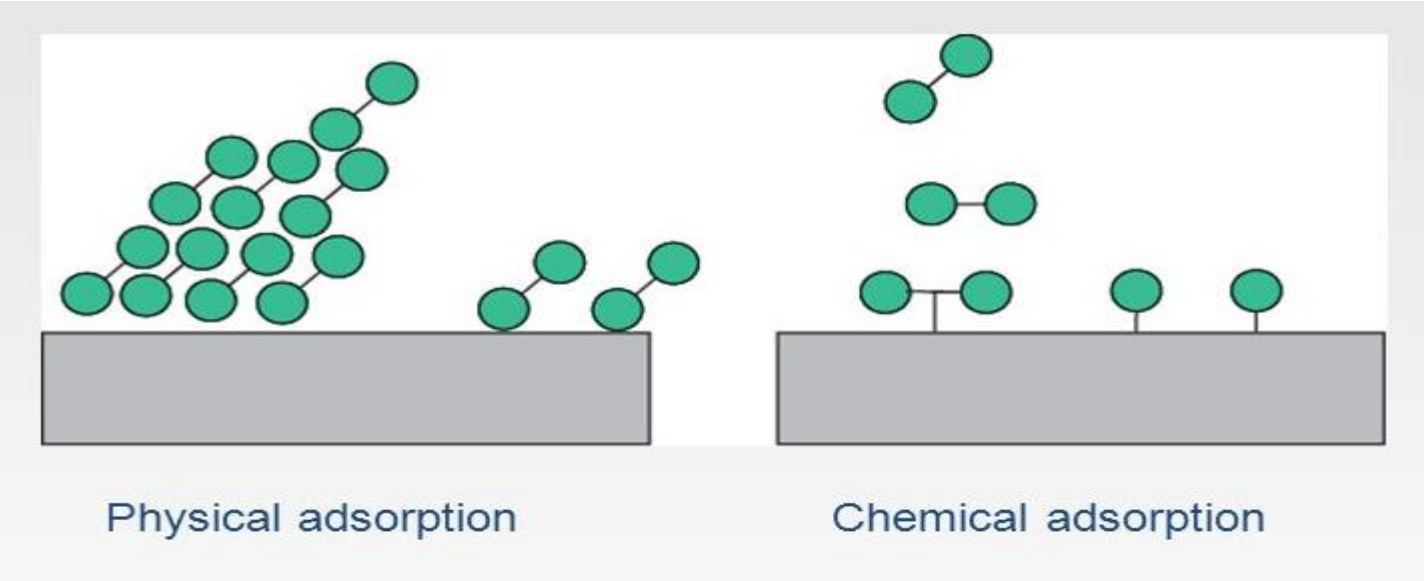
جذب سطحی : (Adsorption)

یکی از انواع فرآیندهای جداسازي که برای حذف برخی از اجزاء فاز سیال مورد استفاده قرار می گیرد روش جذب سطحی است. در این روش سیال مورد نظر می تواند گاز یا مایع باشد که در تماس با جاذب سطحی جامد اجزاء جذب شونده بر روی سطح جاذب منتقل می‌شوند. در این روش عموماً ذرات جاذب به صورت بستر ثابت و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می شود. البته از آن جا که پس از مدتی جاذب جامد از جذب شونده اشباع می گردد نیاز به احیاء بستر جاذب می‌باشد. جنس جاذب های سطحی بسته به نوع ماده ای که باید جذب کنند متفاوت می باشد. به عبارتی ترکیب شیمیایی جاذب نقش به سزایی در جذب سطحی دارد.



منحنی تعادل

- گازها

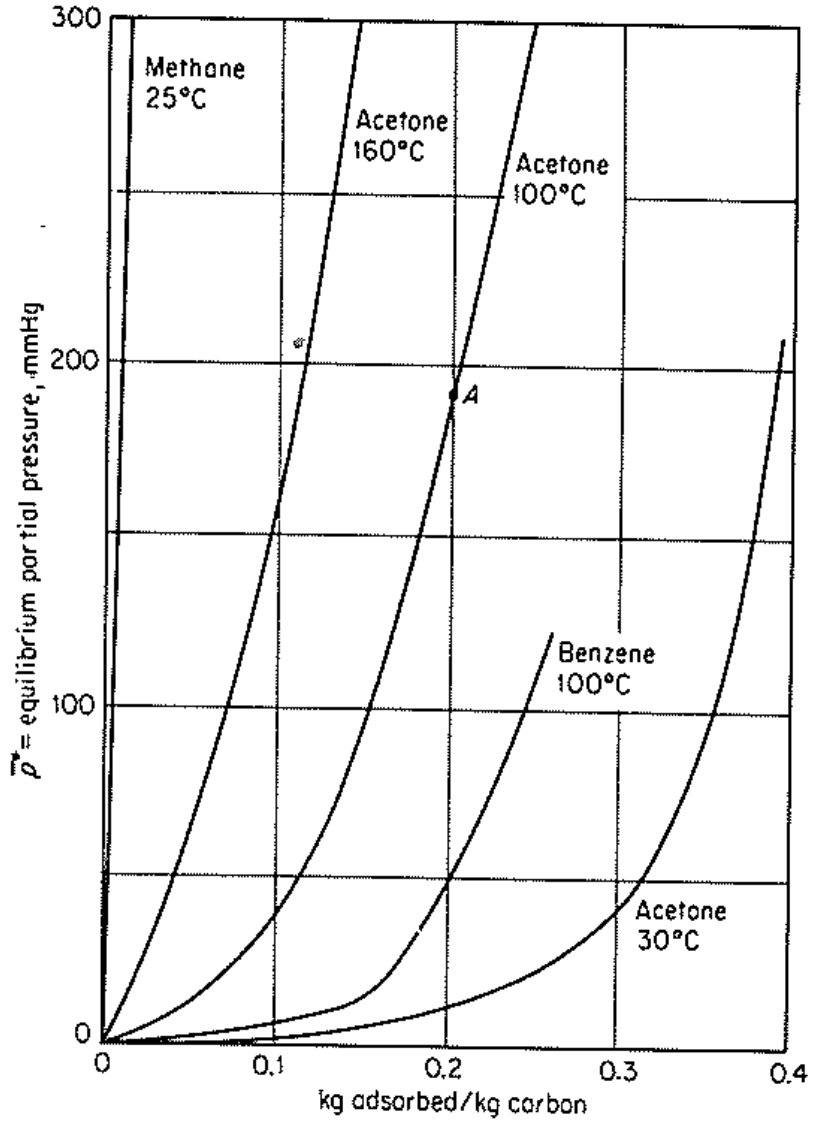


Figure 11.1 Equilibrium adsorption of vapors on activated carbon.

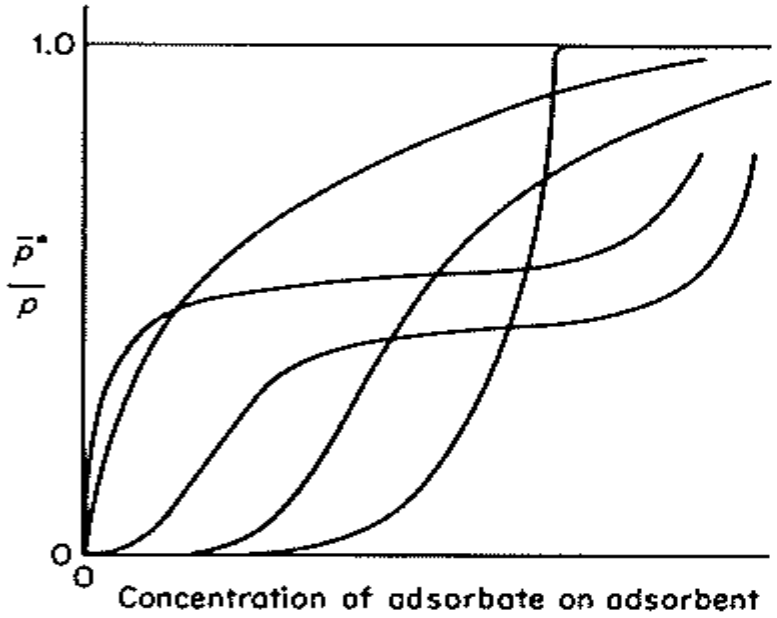


Figure 11.3 Types of adsorption isotherms for vapors.

