فارس إبراهيم صالح
Friday, December 24, 2010
2:59 PM

مجلة ام سلمة للعلوم **مجلد 6(2) 2009**

عملية الامتزاز والابتزاز كطريقة لفصل مزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون وباستخدام الفحم المنشط

فارس إبراهيم صالح*

تاريخ قبول النشر 2008 /11/30

الخلاصة

استخدمت ظاهرة امتزاز الغاز على سطوح المواد الصلبة في مجال فصل الغازات من مزيجها وتنقيتها اعتماداً على الاختلاف في ميل الغازات المكونة للمزيج للامتزاز على سطح المادة الصلبة وحسب الطبيعة الكيميائية والفيزيائية لتلك الغازات. جرى في هذه الدراسة توظيف لهذه الظاهرة في فصل غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون باستخدام الفحم النباتي المنشط حيث أظهرت النتائج التجريبية أن أفضل مقدار لمعامل الفصل كان عند درجة حرارة -40 °م وأن التواصل في تكرار عملية الامتزاز يؤدي الى الحصول على فصل الغازين وتنقيتهما.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز والابتزاز , فصل الغازات , المساحة السطحية , تنقية الغازات

المقدمة

المادة الصلبة هي ترابط من الأيونات أو الذرات أو الجزيئات يؤدي إلى نظام متوازن القوى داخل الجسم الصلب ويبقى السطح الخارجي في حالة عدم توازن وتنجذب إليه جزيئات الغازات لتحقيق التوازن وهذه هي عملية الامتزاز [1-2]. تختلف قابلية المواد الصلبة على امتزاز الغازات حسب طبيعتها الكيميائية والفيزيائية وتتناسب مع المساحة السطحية لها، وتزداد كمية الغاز الممتز بزيادة الضغط وانخفاض درجة الحرارة، وعلى ضوء مفهوم لي شاتيليه في التوازن فإن عملية الامتزاز يصاحبها انخفاض في الانثالبي ($H\Delta$ مقدار سالب)، وكمية الحرارة المنبعثة تتناسب مع كمية الغاز الممتز والمتأثرة بنوع الغاز والمادة الصلبة ومقدار الضغط ودرجة الحرارة وبشكل عام يكون مقدارها قليل نسبياً ويتراوح بين (5-10) كيلو كالوري لكل واحد مول من الغاز الممتز في حالة الامتزاز الفيزيائي [1،3]. إن قوى الترابط بين جزيئات الغاز والسطح الصلب تكون مشابهة إلى قوى التجاذب بين الجزيئات عند الحالة السائلة وبعبارة أخرى فإن جزيئات الغاز تمتز على سطح الجسم الصلب بفعل قوة فان در فالس ولهذا يطلق على الامتزاز الفيزيائي بامتزاز فان در فالس وهذا ما يجعل من كمية الغاز الممتز تتناسب مع سهولة تسييل الغاز. وتشير الدراسات إلى أن الحجم الممتز من الغازات المختلفة على نفس السطح الصلب يتناسب مع درجات الغليان لتلك الغازات، فالغازات التي تتحول بسهولة إلى الحالة السائلة أي أن قوة فان در فالس للترابط بين الجزيئات تكون كبيرة فهي أكثر ميلاً للامتزاز على السطح الصلب [4]. وتظهر المعادلة التالية العلاقة بين كمية الغاز الممتز ومقدار ضغط التوازن وبثبوت درجة الحرارة [5]

$$\alpha = KP^n$$

حيث α هي كمية الغاز الممتز لوحدة الكتلة عند الضغط P.

n, K مقادير ثابتة تتعلق بالغاز الممتز والسطح الصلب في درجة حرارة الامتزاز، وبشكل عام تكون قيمة الثابت n أقل من واحد خصوصاً عند درجات الحرارة المتوسطة والعالية، وعليه تكون كمية الغاز الممتز قليلة مقارنة بمعدل الزيادة بمقدار الضغط. ولكن عند درجات الحرارة المنخفضة تقترب قيمة n من الواحد فتكون عملية الامتزاز متسارعة مع الزيادة في مقدار الضغط وتكون أكثر وضوحاً عند الضغوط الواطئة.

