

مدلسازی جداسازی اتانول از محلول های آبی رقیق به وسیله تراوش تبخیری توسط غشای پلی دی  
متیل سیلوکسان

رقیه رنجبری<sup>۱</sup>، ویدا زرگر<sup>۲</sup>

۱. کارشناسی ارشد شیمی

۲. کارشناسی ارشد شیمی

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵

چکیده

در این مقاله هدف تعیین پارامتر برهم کنش جزئی بین اتانول و آب و همچنین تعیین ضریب نفوذ و شار عبوری از غشای پلی دی متیل سیلوکسان برای محاسبه پارامترهای فوق از مدل ترمودینامیکی *Flory-Huggins* و تئوری حجم آزاد فوجیتا استفاده شده است.

واژگان کلیدی: اتانول، محلول، تبخیر، مدلسازی

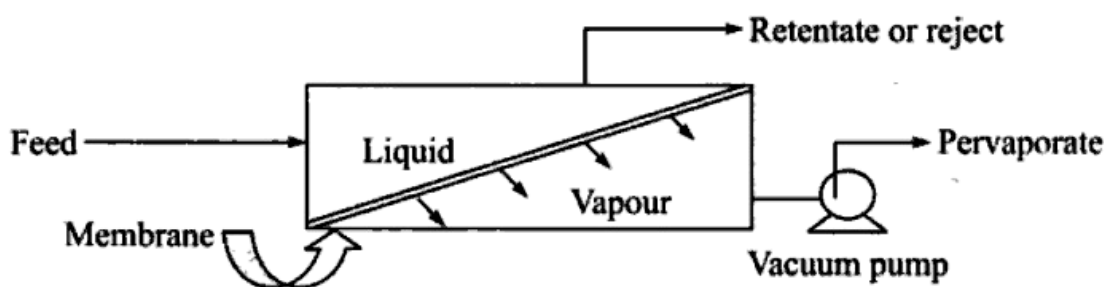
## معرفی

تراوش تبخیری در ساده ترین شکل آن، ترکیب موثر انرژی نفوذ غشایی و تبخیر می باشد. ( $Permeation + Evaporation = Pervaporation$ ) در سال ۱۹۵۵، *D.H.Hagerbaumer* اولین تحقیقات کمی با یک غشای شیشه ای *Vycor* میکرومتخلخل تحت افت فشار زیاد برای جداسازی مخلوط های مایع- مایع را هدایت کرد. این تحقیق منجر شد که میزان زیادی از جداسازی ها همراه با نرخ نفوذ بالا انجام شوند.

طبیعتا تقطیر نیز می تواند اجزای با فراریت مختلف و دارای نقطه جوش متفاوت را مانند بنزن/تولون جداسازی کند ولی زمانی که غلظت اجزای جداشونده در فاز مایع و بخار شبیه هم هستند (نقطه آزئوتروپ) مانند مخلوط های ایزوپروپیل الکل/ آب یا اتانول/ آب، جداسازی بسیار پیچیده می شود. تقطیر به تنهایی نمی تواند عمل جداسازی را در نقطه آزئوتروپ انجام دهد. تراوش تبخیری همواره به عنوان یک تکنولوژی جداسازی امکانپذیر و عملی برای کاربردهای مختلف زیادی استفاده می شود. استفاده از تراوش تبخیری برای پاکسازی جریان های پسماند به وسیله حذف گونه های آلی متنوع و همچنین کاربرد آن در صنایع غذایی، انتظارات زیادی را برآورده می سازد.

## - اصول تراوش تبخیری

تراوش تبخیری یک فرآیند جداسازی غشایی است که از یک غشای پلیمری متراکم برای نفوذ انتخابی یک یا چند جز از یک مخلوط مایع استفاده می شود. در این فرآیند، محلول خوراک (مخلوط مایع) به یک سمت غشا وارد می شود و فاز عبور کرده از سمت دیگر غشا (محصول)، به علت پایین تر نگهداشتن فشار طرف دوم از فشار بخار اجزای عبور کرده، به شکل بخار خارج می گردد. برای پایین نگهداشتن فشار قسمت نفوذی از پمپ خلا همان طور که در شکل زیر نشان داده شده، استفاده می شود.