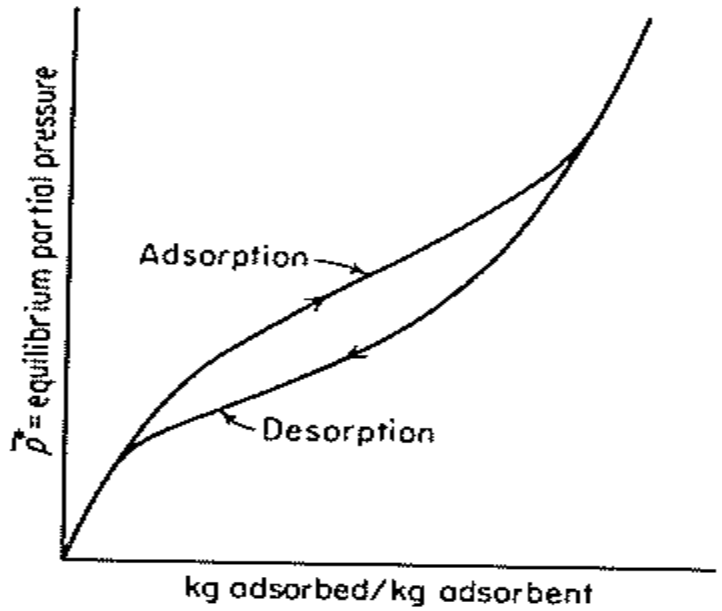


Figure 11.4 Adsorption isotherm showing hysteresis.

منحنی تعادل

- مایعات

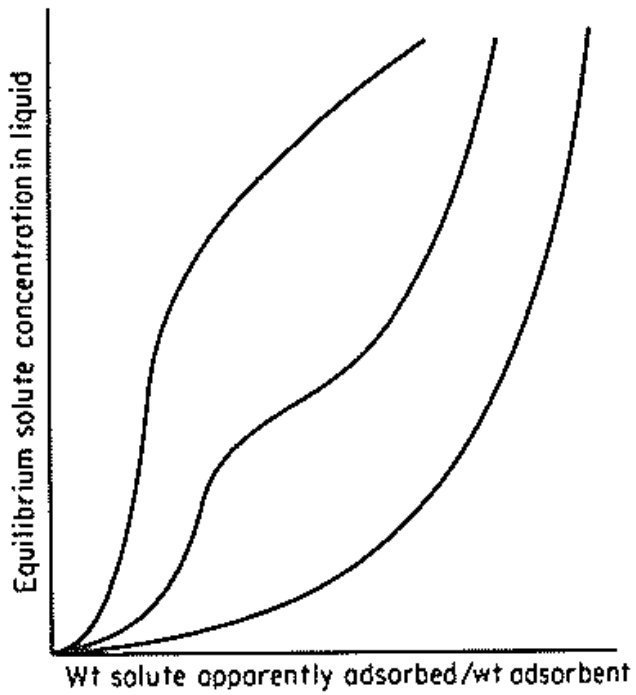


Figure 11.10 Typical adsorption isotherms for dilute solutions.

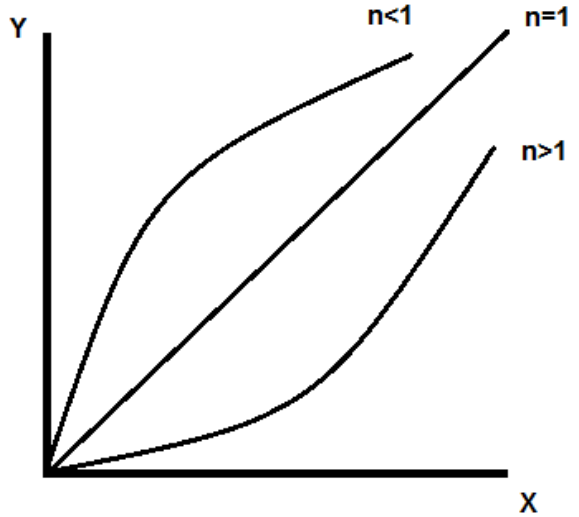
ایزوترم های رایج:

- لانگمویر (جذب تک لایه)
- فرندلیچ (جذب تک لایه)
- BET (جذب چند لایه)

• ایزوترم فرندلیچ:

$$C^* = k\left[\nu(C_0 - C^*)\right]^n = k.X^n$$

$$\frac{C^*}{\rho} = \frac{k}{\rho}.X^n \Rightarrow Y = mX^n$$



C^*: غلظت تعادلی بر حسب kg جذب شونده به حجم محلول

C_0: غلظت اولیه

ν: حجم محلول به کیلوگرم جاذب

n و k: ثوابت ایزوترم فرندلیچ

Y: kg جذب شونده به kg حلال

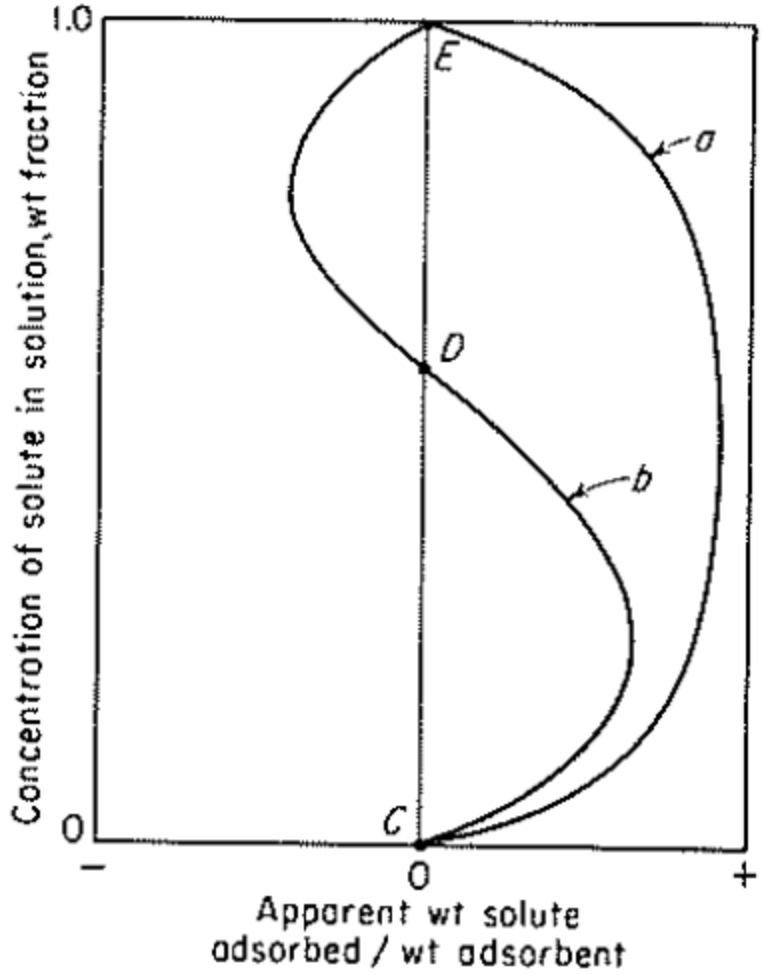


Figure 11.13 Apparent adsorption of solute from solutions.

