

اثر حضور مواد فعال سطحی در فرآیند تبخیر

محمد علی موسویان

استادیار گروه مهندسی شیمی - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

غلامحسین صدیقیان

دانشجوی دکتری مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

(تاریخ دریافت ۷۶/۱۱/۲۱، تاریخ تصویب ۷۷/۱۰/۲۶)

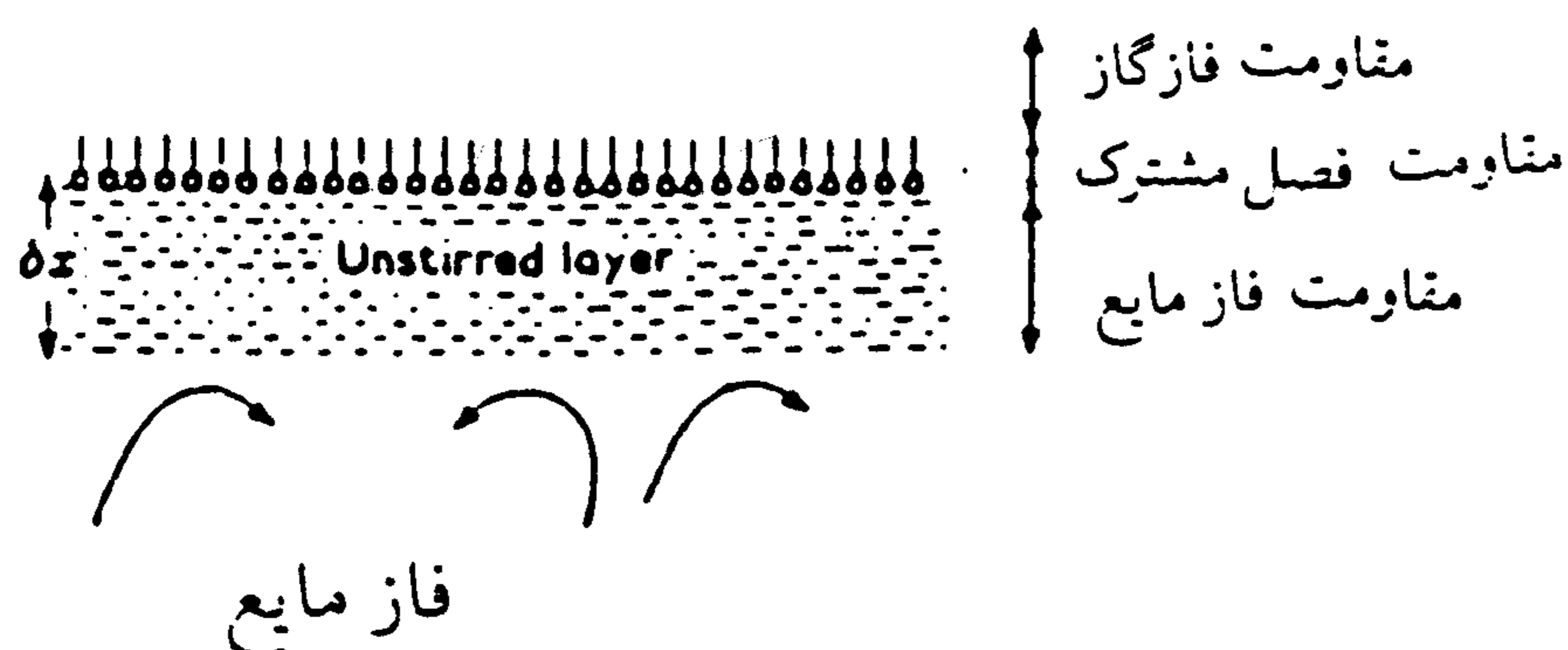
چکیده

به طور کلی، حضور مواد فعال سطحی^(۱) حتی به مقدار بسیار کم ممکن است باعث تغییر زیادی در ضرایب انتقال جرم شود. این موضوع می‌تواند در فرآیندهای مختلف مثل تبخیر، استخراج، جذب و غیره روی دهد که پیامد آن تغییر شدت انتقال جرم است. به عنوان نمونه در مناطق خشک و گرم در فرآیند تبخیر با استفاده از موادی نظیر الکل‌ها و اسیدهای زنجیر بلند، می‌توان شدت تبخیر را تا حد زیادی کاهش داد. در این مقاله، اثر حضور سه ماده فعال سطحی آنیلین، نرمال آمیل الکل و ۱- بوتانول بر روی ضریب نفوذ آب در فرآیند تبخیر مورد آزمایش قرار گرفته است. در ابتدا به منظور کالیبره کردن دستگاه، ضریب نفوذ آب خالص به طور تجربی اندازه‌گیری شده و نتایج آن با داده‌های مراجع مقایسه گردیده و سپس با افزودن مواد فعال سطحی فوق‌الذکر، ضرایب نفوذ حاصله تعیین شده است. نتایج حاصل از آزمایشها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت مواد فعال سطحی، ضریب نفوذ کاهش می‌یابد و حتی مقدار این کاهش می‌تواند از ۳۰٪ تجاوز نماید. همچنین برای سیستمهای فوق‌روابطی برای کاهش ضریب نفوذ برحسب غلظت ارائه شده است.

کلید واژه‌ها: مواد فعال سطحی، ضریب نفوذ، ضریب انتقال جرم، فرآیند تبخیر

مقدمه

R_p (اگر چنانچه فاز ۲ حلالی برای ماده نفوذی باشد) اغلب در محدوده $1000-100 \text{ sec.cm}^{-1}$ قرار می‌گیرد. برای سطح تمیز R_I خیلی کوچک است و از مرتبه $0.002 \text{ sec.cm}^{-1}$ است [۲]. فاز گاز



شکل ۱: مقاومت کل $R = R_1 + R_I + R_p$ لایه ساکن به صورت تقریبی ساده نشان داده شده است.