شکل ۱. شماتیک یک واحد تراوش تبخیری

اصول تراوش تبخیری با توضیح دو مرحله فرآیند تبخیر و فرآیند انتقال غشایی قابل فهم تر است.

در فرآیند تبخیر، دمای مایع خوراک به میزانی بالا می رود که بخار اشباع شکل می گیرد. زمانی که خوراک وارد دستگاه می شود، بخار اشباع در تماس با غشا قرار می گیرد. در فرآیند دوم، بخار قسمت خوراک از میان غشا به سمت دیگر نفوذ می کند. کندانسوری در قسمت نفوذکننده<sup>۱</sup> تعبیه شده که فشاری کمتر از فشار قسمت خوراک را ایجاد کند. بخار نفوذ کرده از غشا که اکنون از جزء

1. Permeate

نفوذکننده غنی شده است، کندانس شده و برای مصارف بعدی آماده می شود؛ در حالی که جریان باقیمانده و نفوذ نکرده برای بازدهی بیشتر جداسازی دوباره بازگردانیده می شود. هرگونه بخار غیرقابل کندانس از سیستم تخلیه می شود. غشاهای توسط مکانیسم انحلال-نفوذ<sup>۲</sup> عمل می کنند. از نظر تئوری تراوش تبخیری پیچیده ترین فرآیند غشایی است و در قسمت مایع، پلاریزاسیون غلظتی به ویژه برای حذف اجزای آلی کوچک در آب اهمیت ویژه ای دارد. برای جداسازی اجزای آلی کوچک و ناچیز از آب، فراریت نسبی گونه های آلی اغلب آنقدر زیاد است که نقطه جوش اجزای آلی از نقطه جوش آب بیشتر است؛ در نتیجه به دلیل وجود تبخیر، این فرآیند ایزوترمال (همدم) نیست. تغییرات دمایی بر روی حلالیت، نفوذ و تبخیر تاثیرگذار است.

### - غشاهای مورد استفاده در تراوش تبخیری

جداسازی مواد با استفاده از تراوش تبخیری را می توان به ۳ زمینه اصلی تقسیم بندی نمود:

(۱) حذف آب از ترکیبات آلی

(۲) حذف مقادیر جزئی از اجزاء آلی از محلول های آبی

(۳) جداسازی مخلوط های آلی-آلی

با توجه به سه کاربرد ذکر شده برای تراوش تبخیری، سه نوع مختلف غشا با توجه به خصوصیاتشان قابل تشخیص است:

(۱) غشاهای آبدوست

(۲) غشاهای آلی دوست

(۳) غشاهای گزینش پذیر مواد آلی

همان طور که در دیگر فرآیندهای غشایی معیارهایی برای انتخاب نوع ماده غشا مطرح است، در انتخاب نوع ماده غشا برای فرآیند تراوش تبخیری نیز لازم است غشا دارای شرایطی مثل پارامترهای انتقال بالا (رسوخ و گزینش پذیری)، حفظ پایداری در تماس با مخلوط مایع، پایداری حرارتی، پایداری ویژگی های انتقال و خواص مکانیکی با زمان باشد. در تراوش تبخیری، غشاهای آلی که مهم ترین آنها غشاهای پلیمری هستند و غشاهای غیرآلی که مهم ترین آنها سرامیک ها می باشند، به کار گرفته می شوند. در حال حاضر پلیمرها پرکاربردترین مواد در ساخت غشاهای به شمار می آیند.

با این حال غشاهای غیرآلی نیز به عنوان غشاهای کاملاً جدید و مناسب در تراوش تبخیری مخلوط ها مطرح شده اند و برای توسعه عملی استفاده از غشاهای غیرآلی در جداسازی، تلاش می شود. مهمترین عیب غشاهای پلیمری، پایداری محدود آنها در برابر حلال ها و گرما است. عموماً غشاهای سرامیکی در برابر حلال ها و گرما مقاوم بوده و در محدوده وسیعی از PH می توانند به کار گرفته شوند، در عین حال دارای گزینش پذیری و رسوخ بالایی نیز هستند.