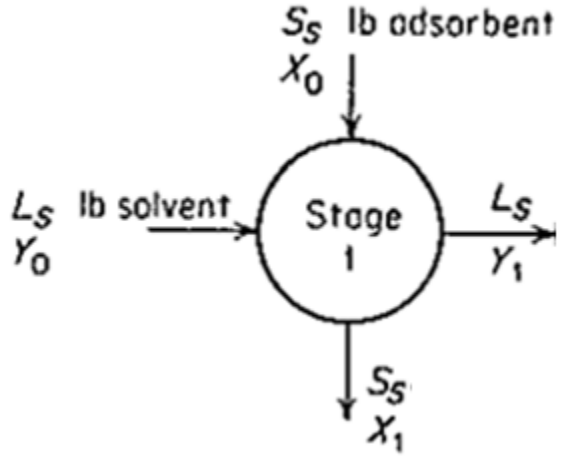
عملیات جذب سطحی

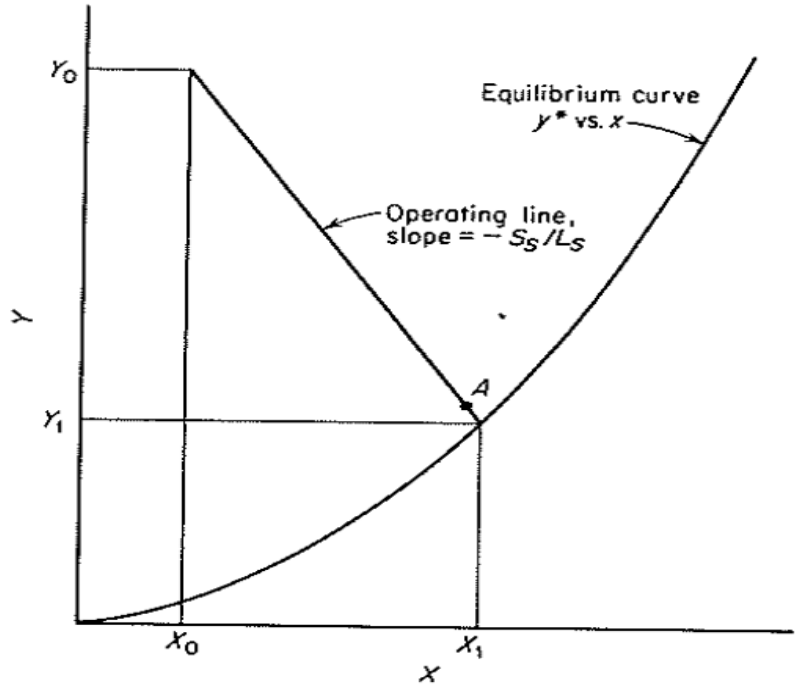
- مرحله ای: 1) تک مرحله ای
  2) چند مرحله ای (جریان متقابل، جریان متقاطع)