هنگامی که مولکولی از میان فصل مشترک ما بین دو فاز که در آن واکنش شیمیایی صورت نمی‌گیرد عبور می‌کند با مقاومت کل R ، که مجموع سه مقاومت نفوذی مجزا است، روبرو می‌گردد. این مقاومتها از فاز ۱، R_1 ، از ناحیه فصل مشترک (شاید به ضخامت ۱۰ آنگسترم) R_I و از فاز ۲، R_p ، ناشی می‌شود (شکل ۱). مجموع این مقاومتها به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$R = R_1 + R_I + R_p \quad (1)$$

از این مقاومتها، R_1 و R_p معمولاً (اما نه همیشه) خیلی بزرگتر از R_I می‌باشند و مقاومتهای فاز مایع معمولاً خیلی بزرگتر از مقاومتهای فاز گاز هستند [۱]. مقادیر نوعی مربوط به رابطه (۱) برای R_1 (اگر فاز ۱ گازی غیر از ماده نفوذی باشد) $1-100 \text{ sec.cm}^{-1}$ می‌باشد. مقادیر برای

سطحی می‌باشند. و به همین علت امروزه مواد فعال سطحی کاربردهای تجارتي نیز پیدا کرده‌اند. به عنوان مثال با استفاده از این مواد می‌توان شدت تبخیر از سطح مخازن گرمایی را کاهش داد بالاخص در مناطقی که شدت تبخیر آب زیاد بوده و حتی از شدت آبی که به طور مفید مصرف می‌شود، بیشتر است. همچنین به کمک تک لایه‌های مواد فعال سطحی می‌توان شدت تبخیر از استخرهای شنای سرپوشیده را، کاهش داد تا بدین ترتیب مصرف انرژی پایین بیاید زیرا بدین وسیله درگرمای نهان تبخیر آب صرفه‌جویی می‌شود [۱،۲].

هدف این مقاله، بررسی اثر حضور مواد فعال سطحی در فرآیند تبخیر آب است تا از این طریق تأثیر این مواد بر شدت انتقال جرم تعیین گردد.

تئوری

معادله اساسی برای انتقال جرم تحت اختلاف غلظت ΔC به صورت زیر بیان می‌گردد [۲،۱]:

$$\frac{dq}{dt} = AK \Delta C \quad (4)$$

q تعداد مولهای انتقال یافته، t زمان، A سطح انتقال و K ضریب انتقال جرم می‌باشد. معادله فوق را می‌توان به صورت دیگری نیز نوشت:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{ADRT}{\Delta z} \frac{\Delta C}{P_{B,M}} \quad (5)$$

با مقایسه همزمان معادلات (۴) و (۵) می‌توان نتیجه گرفت که:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{D}{(\Delta z P_{B,M} / RT)} \equiv \frac{D}{S} \quad (6)$$

که برای سادگی عبارت $(\Delta z P_{B,M} / RT)$ معادل S تعریف می‌شود.