پلیمرهای کثیف برای عبور گزینش پذیر اجزای آلی فرار و هیدروکربن ها از غشا مناسب می باشند. در این میان پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) به علت دارا بودن گزینش پذیری و رسوخ بالا برای اجزای آلی نسبت به آب، مناسب ترین غشا بوده و به

### ۲. Solution-diffusion mechanism

طور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است. گزینش پذیری و رسوخ بالای PDMS به سبب میل ترکیبی بالای آن با ترکیبات آلی است، زیرا این ترکیبات آلی زنجیره های انعطاف پذیری دارند، در نتیجه آگریز هستند و مقاومت نفوذی پایینی دارند. با این حال اگرچه غشاهای از نوع PDMS دارای مزیت های ذکر شده می باشند، ولی دارای مقاومت مکانیکی و خواص شکل پذیری فیلمی ضعیفی هستند و بنابراین کاربرد آنها محدود است. از این رو برای اصلاح خواص مکانیکی آن تحقیقات روی توسعه غشاهای جدید با پایه PDMS با شاخه های جانبی، اصلاح خواص شیمیایی و یا اختلاط PDMS با مواد دیگر متمرکز شده است.

فرآیند جداسازی به سه مرحله تقسیم می شود: انحلال یا جذب سطحی، نفوذ و پس دهی. انحلال یک پدیده ترمودینامیکی و نفوذ یک پدیده وابسته به نیرومحرکه می باشد. فرآیند انحلال و نفوذ هر دو بر نفوذپذیری و گزینش پذیری غشاها تاثیر می گذارند.

معمولا تئوری ترمودینامیکی Flory-Huggins برای محاسبه انحلال پذیری مولکولهای کوچک روی سطح غشا استفاده می شود. Mulder از تئوری Flory-Huggins برای توضیح انحلال پذیری مخلوط های دوجزئی اتانول-آب در غشاهای سلولزاستات، پلی سولفون و پلی آکریلونیتریل استفاده کرده است. [۱]

## تئوری ها

### - مدل انحلال

تبادل فازی ترمودینامیکی در فرآیند تراوش تبخیری همانند برابری اختلاف پتانسیل شیمیایی  $\Delta\mu_i$  در مایع و فاز غشا برای جز  $i$  است.

$$\Delta\mu_i^l = \Delta\mu_i^m \quad (1)$$

انرژی آزاد گیبس محلول دوجزئی از رابطه زیر محاسبه می شود: [۲]

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + n_1 v_2 \chi_{12}) \quad (2)$$

و پارامتر برهم کنش جزئی طبق رابطه (۳) حاصل می شود.

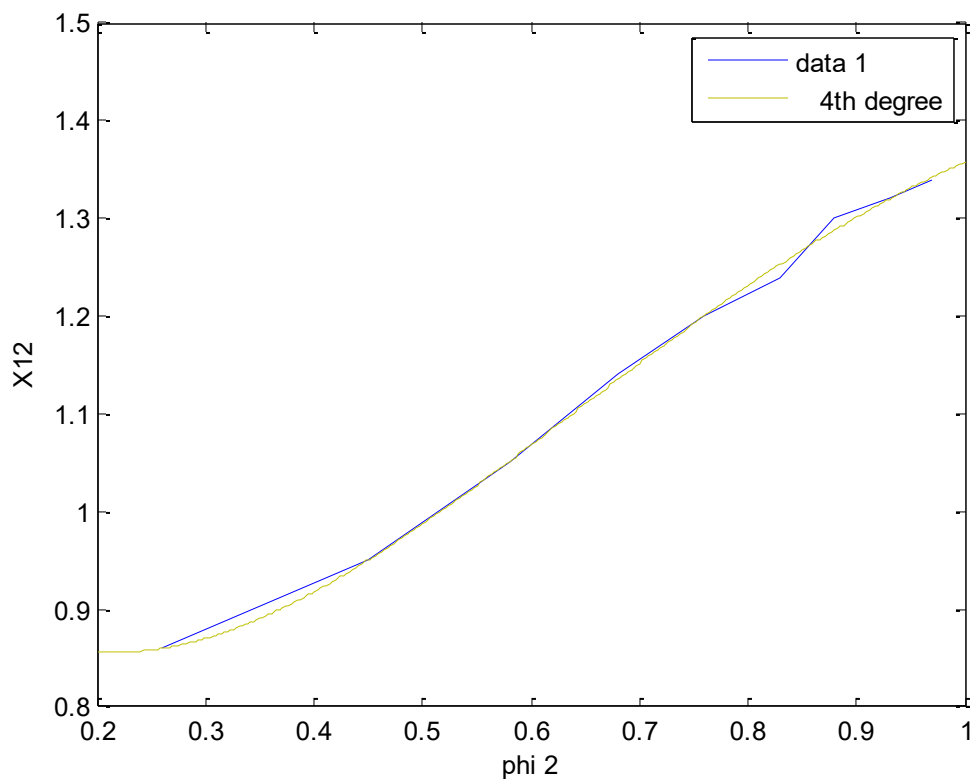
$$\chi_{12} = \frac{\Delta G_E}{RTn \ln 2}$$