- تماس پیوسته

- بستر ثابت

فرایند جذب سطحی تک مرحله ای

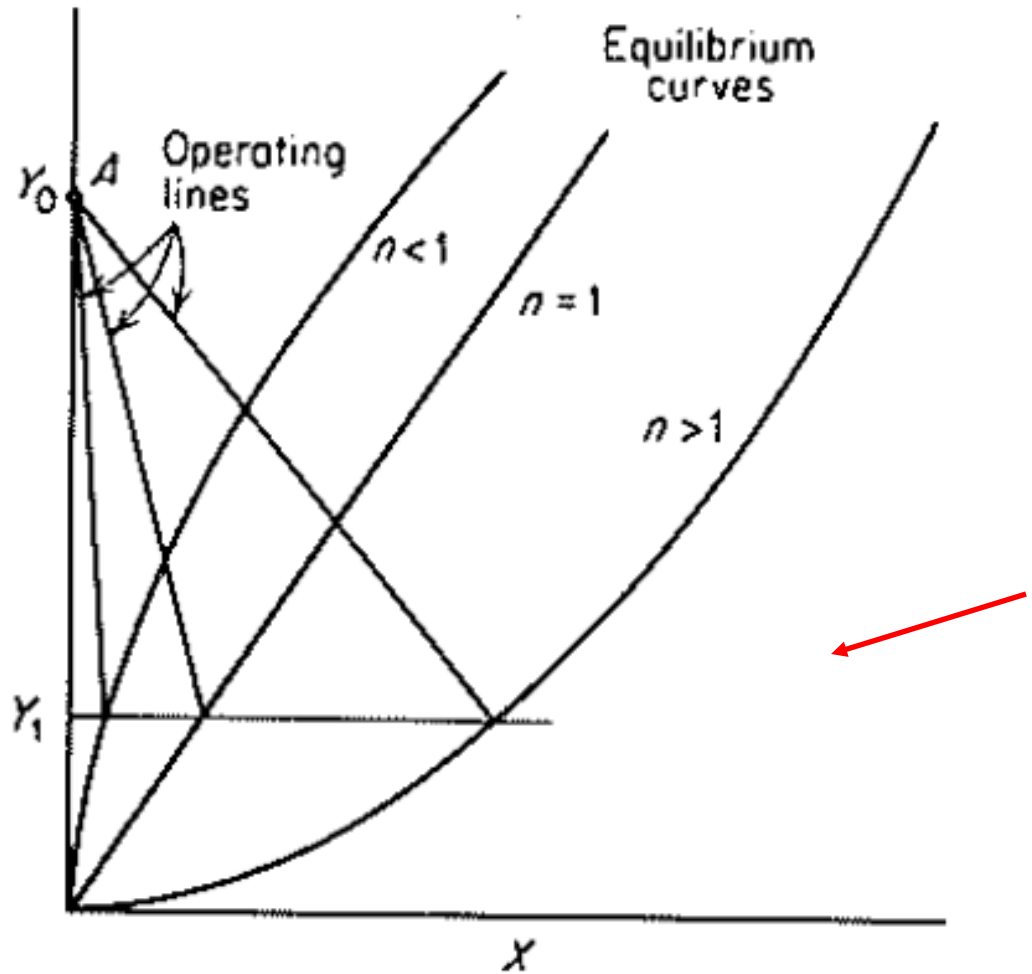




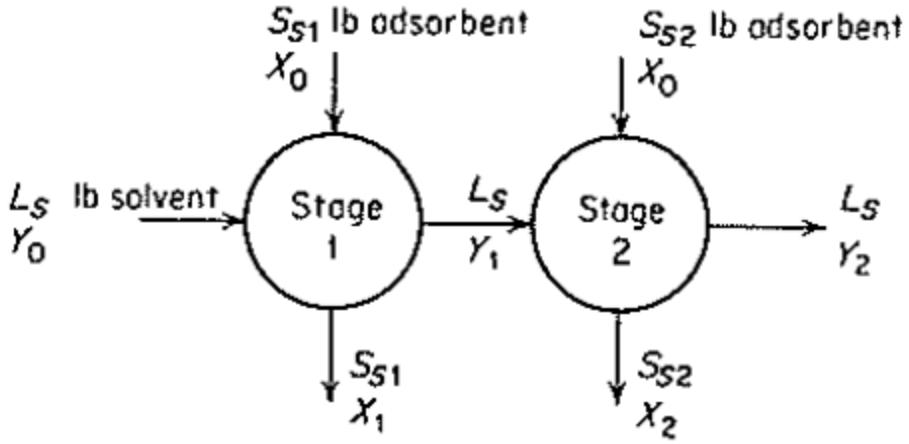
$$L_s Y_0 + S_s X_0 = L_s Y + S_s X$$

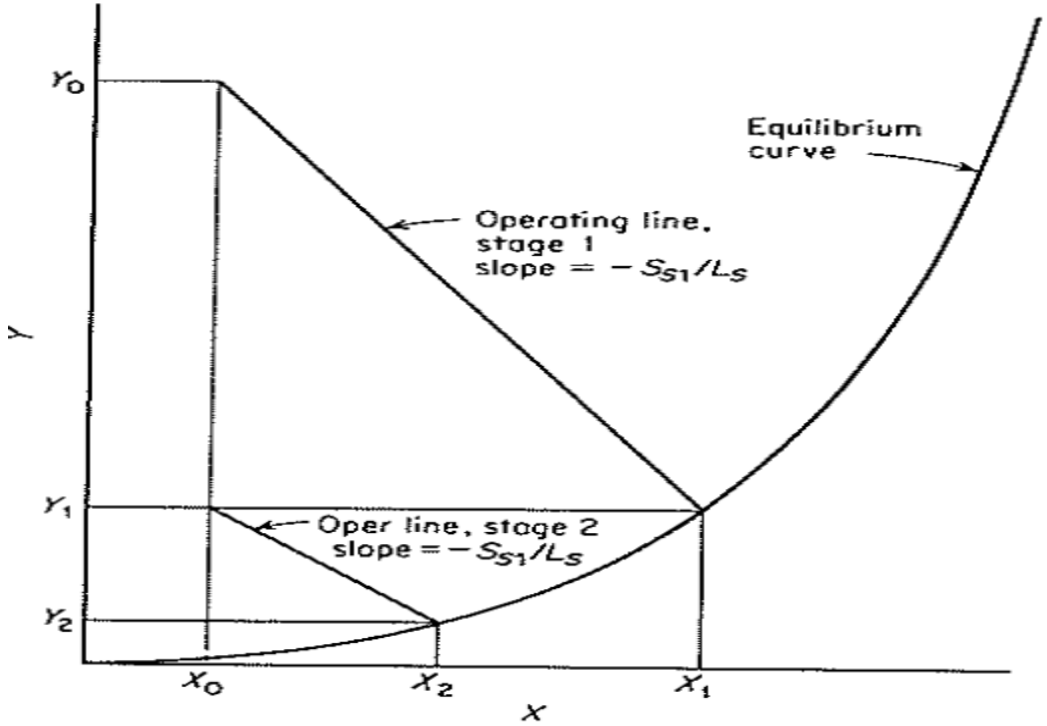
$$\frac{S_s}{L_s} = \frac{Y_0 - Y}{X - X_0} \xrightarrow{if\ X_0 = 0} \frac{S_s}{L_s} = \frac{Y_0 - Y}{X}$$

$$X = \left(\frac{Y}{m}\right)^{\frac{1}{n}} \Rightarrow \frac{S_s}{L_s} = \frac{Y_0 - Y}{\left(\frac{Y}{m}\right)^{\frac{1}{n}}}$$


Equilibrium
curves
Operating
lines
A
Y_0
Y_1
$n<1$
$n=1$
$n>1$
X

فرایند جذب سطحی چند مرحله ای جریان متقاطع





$$L_s Y_0 + S_{s_1} X_{01} = L_s Y_1 + S_{s_1} X_1$$

$$L_s Y_1 + S_{s_2} X_{0_2} = L_s Y_2 + S_{s_2} X_2$$

$$\frac{S_{s_1}}{L_s} = \frac{Y_0 - Y_1}{\left(\frac{Y_1}{m}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (1)$$

$$\frac{S_{s_2}}{L_s} = \frac{Y_1 - Y_2}{\left(\frac{Y_2}{m}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (2)$$

$$\frac{d\left(\frac{S_1 + S_2}{L_s}\right)}{dY_1} = 0 \Rightarrow \left(\frac{Y_1}{Y_2}\right)^{\frac{1}{n}} - \frac{1}{n}\left(\frac{Y_0}{Y_1}\right) = 1 - \frac{1}{n}$$

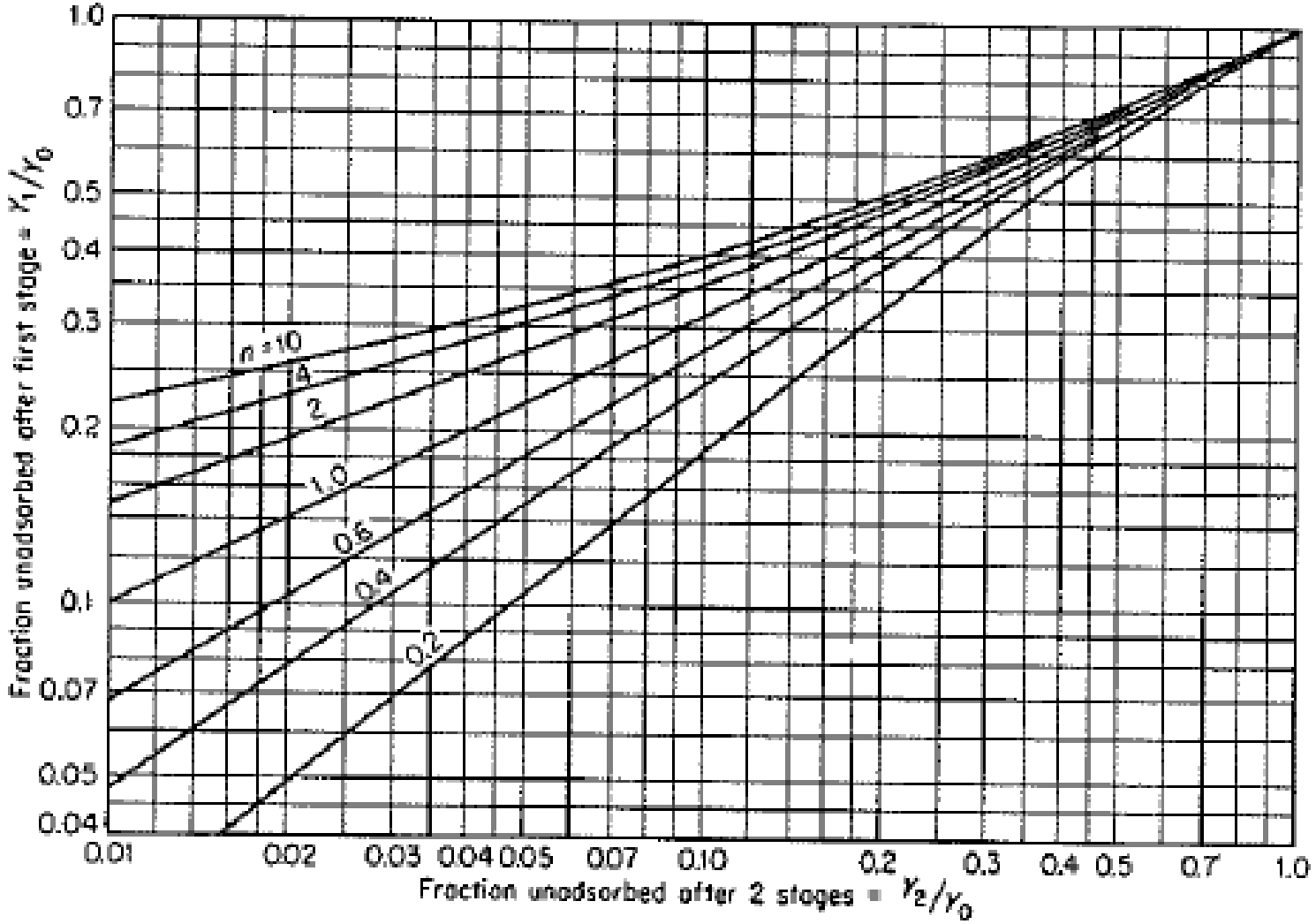
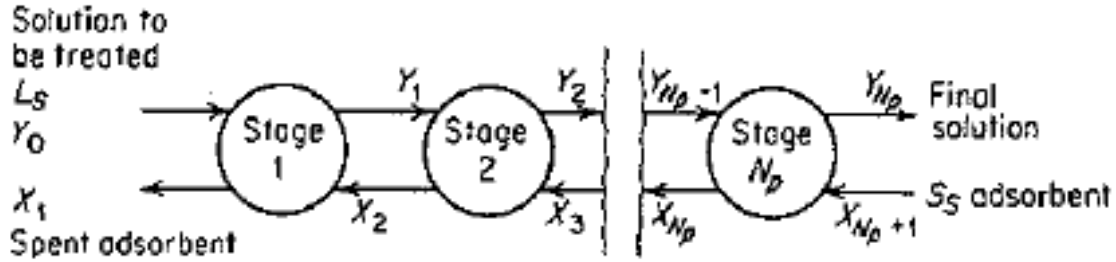
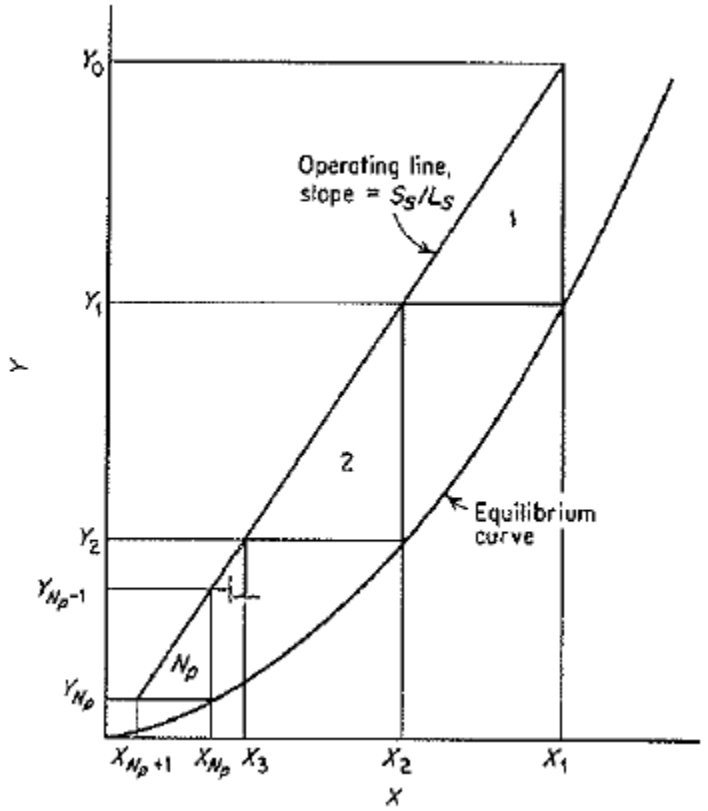