از معادله (۶) واضح است که در اینجا ضریب انتقال جرم به دو عامل متکی است. یکی عبارت S ، که در این جا

اما برای سطحی که با مقدار کمی از ماده فعال سطحی پوشیده شده باشد، مقادیر R_1 تا حد 100 sec.cm^{-1} می‌رسد [۲]. از آنجاییکه فاز ۲ شامل آب خالص می‌باشد، R_2 بینهایت کوچک است. از اینرو مقاومت کل با تقریب خیلی دقیقی به صورت زیر ارائه می‌شود.

$$R = R_1 + R_2 \quad (2)$$

اساساً فرآیند تبخیر از قطرات خیلی سریعتر از سطوح صاف اتفاق می‌افتد. این امر بدان علت است که هندسه سیستم سبب افت شدید غلظت دور از سطح می‌شود و بدین ترتیب اختلاف شدید غلظت را پدید می‌آورد. معادله کامل برای چنین تبخیری عبارت است از [۲]:

$$\frac{1}{A} \frac{dw}{dt} = \frac{MP^{sat}}{RT [a/D + R_1]} \quad (3)$$

برای سطوح تمیز و برای قطره آبی با شعاع اولیه 0.1 cm در درجه حرارت ثابت 18°C تبخیر کامل قطره به درون هوای خشک ۱۱ دقیقه طول می‌کشد و برای قطره‌ای با شعاع 10 میکرون زمان تنها 0.06 ثانیه است. از معادله (۳) واضح است در صورتی که R_1 محسوس نباشد نرخ تبخیر برای قطرات خیلی کوچک بینهایت بزرگ می‌شود. بالعکس، مقدار کمی ناخالصی سطح ممکن است اثر خیلی زیادی بر روی فرآیند تبخیر قطرات داشته باشد.

از اینرو، تک لایه‌ای از الکل یا اسید زنجیر بلند در درجه حرارت اطاق که قادر است R_1 را (از 100 sec.cm^{-1} تا 0.002 برای سطح تمیز) تا 10 افزایش دهد، می‌تواند شدت تبخیر قطره خیلی کوچک را تا 5000 مرتبه کاهش دهد. توسط یک چنین تک لایه‌ای عمر قطرات با شعاع 1 میکرون در هوای خشک به طور متناظر از چند میلی ثانیه تا حدود دقیقه افزایش می‌یابد و در هوایی با 80% رطوبت نسبی عمر قطره‌ای با شعاع 10 میکرون از $2/5$ ثانیه تا 1300 ثانیه افزایش می‌یابد [۱،۲]. علاوه بر تک لایه‌ها، ذرات گرد و غبار، ناخالصی‌های غیر فرار و محصولات اکسیداسیون یا تجزیه قادرند شدت تبخیر را به ویژه در حالتی که قطرات کوچک باشند کاهش دهند. از جمله موادی که باعث کاهش شدت تبخیر شوند مواد فعال

زمانی که این سیستم در حال تبخیر، به حالت پایدار برسد حرکت خالص A بدور از سطح صورت می‌گیرد و شار خالص گاز B صفر است. در این حال ما می‌توانیم به کمک رابطه (۷) و با فرض $N_{Bz} = 0$ ، شار انتقال جرم جزء A را از رابطه (۸) بدست آوریم.

$$N_{AZ} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + (N_A + N_B) x_A \quad (۷)$$

$$N_{AZ} = \frac{-CD_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dz} \quad (۸)$$

