

## بررسی اثرات شدت جریان حجمی و عمق بسترهای رزین کربن فعال در جداسازی اسید بنزوئیک

سهرابعلی قربانیان (استادیار)

دانشکده‌ی فنی، گروه هندسی شیمی، دانشگاه تهران

سعیدرضا رادبور (کارشناس ارشد)

دانشکده‌ی هندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

حسین ابوالقاسمی (دانشیار)

محمدعلی موسویان (استاد)

دانشکده‌ی فنی، گروه هندسی شیمی، دانشگاه تهران

جداسازی اسید بنزوئیک که به عنوان نگهدارنده یا ماده‌ی افزودنی میانی در صنایع شیمیایی موردنیاز است، و اغلب در تصفیه‌ی پساب‌های صنعتی به‌دلیل اثراست مضر زیست محیطی آن با وجود مقادیر کم اسید بنزوئیک در پساب‌صنعتی، به‌روش جذب سطحی توسط کربن فعال کفایت می‌کند. در این روش پساب مورد نظر را از روی بسترهای از کربن فعال در لوله‌های شیشه‌ی به رنگ‌نگاری (کروماتوگرافی) عبور می‌دهند. با توجه به مقدار گرمای جذب که با کالری متر اندازه‌گیری می‌شود، گرمای جذب سطحی کمتر از حداقل گرمای جذب شیمیایی است، ولذا جذب سطحی از نوع فیزیکی اعلام می‌شود. در این آزمایش‌ها تأثیرات عمق بسترهای رزین و میزان شدت جریان خوارک به‌منظور دست‌یابی به وضعیت بهینه‌ی فرایند جذب سطحی در اندازه‌های آزمایشگاهی مورد تحقیق و بررسی دقیق واقع شد. در نهایت شرایط بهینه با عمق بسته ۶ سانتی‌متر با شدت جریان حجمی ۷۵٪ میلی‌لیتر در دقیقه و با جاذب کربن فعال غربال شده در اندازه‌های ۳۶-۳۰-۲۶-۲۰-۱۵ میلی‌متر حاصل شد.

ghorban@ut.ac.ir  
s.radpour@gmail.com  
hoab@ut.ac.ir  
moosavian\_ma@yahoo.com

وازگان کلیدی: جذب سطحی، کربن فعال، اسید بنزوئیک، شدت جریان حجمی، عمق بسته رزین.

### مقدمه

امروزه این رزین‌ها به‌گونه‌های قوی و ضعیف با انواع آنیونی و کاتیونی سنتز می‌شوند، و به‌نام‌های تجاری عرضه می‌شوند. کمتر بودن مقدار گرمای جذب<sup>۱</sup> در برخی از رزین‌ها از مقداری معین، نشان‌دهنده‌ی آن است که این جداسازی به‌روش جذب از نوع فیزیکی است. به‌خصوص در مرور جداسازی اسید بنزوئیک که به عنوان نگهدارنده یا ماده‌ی افزودنی میانی در صنایع شیمیایی موردنیاز است و اغلب در تصفیه‌ی آب به‌دلیل اثر مضر زیست محیطی آن به‌وسیله‌ی کربن فعال در بسترهای ثابت از کربن فعال در لوله‌هایی به رنگ‌نگاری انجام می‌پذیرد، این فرایند جذب سطحی از نوع فیزیکی است، چرا که مقدار گرمای جذب اندازه‌گیری شده دلالت بر این موضوع دارد. به‌هر حال همانکون جداسازی اسید بنزوئیک موجود در پساب‌های صنعتی به عنوان آلاینده‌ی خطرناک حائز اهمیت است، و برای یافتن میزان این آلاینده در طراحی‌های مناسب یعنی فرایند جذب سطحی در بسترهای، می‌توان علاوه بر تحقیقات منحنی‌های ایزوتوم جذب، منحنی‌های عبور<sup>۲</sup> را نیز بررسی کرد.<sup>[۱]</sup> مدل‌های انتقال جرم گوناگونی در پیش‌بینی منحنی‌های عبور استفاده شده‌اند، برای پیش‌بینی این منحنی‌ها با بهکار بردن یک مدل انتقال جرم، ابتدا لازم است

تاریخ: دریافت ۱۴/۷/۱۳۸۶، داوری ۱۸/۲/۱۳۸۷، پذیرش ۷/۳/۱۳۸۷.