Figure 11.19 Solution to Eq. (11.13). Minimum total adsorbent, two-stage crosscurrent operation.

فرایند جذب سطحی چند مرحله ای جریان متقابل

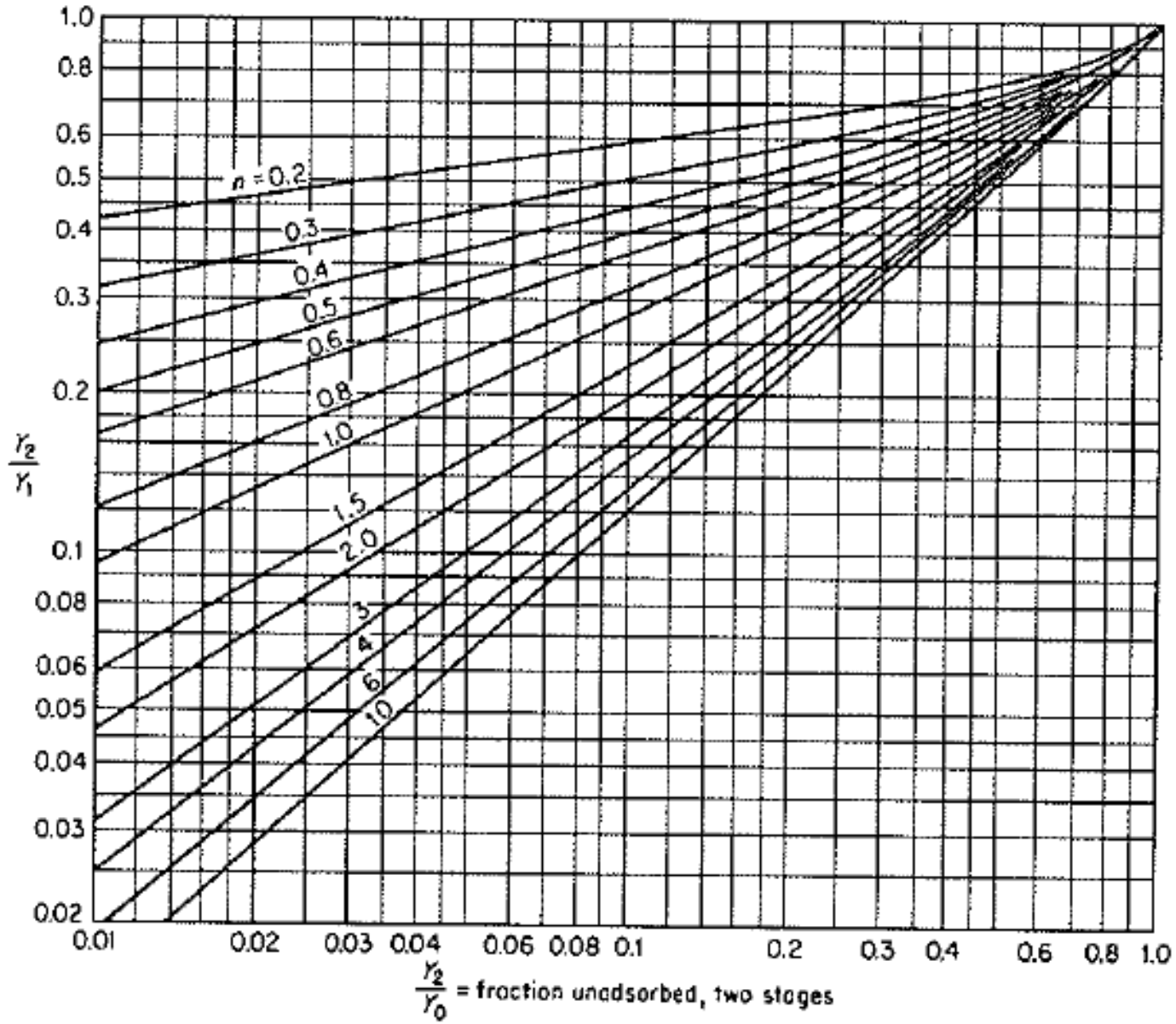




- برای دو مرحله ای:

$$L_s Y_0 + S_s \times 0 = L_s Y_2 + S_s X_1$$
$$L_s Y_1 + S_s \times 0 = L_s Y_2 + S_{s_2} X_2$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{S_s}{L_s} &= \frac{Y_0 - Y_2}{\left(\frac{Y_1}{m}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (1) \\ \frac{S_s}{L_s} &= \frac{Y_1 - Y_2}{\left(\frac{Y_2}{m}\right)^{\frac{1}{n}}} \quad (2) \end{aligned}\right\} \Rightarrow \frac{Y_0 - Y_2}{\left(\frac{Y_1}{m}\right)^{\frac{1}{n}}} = \frac{Y_1 - Y_2}{\left(\frac{Y_2}{m}\right)^{\frac{1}{n}}}$$


1.0
0.8
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.08
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
n = 0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.8
1.0
1.5
2.0
3
4
6
10
$\frac{Y_2}{Y_1}$
0.01
0.02
0.03
0.04
0.06
0.08
0.1
0.2
0.3
0.4
0.6
0.8
1.0
$\frac{Y_2}{Y_0}$ = fraction unadsorbed, two stages