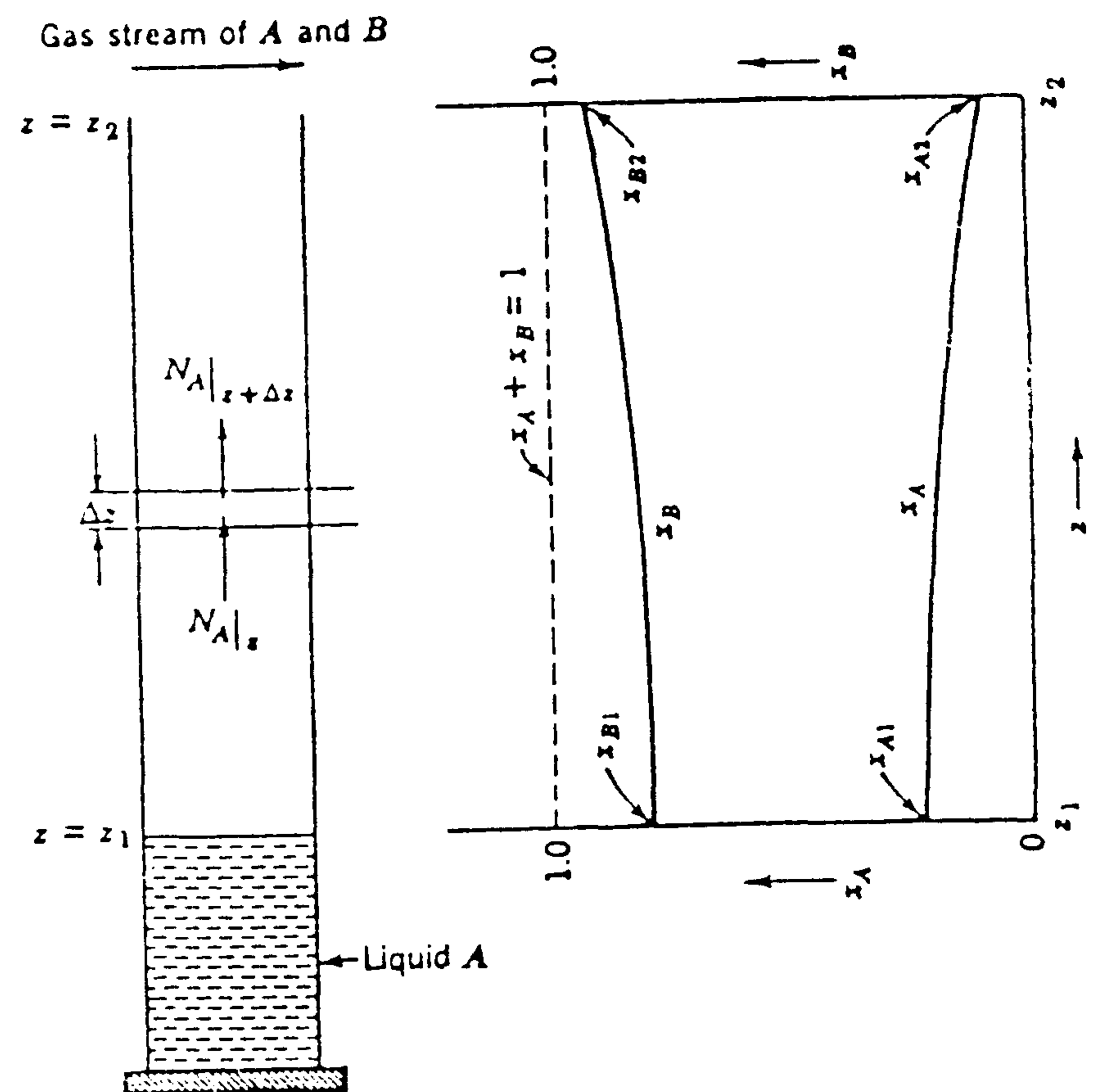
پس از نوشتن موازنه جرم برای ناحیه دیفرانسیلی ارتفاع، که در شکل (۲) نشان داده شده است و با یادآوری این نکته که در دما و فشار ثابت، C ثابت بوده و D تقریباً مستقل از غلظت می‌باشد رابطه زیر برای نیمرخ غلظت تعیین می‌گردد [۵].

$$\left[\frac{1-x_A}{1-x_{A1}} \right] = \left[\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \right]^{\frac{z-z_1}{z_2-z_1}} \quad (۹)$$

در نهایت پس از دخالت دادن غلظت مولی متوسط، ضریب نفوذ به صورت زیر تعیین می‌گردد.

$$D_{AB} = \frac{N_{Az}(z_2-z_1)}{PR T} \ln \frac{P-P_{A2}}{P-P_{A1}} \quad (۱۰)$$

در اینجا فشار جزئی A در نوک لوله برابر صفر فرض می‌شود. بعلاوه، فشار کل سیستم ۱ اتمسفر می‌باشد. فشار در روی سطح مایع را معادل فشار بخار ماده A (در اینجا آب) در نظر می‌گیریم و به کمک جدول بخار آب [۶] مقادیر آن قابل دستیابی است. اما قبل از اینکه مستقیماً از فرمول فوق برای محاسبه ضریب نفوذ استفاده گردد لازم است محاسبه‌ای برای تعیین مقدار N_{AZ} صورت گیرد. برای اینکار باید زمان لازم برای تبخیر مقدار معینی از ماده همراه با سطح مقطع لوله و جرم مولکولی ماده تبخیر شونده در دسترس باشد.