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \nu \varepsilon \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \frac{\partial C^*}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

این معادله مبتنی است بر موازنگاری جرم غیریکنواخت ماده‌ی جذب شده، و مفروضات آن نیز عبارت است از:

- در ستون هیچ واکنش شیمیایی رخ نمی‌دهد؛

- انتقال جرم فقط از طریق جابه‌جایی انجام می‌گیرد؛

- از پراکنش شعاعی و محوری در راستای  $x$  و  $y$  صرف‌نظر می‌شود؛

- الگوی جریان ایده‌آل و لوله‌بی<sup>۵</sup> است؛

- دمای داخل ستون یکسان است و با زمان تغییر نمی‌کند؛

- میزان شدت حجمی جریان در طول ستون تغییر نمی‌کند.

میزان جذب سطحی آلینده را می‌توان بهوسیله‌ی مدل نیروی محرک خطی در رابطه‌ی ضرب کلی انتقال جرم فاز مایع مطابق رابطه‌ی ۲ بیان کرد:

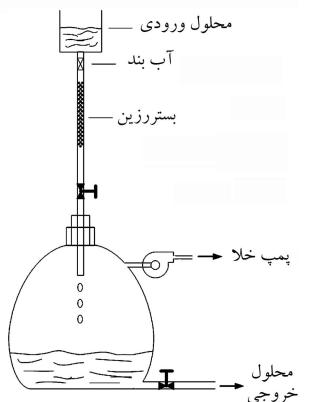
$$\rho \frac{\partial C^*}{\partial t} = K_L a(C - C^*) \quad (2)$$

چون در مدل موجی ثابت نسبت غلظت آلینده در فاز ثابت و متحرک ثابت است،<sup>[۸]</sup> رابطه‌ی ۳ همواره برقرار خواهد بود.

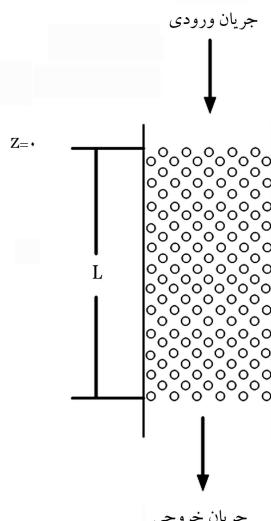
$$\frac{C^*}{C} = \frac{C_F^*}{C_F} \quad (3)$$

### آزمایشات انجام شده

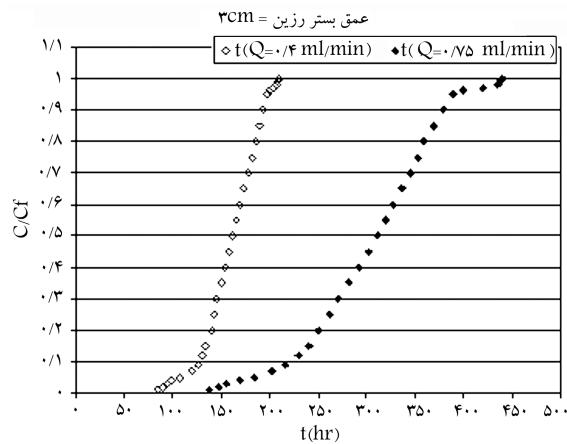
در این آزمایش از اسید بنزوئیک با درجه‌ی خلوص بالاتر از ۹۹٪ (مرک) و آب مقطر دی‌بونیزه شده استفاده شده است. مشخصات کربن فعال مورد استفاده در این آزمایش‌ها عبارت است از: کربن فعال غربال شده در اندازه‌های ۳۰-۳۶ میلی‌متری حجمی ۴۶۲/۵ کیلوگرم در متر مکعب که توسط اسید کلریدریک یک‌نمایل چندین بار شسته شده تا ناخالصی‌ها و چربی‌های چسبیده به رزین کاملاً جدا شود، مجدداً با آب دی‌بونیزه شسته شده و در نهایت  $GAC$  تمیز شده در اجاق با دمای  $110^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  کاملاً خشک می‌شود. کربن فعال تهیه شده با کمک رنگ‌نگاری، با قطر داخلی ۹/۵ میلی‌متر استفاده شد. آزمایش‌ها در دمای اتاق ( $25^{\circ}\text{C}$ ) و غلظت



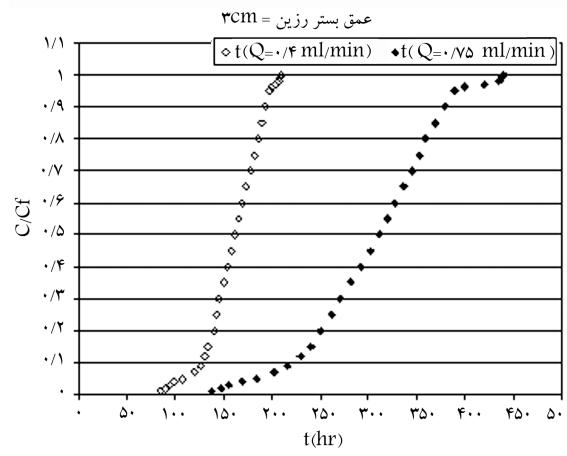
شکل ۱. شماتیک ساده از Set UP مورد استفاده در آزمایش.