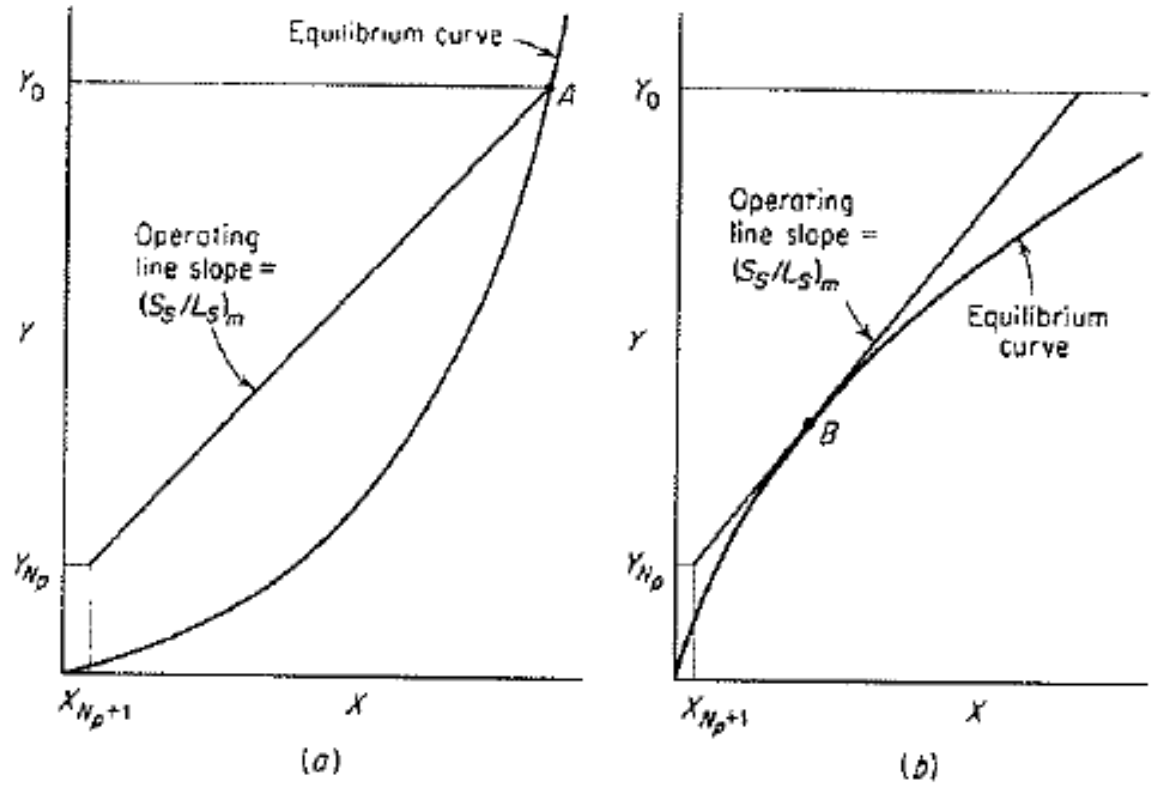


Figure 11.21 Operating line and minimum adsorbent/solvent ratio for infinite stages.

- مثال: محلولی شامل آب و یک ماده ارزشمند به وسیله مقدار ناچیزی از یک ناخالصی رنگی می شود. قبل از اینکه ماده ارزشمند به وسیله کریستالیزاسیون جدا شود ناخالصی های رنگی به وسیله جذب سطحی روی کربن رنگ بر جدا می شود. این جاذب مقادیر ناچیزی از ماده ارزشمند را جذب می کند. یک سری آزمایش جذب با هم زدن مقادیر مختلفی از جاذب در ظروف حاوی محلول یکسان صورت می گیرد. تا اینکه به تعادل برسد که در نتیجه داده های ذیل در دمای ثابت به دست آید.

kg C/kg solution	0	0.001	0.004	0.008	0.02	0.04
Color unit/kg solution	9.6	8.6	6.3	4.3	1.7	0.7

شدت رنگ در مقیاس دلخواهی متناسب با غلظت ماده رنگی اندازه گیری می شود. مقدار اولیه ماده رنگی 9/6 واحد بر کیلوگرم محلول است. میزان رنگ باید به % 10 مقدار اولیه رسانده شود. مقدار کربن لازم در 1000 کیلوگرم محلول برای یک عملیات تک مرحله ای، دو مرحله ای جریان متقاطع با جاذب کل حداقل و عملی

kg carbon / kg soln	Y^* = equilibrium color, units/kg soln	X = adsorbate concentration, units/kg carbon
0	9.6	
0.001	8.6	(9.6 − 8.6)/0.001 = 1000
0.004	6.3	(9.6 − 6.3)/0.004 = 825
0.008	4.3	663
0.02	1.7	395
0.04	0.7	223

$$X = \frac{adsorbed\ color\ unit}{kg\ adsorbent}$$

$$X = \frac{9.6 - 8.6}{0.001}$$

با داشتن مقادیر X و Y و رگراسیون می توان مقادیر n و m معادله فرندلیچ را به دست آورد.

$$X = \left(\frac{Y}{m}\right)^{\frac{1}{n}} \Rightarrow Ln(X) = \frac{1}{n}\left(Ln(Y) - Ln(m)\right)$$

$$Y^* = 8.91 \times 10^{-5} X^{1.66}$$

الف) فرایند تک مرحله ای:

$Y_0 = 9.6$ units of color/kg soln,

$Y_1 = 0.10(9.6) = 0.96$ unit/kg soln

$$\frac{S_S}{L_S} = \frac{Y_0 - Y_1}{X_1 - X_0} = \frac{9.6 - 0.96}{270 - 0} = 0.032 \text{ kg carbon/kg soln}$$

$S_S = 0.032(1000) = 32.0$ kg carbon/1000 kg soln

ب) فرایند دو مرحله ای جریان متقاطع: با توجه به نمودار 19 فصل 11 کتاب تریبال مقدار Y_1 را به دست می آوریم. Y_2/Y_0 =0/1 و n=1/66 بر اساس نمودار مقدار Y_1/Y_0 برابر 0/34 و Y_1=3/3

$$S_{S1} = \frac{L_S(Y_0 - Y_1)}{X_1 - X_0} = \frac{1000(9.6 - 3.30)}{565 - 0} = 11.14 \text{ kg}$$

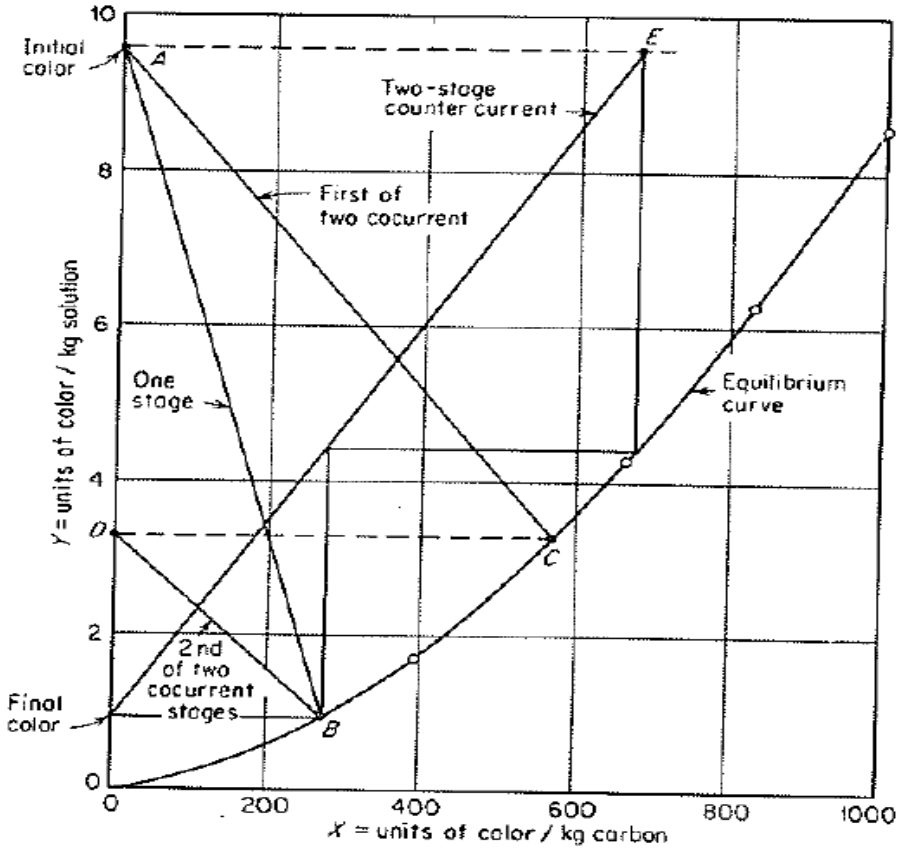
$$S_{S2} = \frac{L_S(Y_1 - Y_2)}{X_2 - X_0} = \frac{1000(3.30 - 0.96)}{270 - 0} = 8.67 \text{ kg}$$