پارامتر برهم کنش مطابق یک چندجمله ای درجه ۴ بیان می شود. که می توان ضرایب آن را از طریق رسم آن در متلب به دست آورد.

$$\chi_{12} = a + b v_2 + c v_2^2 + d v_2^3 + e v_2^4 \quad (4)$$

جدول ۱. مقادیر  $\chi_{12}$

$v_1$	$v_2$	$\Delta G^E$ (J/mol)	$\chi_{12}$
0.74	۰,۲۶	۲۹۳	۰,۸۶
۰,۵۵	۰,۴۵	۴۹۸	۰,۹۵
۰,۴۲	۰,۵۸	۶۴۸	۱,۰۵
۰,۳۲	۰,۶۸	۷۲۹	۱,۱۴
۰,۲۴	۰,۷۶	۷۲۰	۱,۲۰
۰,۱۷	۰,۸۳	۶۴۳	۱,۲۴
۰,۱۲	۰,۸۸	۵۴۶	۱,۳۰
۰,۰۷	۰,۹۳	۳۸۸	۱,۳۲
۰,۰۳	۰,۹۷	۲۰۴	۱,۳۴



می توان از طریق fitting ضرایب پارامتر برهم کنش آب-اتانول را به دست آورد. ضرایب در جدول زیر آورده شده اند.

جدول ۲. ضرایب پارامتر برهم کنش آب-اتانول

a	b	c	d	e
۰٫۹۸	-۱٫۳۵	۴٫۱۵	-۳٫۳۱	۰٫۸۹

پارامترهای برهم کنش دوجزیی بین پلیمر و مایع خالص،  $\chi_{13}$  و  $\chi_{23}$  به دلیل جذب سطحی پایین مستقل از غلظت در نظر گرفته می شوند. [۱]

$$X_{i3} = (-\ln(1 - \phi_3)) + \phi_3 / \phi_3^2$$

- مدل نفوذ

در این پروژه مدل نفوذ بر پایه تئوری حجم آزاد فوجیتا برقرار است که یک روش جدید برای تعیین ضرایب نفوذ از غشای پلیمری می باشد. فوجیتا تئوری حجم آزاد نفوذ را برای محاسبه وابستگی ضرایب نفوذ به غلظت مواد نفوذکننده در غشاهای پلیمری را توسعه داده است. در مطالعه فوجیتا ضریب نفوذ ترمودینامیکی  $D_T$  توسط رابطه زیر معین می شود:

$$D_T = RTA_d \exp(-B_d / f(\phi_i, T)) \quad (5)$$

وقتی که غلظت جز  $i$  معادل  $\phi_i$  است، جز حجمی آزاد پلیمر  $f(\phi_i, T)$  با رابطه زیر داده می شود:

$$f(\phi_i, T) = f(0, T) + \beta_i(T) \phi_i \quad (6)$$

در حالیکه  $f(0, T)$  جز حجمی آزاد پلیمر است و  $\beta_i(T)$  یک ثابت تناسبی وابسته به مقدار حجم آزاد افزایش یافته توسط جز نفوذکننده  $i$  است. [۱]