شکل ۲: نفوذ گاز A از میان B در حالت پایدار و با B ساکن. نمودار حاکی از آنست که نیمرخ غلظت برای B چگونه بواسطه نفوذ A منحرف می‌شود [۵].

مقدار ثابتی است^(۱) و دیگری ضریب (D). ضریب نفوذ D باید از طریق تجربی محاسبه شود که به منظور بدست آوردن رابطه آن، سیستم نشان داده شده در شکل (۲) را در نظر بگیرید. مایع A بدرون گاز B تبخیر می‌شود و فرض می‌کنیم که سطح مایع در $(z=z_1)$ ثابت باقی بماند. درست در فصل مشترک گاز - مایع غلظت جزء A در فاز گاز به صورت x_{A1} بیان می‌شود. این غلظت متناظر با غلظت مایع در حال تعادل^(۲) در فصل مشترک در نظر گرفته می‌شود. x_A به صورت $\frac{PA^{sat}}{P}$ تعریف می‌شود مشروط بر اینکه مخلوط A و B گاز ایده‌آل تشکیل دهند [۵].

در نوک لوله (در $z=z_2$) مخلوط گاز A-B با غلظت x_{A2} به آهستگی جریان می‌یابد و بدین ترتیب کسر مولی A در نوک لوله برابر با x_{A2} باقی می‌ماند. فرض می‌شود درجه حرارت و فشار در کل سیستم ثابت باشد و همچنین گازهای A و B به صورت گاز ایده‌آل در نظر گرفته می‌شوند.

۱ - خاطر نشان می‌کند که در اینجا حرکت فصل مشترک در نظر گرفته نمی‌شود. زیرا ماده بکار برده شده برای تبخیر آب است که در طی مدت آزمایش تغییر محسوسی در Δz ایجاد نمی‌کند اما اگر چنانچه از مواد فرار مثل متانول یا بنزن [۳،۴] استفاده شود ضروریست تا محاسبه فصل مشترک متحرک منظور گردد.

۲ - مطالعات انجام شده در این خصوص ظاهراً حاکی از آن است که تنها در شدتهای بسیار زیاد انتقال جرم، انحراف قابل توجهی از حالت تعادل در فصل مشترک وجود دارد [۵].

اشباع شدن محفظه ترازو از بخار مایع، یکی از درهای ترازو به اندازه $\frac{1}{5}$ باز گذاشته شد [۷].

$$N_{AZ} \left[\frac{gr}{cm^2 \cdot s} \right] = \left(\text{مقدار ماده تبخیر شده بر حسب گرم} \right) \times \frac{1}{A} \times \frac{1}{t} \times M_A = \text{شار جرمی} \quad (11)$$

کالیبره کردن^(۱)

وسایل و مواد آزمایش

به منظور تحصیل بهترین نتایج لازم است آزمایشها در بهترین شرایط ممکن انجام شود. بدین منظور آزمایشهای متعددی با انواع مواد نظیر هگزان، اتانول، متانول، آب و غیره و همچنین با انواع لوله‌ها با قطرهای مختلف انجام گرفت که برای نمونه حداقل ۱۰۰ آزمایش فقط برای آب انجام شد. نتایج حاصله با مراجع مقایسه گردید و بهترین شرایط ممکن، با در نظر گرفتن وضعیت موجود تعیین شد. از اینرو بهترین وضعیت موجود لوله‌ای با حداقل قطر داخلی ۲/۳۸cm و ارتفاع $13cm (z=z_2-z_1)$ است [۷].