$S_{S1} + S_{S2} = 11.14 + 8.67 = 19.81$ kg carbon/1000 kg soln

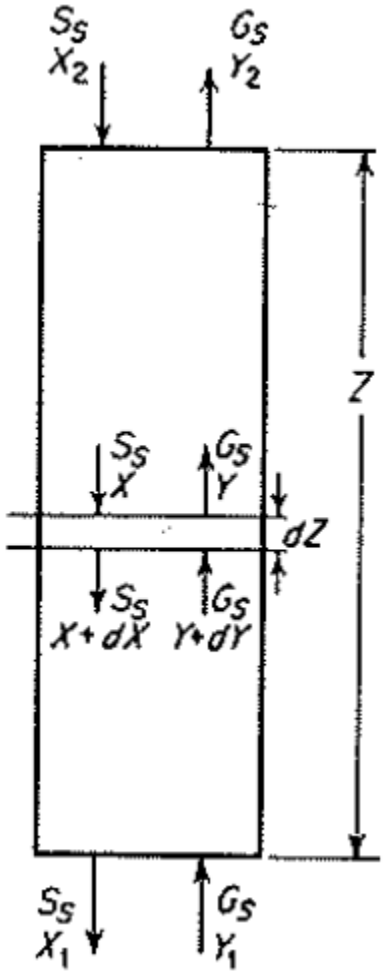
ج) فرایند دو مرحله ای جریان متقابل: با توجه به نمودار 23 فصل 11 کتاب تریبال مقدار Y_1 را به دست می آوریم. Y_2/Y_0 =0/1 و n=1/66 بر اساس نمودار مقدار Y_2/Y_1 برابر 0/217 و Y_2=0/96

$$\frac{S_s}{L_s} = \frac{Y_0 - Y_2}{(Y_1/m)^{1/n}} = \frac{9.6 - 0.96}{[4.42(8.91 \times 10^{-5})]^{1/1.66}} = 0.01280 \text{ kg carbon/kg soln}$$

$$S_s = 0.0128 * 1000 = 12.8\ kg\ C/1000 kg\ solution$$

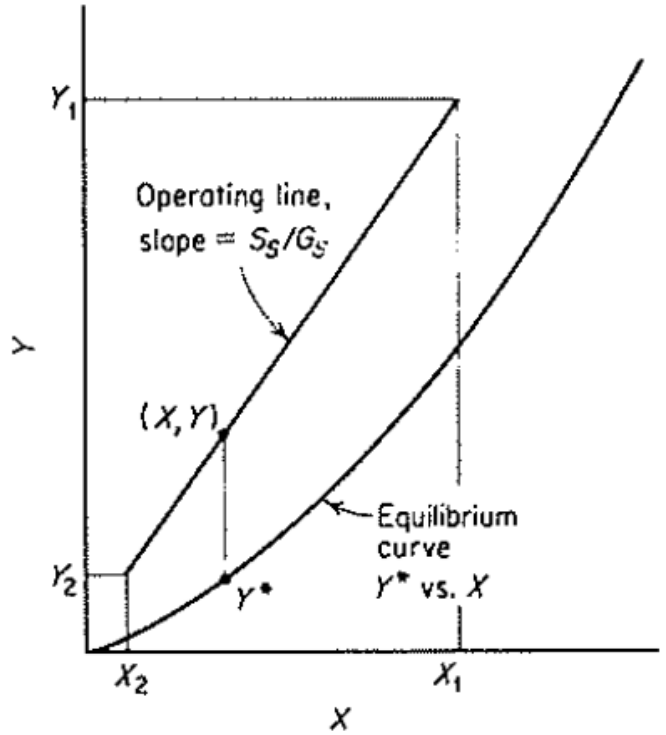


سیستم تماس پیوسته

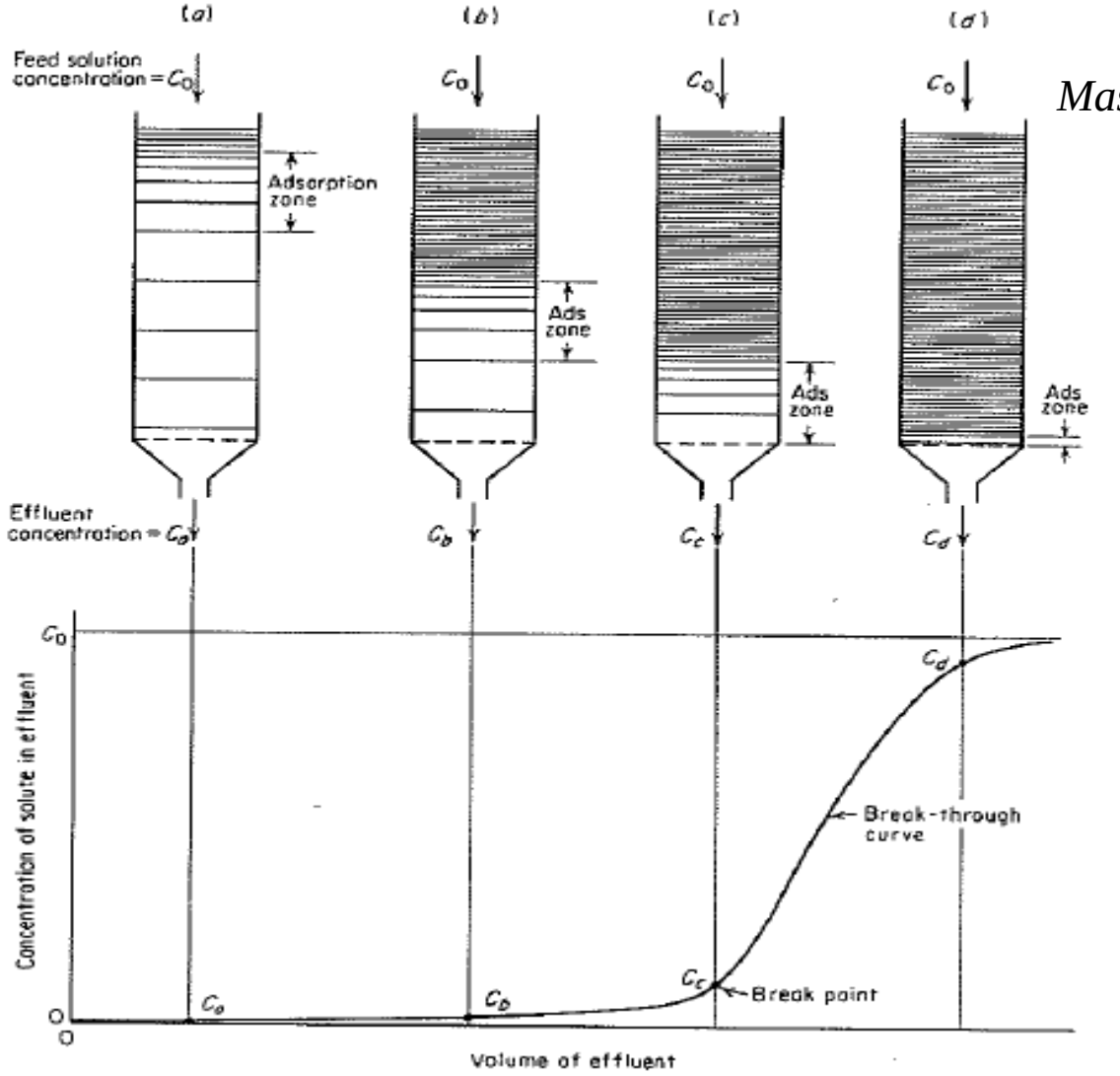


$$G_s dX = G_s dY = k_Y a_p (Y - Y^*) a\, dz$$

$$Z = \frac{G_s}{k_Y a_p} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = H_{tOG} . N_{tOG}$$



بستر ثابت



$$Mass\ of\ adsorbed\ solute = \int_0^V (1-\frac{C}{C_0})dV$$

$$\propto \int_0^t (1-\frac{C}{C_0})dt$$

$$W = \frac{u_0 C_0 M}{L\rho_b}\int_0^t (1-\frac{C}{C_0})dt$$

$$\frac{g\ adsorbed}{g\ adsorbent} = \frac{\frac{m}{s} * \frac{gmol}{m^3} * \frac{g}{gmol}}{m.\frac{g\ adsorbent}{m^3}}.s$$

مثال: جذب سطحی نرمال بوتانول از هوا در یک بستر ثابت کوچک با میزان کربن 300 گرم و 600 گرم مطابق با طول های بستر 8 cm و 16 بررسی شده است. نتایج در جدول ذیل ارائه شده است. تعیین نمایید. الف) ظرفیت اشباع کربن وجزء یا کسر بستر استفاده شده در نقطه شکست، ب) زمان لازم برای رسیدن به نقطه شکست برای بستر به طول 32 cm.