ضریب نفوذ در غلظت صفر با  $D_i^0$  نشان داده می شود و از رابطه زیر حاصل می شود:

$$D_i^0 = RTA_d \exp(-B_d / f(0, T)) \quad (7)$$

روش wike-change برای محاسبه ضریب نفوذ در غلظت صفر به کار گرفته می شود. نتایج محاسبات در جدول زیر آورده شده است: [۳]

$$D_i^0 = (7.4 \times 10^{-8} \times (xM_w)^{0.5} T) / (\eta V^{0.6}) \quad (8)$$

جدول ۳. ضریب نفوذ اتانول در غلظت صفر

Temp(°C)	$\rho$ (gr/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (cp)	$D_i^0$ (cm <sup>2</sup> /s)
۰	۰,۸۰۶	۱,۷۷۳	$8.2381 \times 10^{-6}$
۲۰	۰,۷۸۹	۱,۲	$1.3063 \times 10^{-5}$
۴۰	۰,۷۷۲	۰,۸۳۴	$2.0089 \times 10^{-5}$
۶۰	۰,۷۵۴	۰,۵۹۲	$3.0095 \times 10^{-5}$

جدول ۴. ضریب نفوذ آب در غلظت صفر

Temp(°C)	$\rho$ (gr/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (cp)	$D_i^0$ (cm <sup>2</sup> /s)
۰	۱	۱,۷۶	$1.3816 \times 10^{-5}$
۲۰	۰,۹۹۸	۱,۰۰۲	$2.6046 \times 10^{-5}$
۴۰	۰,۹۹۲	۰,۶۵۲۹	$7.2399 \times 10^{-5}$
۶۰	۰,۹۸۳	۰,۴۶۶۵	$9.8047 \times 10^{-5}$

برای  $f(0,T)$  رابطه زیر صدق می کند :

$$f(0,T) = 0.025 + a(T-T_g) \quad (9)$$

دمای گذار شیشه برای PDMS ، 150K است و مقدار  $a$  برابر  $4.8 \times 10^{-4}$  خواهد بود.

طبق این روابط مقادیر  $f(0,T)$  ،  $A_d$  و  $B$  می توانند محاسبه شوند. مقادیر  $\beta_i(T)$  نیز از رابطه زیر محاسبه می شوند:

$$F(1,T) = f(0,T) + \beta_i(T) \quad (10)$$

گزارش شده است که حجم آزاد در یک مایع می تواند به عنوان حجم ظاهری ناشی از انبساط حرارتی کلی مایع بدون تغییر فاز در نظر گرفته شود. بنابراین جز حجمی آزاد  $f(1,T)$  می تواند به این صورت تعیین شود:

$$F(1,T) = (v_f - v_0) / v_f \quad (11)$$

در این مقاله ضریب نفوذ ترمودینامیکی  $D_T$  به صورت وابسته به غلظت نفوذکننده ها بیان می شود:

$$D_{Ti} = b_2 \phi_i^2 + b_1 \phi_i + b_0 \quad (12)$$

جدول ۵. پارامترهای حجم آزاد نفوذ آب در غشای PDMS

Temp(°C)	$A_d \times 10^6$	B	F(0,T)	F(1,T)	$\beta_i(T)$
۳۰	۱,۶۶۹	-0.3829	۰,۰۹۸۵	۰,۱۶۶۰	۰,۰۶۷۵
۴۰	۱,۶۶۹	-0.3829	۰,۱۰۳۳	۰,۱۷۲۵	۰,۰۶۹۲
۵۰	۱,۶۶۹	-0.3829	۰,۱۰۸۱	۰,۱۷۹۱	۰,۰۷۱۰
۶۰	۱,۶۶۹	-0.3829	۰,۱۱۲۹	۰,۱۸۵۹	۰,۰۷۳۰



جدول ۶. پارامترهای حجم آزاد نفوذ اتانول در غشای PDMS

Temp(°C)	A <sub>d</sub> × 10 <sup>6</sup>	B	F(0,T)	F(1,T)	β <sub>i</sub> (T)
۳۰	۱,۰۱۷	-0.3360	۰,۰۹۸۵	0.0327	۰,۱۱۷۴
۴۰	۱,۰۱۷	-0.3360	۰,۱۰۳۳	0.0424	۰,۱۲۲۵
۵۰	۱,۰۱۷	-0.3360	۰,۱۰۸۱	0.0534	۰,۱۳۰۱
۶۰	1.017	-0.3360	۰,۱۱۲۹	0.0648	۰,۱۳۳۹