وسایل مورد نیاز آزمایشها عبارتند از:

۱- ترمومتر

۲- ترازوی دیجیتالی با دقت 10^{-4} گرم

۳- لوله آزمایش استفان

۴- پیپت

۵- همزن

۶- کرنومتر

همچنین مواد لازم جهت آزمایشها با مشخصات زیر عبارتند از:

۱- آنیلین $M=93/13 \text{ gr/mol}$ و $\rho=1/02173 \text{ gr/cm}^3$

۲- بوتانول $M=74/12 \text{ gr/mol}$ و $\rho=0/810 \text{ gr/cm}^3$

۳- نرمال آمیل الکل $M=88/15 \text{ gr/mol}$ و

$\rho=0/814 \text{ gr/cm}^3$

تصحیح دما

روش انجام آزمایش

در طول روزهای آزمایش اختلاف دمای آزمایشگاه از ۱ الی ۳ درجه سانتیگراد بیشتر تجاوز نمی‌کرد. برای اینکه نتایج تمام آزمایشها در یک دمای یکسان ثبت شوند لازم بود تا از تصحیح دما استفاده شود. بدین منظور رابطه $D \propto T^{1/75}$ که مربوط به روش فولر و همکارانش [۸] می‌باشد مورد استفاده قرار گرفت. مطابق با ارزیابی انجام شده توسط رید و همکاران او^(۲) [۸]، دیده می‌شود که روش فولر نسبت به روش ویلک - لی^(۳) دارای خطای کمتری میباشد و به این دلیل در اینجا از روش ویلک - لی استفاده نشده است.

نقد روش اندازه‌گیری ضریب نفوذ

این روش اندازه‌گیری ضریب نفوذ گاز، از چند جهت دچار نقص میباشد. مهمترین آن اثر سرمایش همراه با تبخیر می‌باشد. بعلاوه اگر چنانچه بخار حاصل از مایع A سبکتر از گاز B باشد، ممکن است اثرات جابجایی بوجود آید. همچنین، به دلیل گوزی^(۴) سطح، طول مسیر نفوذ از میان لوله، یکسان نخواهد بود [۵].

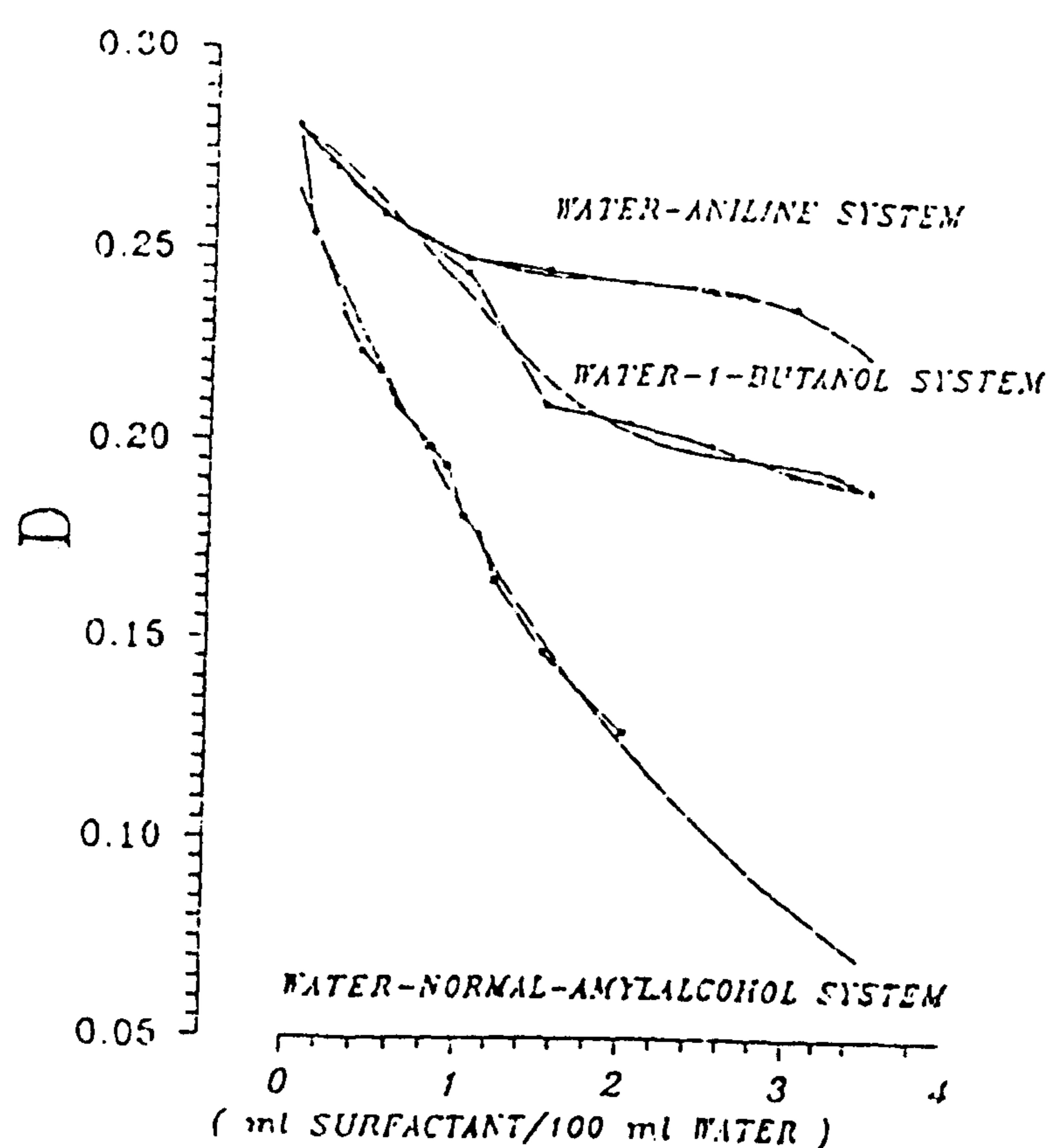
برای انجام آزمایش، ابتدا لوله‌ای با طول و قطر مشخص (روش استفان)، جهت رفع هرگونه آلودگی، کاملاً شستشو داده شد و سپس سطوح داخلی و خارجی آن خشک گردید. نخست آزمایشها برای مواد خالص انجام گرفت که بدین منظور لوله طوری از مایع پر گردید که ارتفاع ناحیه خالی ۱۳cm باقی ماند، سپس مجدداً اجازه داده شد تا اینکه سیستم به حالت تعادل برسد و بعد با استفاده از زمان سنج، زمان لازم برای تبخیر مقدار معینی از ماده، اندازه‌گیری شد، در عین حال به کمک دماسنج، دمای اطراف لوله آزمایش که در درون محفظه ترازو قرار داشت یادداشت گردید. معمولاً ابتدا و انتهای زمان اندازه‌گیری آزمایش، دما دارای تغییرات اندکی بود که متوسط مقادیر ابتدا و انتهای زمان آزمایش یادداشت گردید. مراحل فوق حداقل سه بار تکرار شد. به منظور برقراری جریان جابجایی و همچنین برای جلوگیری از