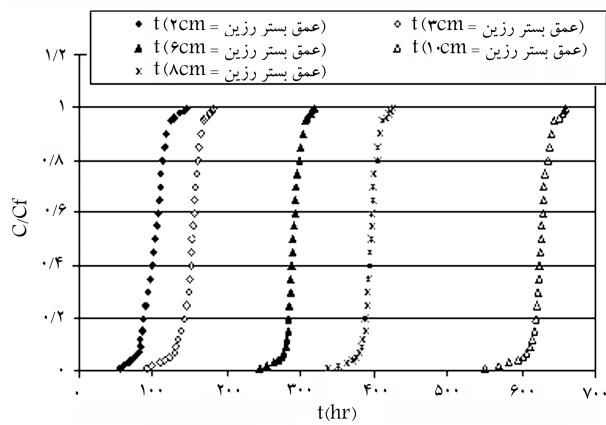
شکل ۲. دستگاه بر پا شده به منظور آزمایش در شدت حجمی  $0^{\circ}/4$  میلی‌لیتر در دقیقه.



شکل ۳. اثر جریان حجمی بر منحنی عبور برای طول بستر ۳ سانتی متر.



شکل ۴. اثر جریان حجمی بر منحنی عبور برای طول بستر ۶ سانتی‌متر.



شکل ۵. اثر طول بسته بر روی منحنی عبور برای شدت جریان حجمی  $0.75 \text{ میلی لیتر در دقیقه}$ .

نصف شدت جریان بالاتر ( $1/5$  میلی لیتر در دقیقه) در مدت زمان بقیه عملیات جذب صورت می‌پذیرد. بنابراین شدت جریان حجمی  $75\text{ ml}/\text{l}\cdot\text{min}$  در دقیقه در عمق بستر  $6$  سانتی‌متر، به خصوص برای به دست آوردن منحنی‌های عبور جذب ایزوترم برای کار تجربی در این مورد انتخابی صحیح است. مقایسه‌ی پنج عمق بستر مختلف برای شدت جریان حجمی که در مجموعه آزمایش‌های قبلی برگزیده شده

جریان حجمی ثابت  $75\text{ l}/\text{min}$  میلی لیتر بر دقیقه در شکل ۳ نشان داده شده است.

سری دوم آزمایش ها برای عمق بستر ۶ سانتی متر و در دو جریان حجمی ۰/۷۵ و ۱/۵ میلی لیتر در دقیقه انجام شد. قابل ذکر است که تنظیم جریان حجمی توسط پیپ خلاء نشان داده شده در شکل ۱ صورت گرفته است و نتایج حاصله در مرور د عمق بستر ۳ سانتی متر در شکل ۳، و برای عمق بستر رزین ۶ سانتی متر در شکل ۴ نشان داده شده است.

به طور کلی در ادامه‌ی این مجموعه تحقیقات، سری سوم آزمایش‌ها در پنج عمق بستر رزین ۲، ۳، ۶، ۸ و ۱۰ سانتی‌متر و با شدت جریان حجمی منتخب از نتایج به دست آمده (یعنی ۷۵٪ میلی‌لیتر در دقیقه) انجام شده است. نتایج حاصل از این سری از آزمایش‌ها در شکل ۵ آمده است.