### مدل انحلال نفوذ اصلاح شده

شار جز  $i$  از میان غشا از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$J_i = \frac{\rho_i}{l} \int_{\phi_{ip}}^{\phi_{if}} \frac{D_i}{1 - \phi_i} d\phi_i \quad (13)$$

$l$  ضخامت غشا و  $\phi_i^p$  و  $\phi_i^f$  جز حجمی گونه  $i$  در قسمت نفوذی از غشا و خوراک در مرز مشترک غشا می باشند. هنگامی که فشار در قسمت نفوذی بقدر کافی کم باشد،  $\phi_i^p$  تقریباً صفر می شود. [۴]

### نتیجه گیری

هدف از این مقاله این بود که به معادله ای برسیم که ضرایب نفوذ و شار نفوذی اجزا را در غشای PDMS در غلظت های متفاوت بدهد. اما با توجه به ناقص بودن اطلاعات مقاله، هدف حاصل نشد و متأسفانه فقط موفق شدیم پارامتر برهم کنش دوجزیی را به دست آوریم.

با مطالعاتی که در زمینه پیش بینی شار نفوذی از غشای PDMS داشتیم به مقاله ای دست پیدا کردیم که برای محاسبه شار نفوذی از مدل UNIFAC-FV استفاده می کند و دیگر نیازی به محاسبه پارامترهای تعدیلی نمی باشد. در این مدل با استفاده از ویژگی های فیزیکی غشا و حلال و بدون نیاز به انجام آزمایشات مختلف، می توان شار را محاسبه کرد. این مقاله تئوری Flory-Huggins را در پیشگویی زیاد موفق نمی داند و برای محاسبه ضرایب نفوذ از تئوری حجم آزاد Vrentas- Duda و مدل UNIFAC- FV استفاده می کند. [۵]

در نتیجه با توجه به کمتر بودن تعداد پارامترهای محاسباتی در این روش، می توان برای به دست آوردن شار و ضریب نفوذ از این مقاله استفاده کرد.

در ماههای آتی برای نتیجه گرفتن از این پروژه، روی این روش کار می کنیم و انشاءالله نتایج کامل تری را ارائه خواهیم کرد.

### علائم اختصاری

$A_d$ : پارامتر حجم آزاد برای غشای غیربلورین

$B$ : پارامتر حجم آزاد برای غشای غیربلورین

$D_i^0$ : ضریب نفوذ در غلظت صفر ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_T$ : ضریب نفوذ ترمودینامیکی ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$f(\varphi_i, T)$ : جز حجمی آزاد پلیمر

$f(0, T)$ : جز حجمی آزاد پلیمر

$f(1, T)$ : جز حجمی آزاد پلیمر وقتی  $\varphi_i = 0$

$\Delta G_m$ : انرژی آزاد گیبس مخلوط در فاز غشا ( $\text{J/mol}$ )

$J_i$ : شار جز  $i$  ( $\text{gr}/\text{m}^2.\text{hr}$ )

$n_i$ : جز مولی

$R$ : ثابت گاز ( $\text{J/mol.K}$ )

$T$ : دمای مطلق ( $\text{K}$ )

$V$ : حجم مولی ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$U_f$ : حجم ویژه مایع در هر دما ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$U_0$ : حجم ویژه مایع در دمای صفر ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$U_i$ : جز حجمی کامپوننت  $i$  در فاز مایع ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ )

$\varphi_i$ : جز حجمی کامپوننت  $i$  در فاز غشا

### منابع و مراجع

[1] Fubing, P. Zhongy, J. " Modeling of pervaporation separation benzene from dilute aqueous solutions through polydimethylsiloxane membrane ", 2005

/۲/ Mulder, M.H.V. " On the mechanism of separation of Ethanol-Water mixtures by pervaporation", 1983

/۳/ Wilke, C.R., Chang, P. "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions.", 1955

/۴/ Fubing, P., Fusheng, P., "Pervaporation properties of PDMS membranes for removal of benzene from aqueous solution", 2005

/۵/ Han-Ki, O., Kwang-Rae, L., "Prediction of sorption and flux of solvents through PDMS membrane", 2001