300 g		600 g	
t(h)	C/C_0	t(h)	C/C_0
1	0.005	5	0.0019
1.5	0.01	5.5	0.003
2	0.027	6	0.0079
2.4	0.05	6.5	0.018
2.8	0.1	7	0.039
3.3	0.24	7.5	0.077
4	0.29	8	0.15
5	0.56	8.5	0.24

$$u_0 = 55\,cm/s$$

$$C_0 = 1.45\times10^{-8}\,\frac{mol}{cm^3} = 365\,ppm$$

$$\rho_b = 0.461\frac{g}{cm^3}$$

$$M = 74.12\frac{g}{gmol}$$

حل: الف)

$$W_s\left[\frac{g\ solute}{g\ adsorbent}\right] = \frac{u_0 C_0 M}{L\rho_b}\int_0^{8.5}(1-\frac{C}{C_0})dt$$

$$W_s = \frac{55*1.45*10^{-8}*74.12}{8*0.461}*\int = 0.291\frac{g\ solute}{g\ carbon}$$

برای بستر 8 سانتیمتری

$$W_B\left[\frac{g\ solute}{g\ adsorbent}\right]=\frac{u_0C_0M}{L\rho_b}\int_0^{2.4}(1-\frac{C}{C_0})dt$$

$$W_B=\frac{55*1.45*10^{-8}*74.12}{8*0.461}*\int\ =0.144\frac{g\ solute}{g\ carbon}$$

$$\%saturation=\frac{W_B}{W_s}*100=\frac{0.144}{0.291}*100=49.5\%\Rightarrow un-used\ L=(1-0.495)*8=4.02cm$$

برای بستر 16 سانتیمتری

$$W_B\left[\frac{g\ solute}{g\ adsorbent}\right]=\frac{u_0C_0M}{L\rho_b}\int_0^{7.1}(1-\frac{C}{C_0})dt$$

$$W_B=\frac{55*1.45*10^{-8}*74.12}{8*0.461}*\int\ =0.215\frac{g\ solute}{g\ carbon}$$

$$\%saturation=\frac{W_B}{W_s}*100=\frac{0.215}{0.291}*100=73.9\%\Rightarrow un-used\ L=(1-0.739)*16=4.18cm$$

ب) مقایسه داده های حالت 1 و 2 نشان می دهد که حدود 4 سانتی متر از هر دو بستر خالی می ماند. پس زمانی که بستر اضافه می شود طول منطقه ای که جذب شده اضافه میشود نه طول جذب نشده

$$W_B=\frac{u_0C_0M}{L\rho_b}\int_0^{t_b}(1-\frac{C}{C_0})dt=\frac{u_0C_0M}{L\rho_b}*t_b$$

$$t_b=\frac{W_B}{W_s}.\frac{L\rho_b}{u_0C_0M}.W_s=\frac{32-4.1}{32}*0.291*\frac{32*0.461}{0.224}=16.7h$$

طراحی بستر ثابت

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp(\frac{k_1}{Q}(q_0 M - C_0 V))}$$

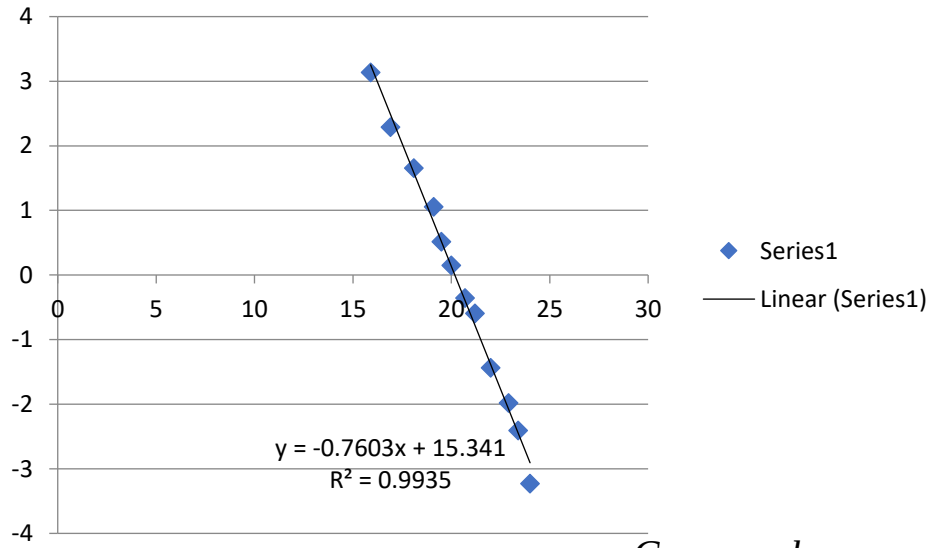
K_1: ثابت سرعت جذب سطحی
q_0: ظرفیت جذب بیشینه
M: جرم جاذب بستر
Q: دبی حجمی
V: حجم جمع آوری شده

$$Ln(\frac{C_0}{C} - 1) = \frac{k_1}{Q}(q_0 M - C_0 V) = A + BV$$

با داشتن داده های غلظت خروجی بر حسب حجم مایع جمع آوری شده و به کمک معادله فوق مقادیر ثابت سرعت و ظرفیت جذب ماکزیمم به دست می آید. حال با داشتن داده های آزمایشگاهی در زمان طراحی برج از این نوع می توان با قرار دادن پارامترهای ذکر شده جرم جاذب و با داشتن دانسیته توده جاذب حجم بستر را به دست آورد.

مثال: برای جذب سطحی جزء حل شونده ای از یک محلول باید بستر ثابتی طراحی شود. داده هایی با استفاده از یک ستون کوچک آزمایشگاهی برای این منظور جمع آوری و در جدول ذیل ارائه شده است. غلظت اولیه محلول 107 mg/lit است. میزان جاذب در ستون آزمایشگاهی 23/49 g است. دانسیته توده جاذب 25/026 lb/ft^3 می باشد. دبی جریان در ستون آزمایشگاهی و ستون مورد نظر به ترتیب 1/0428 lit/day و 100000 gal/day است. ستون مورد نظر دارای زمان شکست 7 روز است. ارتفاع بخش پر شده جاذب باید دو برابر قطر ستون باشد. مطلوبست تعیین جرم جاذب، ابعاد ستون

C (mg/lit)	V(lit)
4.45	15.9
9.85	16.9
17.16	18.1
27.56	19.1
40.03	19.5
49.56	20
62.9	20.7
68.89	21.2
86.41	22
94.03	22.9
98.17	23.4
102.93	24
107	26



$$Ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=\frac{k_1}{Q}\left(q_0M-C_0V\right)=A+BV$$

$$B=-0.76=-\frac{107k_1}{1.0428}\Rightarrow k_1=0.0074$$

$$A=15.34=\frac{0.0074q_0\,23.24}{1.0428}\Rightarrow q_0=93\frac{mg}{g}$$

$$Ln(\frac{C_0}{C}-1)=\frac{k_1}{Q}\left(q_0M-C_0V\right)=A+BV$$

$$A=15.34=\frac{0.0074*93*M}{378541}\Rightarrow M=8437.7kg=18585Ib$$

$$V=\frac{M}{\rho_b}=\frac{18585}{25.026}=742\,ft^3$$

$$V=\frac{\pi D^2}{4}L=\frac{\pi D^2}{4}.2D=\frac{\pi D^3}{2}\Rightarrow D=7.79\,ft$$