نتایج حاصله

بحث و تفسیر نتایج حاصل از آزمایش

برای توجیه کاهش ضریب انتقال جرم در فرآیندی نظیر تبخیر که در آن تک لایه‌های عوامل فعال سطحی و یا ناخالصیها ممکن است دخالت داشته باشند باید گفت که ضریب انتقال جرم به دو عامل متکی است: یکی از این دو عامل S می‌باشد و در اینجا به علت ثابت بودن پارامترهای دخیل در S ، آنرا ثابت در نظر می‌گیریم، عامل دوم ضریب نفوذ D است. اصولاً در سیستم دوتایی گاز، ضریب نفوذ D به دما، فشار و تقریباً به طور ضعیفی وابسته به غلظت می‌باشد [۹]، که در این آزمایشها دما و فشار ثابت است و از اینرو ضریب نفوذ اندازه‌گیری شده باید تحت تأثیر عواملی غیر از موارد ذکر شده در بالا باشد که بدین ترتیب ما کاهش ضریب نفوذ را به حضور مواد فعال سطحی نسبت می‌دهیم.

بنابراین با در نظر گرفتن مطالب فوق می‌توان توجیه نمود که عوامل فعال سطحی با تجمع در روی سطح باعث ایجاد مقاومت در روی سطح می‌شوند که این را می‌توان به طور فرضی به عنوان فاز جداگانه‌ای تلقی نمود. این مقاومت پدید آمده در روی سطح، مقاومت کلی در برابر انتقال جرم را افزایش می‌دهد که نتیجه این امر کاهش



شکل ۳: کاهش ضریب نفوذ در مقابل افزایش مقادیر کم مواد فعال سطحی.

ما اثر حضور سه ماده فعال سطحی آنیلین، ۱- بوتانول و نرمال آمیل الکل را بر روی ضریب نفوذ آب مورد آزمایش قرار داده‌ایم. نتایج حاصله به طور همزمان در شکل (۳) نشان داده شده است. محور افقی میلی‌لیتر ماده فعال سطحی در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب و محور عمودی ضریب نفوذ را نشان می‌دهد. از شکل (۳) روشن است که با افزایش غلظت ماده فعال سطحی ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. این مواد فعال سطحی در میزان غلظت کم مورد استفاده قرار گرفته‌اند. البته تذکر این نکته ضروریست که ما در اینجا از مواد فعال سطحی ضعیفی استفاده کرده‌ایم که در صورت بکارگیری مواد فعال سطحی سنگینتر و با فراریت کمتر، ضریب نفوذ به میزان خیلی بیشتری کاهش خواهد یافت [۷].