بحث و نتایج

در جذب سطحی با بستر ثابت غلظت‌های فاز مایع و فاز جامد نسبت به زمان و مکان در بستر تغییر می‌کنند. در آغاز فرایند، بیشتر انتقال چرم در نزدیک ورودی بستر که در آن سیال برای اولین بار با جاذب سطحی تماس می‌یابد اتفاق می‌افتد. اگر جاذب جامد در ابتدا حاوی هیچ ماده‌ای جذب‌شونده‌یی نباشد، غلظت سیال معمولاً به صورت نمایی با افزایش فاصله در بستر کاهش می‌یابد (شکل‌های ۳ و ۴). این نمودار با فواصل زمانی ترسیم شده، و غلظت حل شونده در حلال ورودی یا سیال خوارک نیز در خروجی پس از جذب روی جاذب اندازه‌گیری می‌شود. این منحنی‌های عبور به عبارتی نشان‌گر چگونگی موج جذب نسبت به گذشت زمان عبور (برحسب زمان)<sup>۷</sup> و با توجه به ماهیت جاذب (از نظر تخلخل و نوع فشردگی در بستره) هستند. آزمایش‌های متعدد در عمق بسترهای مختلف رزین و همچنین شدت‌های جریان حجمی مختلف در مدت زمان‌های طولانی به دلیل پایین بودن شدت جریان، برای جذب تدریجی اسید بنزوئیک عملاً سیار زمان‌بر و وقت‌گیر هستند (شکل‌های ۳، ۴، ۵).

نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داده‌اند که نه تنها بررسی مجرای عمق بستره در یک شدت جریان حجمی خاص برای کاربردی بودن آن ناقص است، بلکه تعیین موازی عمق بستره بینه در شدت جریان حجمی بهینه، عملکرد کاربردی این انتخاب بهینه را به همراه خواهد داشت. لذا باید توجه داشت که برای تعیین عمق بینه بستره زین، ابتدا باید شدت جریان حجمی را در رابطه با آن عمق بستره خاص به دست آورد تا بتوان نتایج واقعی و در عین حال کاربردی را در این خصوص ارائه کرد. چنان که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در شدت جریان حجمی کمتر شکل منحنی عبور با تغییر شیب تدریجی همراه است و اشباع تدریجی رزین در زمانی بسیار طولانی (بیش از دو برابر زمانی که برای جریان حجمی  $75^{\circ}$  میلی‌لیتر بر دقیقه لازم است) انجام می‌شود؛ اما منحنی عبور برای شدت جریان بیشتر شکل ایده‌آلی دارد و در زمانی کوتاه‌تر تقریباً با همان کارایی شدت جریان کمتر بازیابی صورت می‌گیرد. بدلاًیل مذکور در بین این دو جریان، جریان حجمی  $75^{\circ}$  میلی‌لیتر در دقیقه برتری دارد. برای تنواع بخشیدن به این کار بسیار طولانی، آزمایش در عمق بستره ۶ سانتی‌متر و در دو جریان حجمی  $75^{\circ}$  و  $15^{\circ}$  میلی‌لیتر در دقیقه انجام شد (شکل ۴)؛ در مقایسه‌ی این دو منحنی عبور مشهود است. در این عمق بستره نیز منحنی با جریان حجمی بیشتر، اگرچه شکل خوبی ارائه می‌دهد اما منحنی با شدت حجمی  $75^{\circ}$  میلی‌لیتر در دقیقه با وجود داشتن منحنی عبور خوب به نسبت جریان حجمی دقیقاً

- در شدت جریان حجمی کمتر شکل منحنی عبور با تغییر شیب تدریجی همراه است و در زمانی بسیار طولانی (بیش از دو برابر زمانی که برای جریان حجمی ۷۵٪ میلی لیتر بر دقیقه لازم است) اشباع تدریجی رزین انجام می‌پذیرد.
  - منحنی عبور برای شدت جریان بیشتر فرم ایده‌آلی داشته و در زمانی کوتاه‌تر تقریباً با همان راندمان شدت جریان کمتر بازیابی صورت می‌گیرد.
  - در عمق بستر ۶ سانتی‌متر منحنی با جریان حجمی بیشتر فرم خوبی ارائه می‌دهد، اما منحنی با شدت حجمی ۷۵٪ میلی لیتر در دقیقه با وجود داشتن منحنی عبور خوب به نسبت جریان حجمی، دقیقاً نصف شدت جریان بالاتر (۱/۵ میلی لیتر در دقیقه) در زمان بهینه عملیات جذب صورت می‌پذیرد.
  - شدت جریان حجمی ۷۵٪ میلی لیتر در دقیقه در عمق بستر ۶ سانتی‌متر انتخاب برگزیده به خصوص برای به دست آوردن منحنی‌های عبور جذب ایزوترم برای کار تجربی در این مورد است.
  - عمق بستر ۶ سانتی‌متر با شدت جریان حجمی ثابت ۷۵٪ میلی لیتر در دقیقه با استفاده از جاذب کربن فعال غربال شده در اندازه‌های ۳۰-۳۶ مش و لوله‌ی رنگ‌نگاری با قطر داخلی ۹/۵ میلی‌متر به منظور جداسازی اسید بنزوئیک به عنوان عمق اقتصادی این طرح در اندازه‌های آزمایشگاهی به عنوان
- (۴)
- $V = Q \cdot t$
- که در آن  $V$  حجم سیال فرایندشونده،  $Q$  جریان حجمی سیال فرایندشونده، و  $t$  زمان فرایند است. لذا عمق بستر ۶ سانتی‌متر با شدت جریان حجمی ثابت ۷۵٪ میلی‌لیتر در دقیقه با استفاده از جاذب کربن فعال غربال شده در اندازه‌های ۳۰-۳۶ مش و لوله‌ی رنگ‌نگاری با قطر داخلی ۹/۵ میلی‌متر برای جداسازی اسید بنزوئیک به عنوان عمق اقتصادی این طرح در اندازه‌های آزمایشگاهی به دست می‌آید. در مرود بزرگ‌نمایی، قطعاً وجود ستون شیشه‌ی به طول حدود ۱ متر و استفاده از پمپ خلا با دور متغیر به منظور تنظیم شدت حجمی محلول خروجی از پایین برج ضرورت دارد. در این بزرگ‌نمایی می‌توان نتایج حاصله را به لحاظ هیدرولیکی و حتی انتقال جرمی مورد بررسی و تحقیق قرار داد، و با نتایج آزمایشگاهی مقایسه کرد.

