber asymmetric membranes by orthogonal collocation", *Journal of Membrane Science*, 142, 43-59, (1998).
- [37] Pan, C. Y., "Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane", *American Institute of Chemical Engineers*, 32, 2020-2027, (1986).

- [38] Kaldis, S. P., Kapantaidakis, G. C., Sakellaropoulos, G. P., "Simulation of multicomponent gas separation in a hollow fiber membrane by orthogonal collocation — hydrogen recovery from refinery gases", *Journal of Membrane Science*, 173, 61-71, (2000).
- [39] Scholz, M., Harlacher, T., Melin, T., Wessling, M. J. I., Research, E. C., "Modeling gas permeation by linking nonideal effects", 52, 1079-1088, (2012).
- [40] Alpers, A., Keil, B., Lüdtko, O., Ohlrogge, K., "Organic vapor separation: Process design with regards to high-flux membranes and the dependence on real gas behavior at high pressure applications", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 3754-3760, (1999).
- [41] Madaeni, S. S., Aminnejad, M., Zahedi, G., "A mathematical method to study CO₂-CH₄ separation in a hollow fibre module", *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, 274-281, (2010).
- [42] Rautenbach, R., Struck, A., Melin, T., Roks, M. F. M., "Impact of operating pressure on the permeance of hollow fiber gas separation membranes", *Journal of Membrane Science*, 146, 217-223, (1998).
- [43] Aminian-Dehkordi, J., Hosseini, S. S., Kundu, P. K., "Mathematical modeling of natural gas separation using hollow fiber membrane modules by application of finite element method through statistical analysis", *Chemical Product and Process Modeling*, 11, 11-15, (2016).
- [44] Hosseini, S. S., Aminian-Dehkordi, J., Kundu, P. K., "Mathematical modeling and investigation on the temperature and pressure dependency of permeation and membrane separation performance for natural gas treatment", *Chemical Product and Process Modeling*, 11, 7-10, (2016).
- [45] Safari, M., Ghanizadeh, A., Montazer-Rahmati, M. M., "Optimization of membrane-based CO₂-removal from natural gas using simple models considering both pressure and temperature effects", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 3-10, (2009).
- [46] 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).
- [47] 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).
- [48] Burggraaf, A. J., Cot, L., "Fundamentals of inorganic membrane science and technology", Elsevier, (1996).
- [49] Xiao, J., Wei, J., "Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites—I. Theory", *Chemical Engineering Science*, 47, 1123-1141, (1992).
- [50] Mourgues, A., Sanchez, J., "Theoretical analysis of cocentration polarization in membrane modules for gas separation with feed inside the hollow-fibers", *Journal of Membrane Science*, 252, 133-144, (2005).
- [51] Stern, S., Onorato, F., Libove, C., "The permeation of gases through hollow silicone rubber fibers: Effect of fiber elasticity on gas permeability", *AIChE Journal*, 23, 567-578, (1977).
- [52] Aminian-Dehkordi, J., Hosseini, S. S., Kundu, P. K., "Insights into the significance of membrane structure and concentration polarization on the performance of gas separation membrane permeators: Mathematical modeling approach", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 67, 333-346, (2018).
- [53] Weller, S., Steiner, W. A., "Separation of gases by fractional permeation through membranes", *Journal of Applied Physics*, 21, 279-283, (1950).
- [54] Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", Springer Science and Business Media, (2012).
- [55] Noble, R. D., Stern, S. A., "Membrane separations technology: Principles and applications", Elsevier, (1995).
- [56] Kluiters, S. C. A., "Status review on membrane systems for hydrogen separation", Energy Research Centre of the Netherlands: Petten, The Netherlands, (2004).