ما نتایج حاصله را که بیانگر رابطه ضریب نفوذ با غلظت ماده فعال سطحی برای هر یک از سیستمهای آب - عامل فعال سطحی می‌باشد، در زیر به صورت روابطی نشان داده‌ایم.

سیستم آب - آنیلین

$$D = 0.00151515C^4 - 0.0133131C^3 + 0.0419242C^2 - 0.0625461C + 0.281058 \quad (12)$$

سیستم آب - ۱- بوتانول

$$D = 0.0283333C^4 + 0.0202172C^3 - 0.0371402C^2 - 0.228313C \quad (13)$$

سیستم آب - نرمال آمیل الکل

$$D = 0.266044 \times \exp(-0.381277C) \quad (14)$$

روابط (۱۲) و (۱۳) به صورت چند جمله‌ای درجه چهار و رابطه (۱۴) به صورت اکسپونانسیلی ارائه شده است. خاطر نشان می‌شود که روابط (۱۲)، (۱۳) و (۱۴) علیرغم اینکه هر کدام برای یک سیستم شیمیایی است اما آنها یک روند کلی را بیان می‌نمایند.

a	شعاع قطره	ضریب انتقال جرم ($K = \frac{1}{R} = \frac{D}{S}$)، و در پی آن کاهش
C	غلظت	شدت انتقال جرم از سطح خواهد بود.
p^{sat}	فشار بخار	
D	ضریب نفوذ	نتیجه گیری نهایی
P	فشار کل	
K	ضریب انتقال جرم	۱ - تحت شرایط کالیبره (یعنی لوله‌ای با قطر حداقل
$P_{B,M}$	متوسط لگاریتمی فشار	$d = 2/3 \text{ cm}$ و ارتفاع $(z_2 - z_1) = 13 \text{ cm}$ و دمای
q	تعداد مولهای انتقال یافته	$(T = 31/5^\circ \text{C})$ ضریب نفوذ آب خالص تعیین گردید.
M	جرم مولکولی	۲ - با افزودن مقادیر کم مواد فعال سطحی به آب، ضریب
t	زمان	نفوذ آن به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. در نتیجه کاهش
N_A	شار مولی جزء A	ضریب نفوذ، کاهش ضریب انتقال جرم روی می‌دهد که
w	جرم	حتی مقدار این کاهش می‌تواند از ۳۰٪ تجاوز نماید و بدین
R	ثابت گازها	ترتیب به کمک مقادیر کم مواد فعال سطحی شدت تبخیر
x_A	کسر مولی جزء A	از سطوح کاهش می‌یابد.
R_1	مقاومت انتقال جرم در فاز ۱	
R_1	مقاومت انتقال جرم در	
	فصل مشترک	
		علائم
		T درجه حرارت
		A سطح

مراجع

- 1 - Davies, J. T. (1970). "Mass - transfer and interfacial phenomena." *Adv, chem, Eng.*, 8.
- 2 - Davies, J. T. and Rideal, E. K. (1963). "Interfacial phenomena." Academic Press, New York, 2nd ed.
- 3 - Mhatar, V. R. and Slattery, J. C. (1997). "The Stefan problem of a binary liquid mixture." *Chemical Engineering Science*, 52(8).
- 4 - Slattery, J. C. and Mhatar, V. R. (1997). "Unsteady - state. evaporation." *Chemical Engineering Science*, 52(9).
- 5 - Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (1960). "Transport phenomena." Wiley New York, Chap 17.
- 6 - Perry, R. H., Green, D. W. and Maloney, J. O. (1984). "PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK." 6th Ed. McGraw - Hill.
- 7 - Sodifian, GH. H., M. SC. Thesis. (1996). *Chem. Eng. Dep.*, Tehran University.
- 8 - Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E. (1987) "The properties of gases and liquids." 4th Ed. McGraw-Hill, New York, U.S.A.
- 9 - Treybal, R.E. (1968). "Mass transfer operations." Mc Graw - Hill.
10. Aulton, M.E. (1988). "The science of dosage from design." McGraw-Hill.

واژه نامه