## نتیجه‌گیری

- z: سرعت سیال خوارک
- t: زمان عملیات
- z: فاصله از ورودی برای فاز متحرک
- Z: عمق مغفر بستر رزین
- L: عمق ثابت بستر رزین
- C: غلظت آلاینده در فاز متحرک
- $C^*$ : غلظت آلاینده در فاز جاذب
- $C^*$ : غلظت فاز متحرک در تعادل با غلظت فاز ثابت
- a: سطح انتقال جرم بر واحد حجم بستر
- $K_L$ : ضریب کلی انتقال جرم در فاز مایع
- $K_{L_a}$ : ضریب انتقال جرم حجمی
- $C_F$ : غلظت خوارک آلاینده در فاز متحرک
- $C_F^*$ : غلظت تعادلی توده در فاز جاذب

## پانوشت

1. heat of adsorption
2. breakthrough curves
3. nonlinear wave propagation theory
4. driving force
5. plug
6. gravitational
7. breakthrough time

## منابع

1. Husson, S.M., and King, c.j. "Multiple acid equilibria in adsorption of carboxylic acids from dilute aqueous solution", *Industrial and Engineering chemistry Research*, **38**, p. 502, (1992).
2. Bhandari, V.M. "Implications of weak donnan potential in ion exchange reactions: an alternate strategy for mod-

- eling process”, *Separation Science and Technology*, **33**, pp.2009-2024, (1998).
3. Miers, J.A. “Regulation of ion exchange resins for the food, water and beverage industries”, *React. Polym.*, **24**, pp. 121-132. (1995).
4. Anasthas H.M., and Gaikar, V.G. “Adsorptive separation of alkylphenols using ion exchange resins”, *React. Funct. Polym.*, **39**, pp. 227-237 (1999).
5. Baumann, U., and Muller, M.T. “Determination of anaerobic biodegradability with a simple continuous fixed-bed reactor”, *Water Res.*, **31**, pp. 1513-1517 (1997).
6. Dinsdale, R.M.; Hawkes, F.R., and Hawkes, D.L. “Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor”, *Water Res.*, **34**, pp. 2433-2438 (2000).
7. Derbyshire, F.; Jagtoyen, M.; Andrews, R.; Rao, A.; Martin-Gullon, I., and Grulke, E. *Carbon materials in environmental application*, Radovic LR (ed.), “Chemistry and physics of carbon”, **27**. Marcel Dekker, New York, pp. 1-66 (2001).
8. Castilla, C.M. “Adsorption of organics molecules from aqueous solutions on carbon materials”, *Carbon*, **42**, pp. 83-94 (2004).
9. Yang, J., and Volesky, B. “Biosorption: application aspects – process simulation tools”, *Environ. Sci Technol.*, **33**, pp. 4049-4058 (2000).
10. Ghorbanian, S.A., Abolghasei, H., Radpour, S.A., “The study of effective parameters upon lactic acid adsorption with amberlite IRA-400”, Engineering department, Tehran University, **41**, (2), pp.219-224 (2007).