وبجعل المعادلة أعلاه لوغارتمية فتصبح:

$$Log\alpha = LogK + nLogP$$

وهذه تمثل خط مستقيم للعلاقة بين كمية الغاز الممتز والضغط المعمول به.

تنخفض كمية الغاز الممتز عند وجود مزيج من الغازات وقد يحدث أن أحد الغازات يتم امتزازه لمقدار معين قبل أن تجري عملية الامتزاز للغاز الآخر في الخليط [1]، وتتناسب كمية الامتزاز لمكونات المزيج حسب الضغوط الجزيئية لها، وحين تكون حرارة الامتزاز لأحد المكونات عالية نسبة للغازات المكونة الأخرى للمزيج فإنها تتسبب في الإقلال من احتمالية امتزاز تلك المكونات على السطح نفسه أو قد تمنع ذلك [6] استخدمت عملية الامتزاز كأسلوب في فصل مزيج الغازات اعتماداً على طريقة استعادة الغاز الممتز وتنشيط المادة الممتزة وباعتبار طبيعة مكونات الخليط الغازي وميكانيكية الفصل واعتمدت الطرائق الأساسية للفصل على الامتزاز والابتزاز بالارجحة الحرارية والانتقال الدوري (Thermal Swing Adsorption, TSA) أو الامتزاز

*مركز بحوث الكيمياء / وزارة العلوم والتكنولوجيا

والابتزاز بارجحة الضغط والانتقال الدوري (Pressure Swing Adsorption, PSA) وذلك بتصور اختلاف سرع انتشار الجزيئات الممتزة المختلفة [2،7]. ونتطلع في هذا البحث توظيف عملية الامتزاز في فصل مزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون وتعيين الظروف العملية لذلك ومن خلال تقنية (TSA) وتقنية (PSA) المذكورة أعلاه.

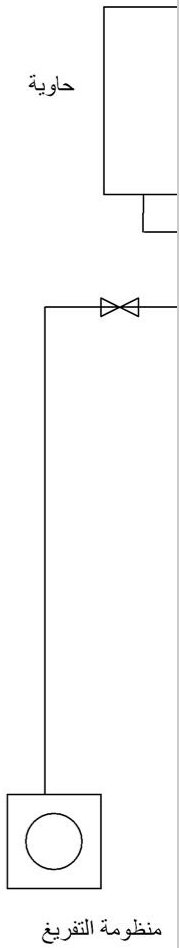
المواد وطرائق العمل:

أجريت تجارب الامتزاز لغازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون عالية النقاوة على سطح الفحم النباتي المنشط لما يمتاز به من مساحة سطحية واسعة والمجهز من شركة Riedel-de Haen وهو على شكل حبيبات بمقياس منخلي قدره 3.15ملم، وتعامل حرارياً بدرجة 400 مئوي لأكثر من ساعتين قبل استخدامهما لتنقية السطح وزيادة المساحة السطحية ورفع فاعليتها. ثم يؤخذ وزن معين من الفحم النباتي المنشط بعد تهيأته ويوضع في موقعه من منظومة العمل.

منظومة العمل

يظهر مخطط العمل في الشكل رقم (1) والمؤلفة من المفاصل التالية: 1- وعاء الامتزاز مصنوع من مادة الستيل ويوضع في داخله الفحم النباتي المنشط ويمكن غمرها في حمام التبريد من سائل النيتروجين أو خليط الكحول الأثيلي مع سائل النيتروجين وحسب درجة الحرارة. 2- مضخة تفريغ زيتية دوارة ذات مرحلتين. 3- منظومة قياس الضغط الواطئ برأس بيراني المتحسس حتى ضغط 10^{-3} بار. 4- مرواز زئبقي مدرج إلى حد 76سم لقياس ضغط التوازن. 5- حاويات الغازات المستخدمة في التجارب. 6- ترتبط جميع المفاصل المذكورة بخط توصيل أنبوبي من الستيل مجهز بصمامات معدنية لغرض السيطرة على انسيابية الغازات بالاتجاهات التي تقتضيها التجربة. 7- منظومة قياس درجة الحرارة عبارة عن متحسس مرتبط بجهاز رقمي دقيق Digital Microprocessor Thermometer مجهز من شركة Comark.أجريت التجارب لتعيين منحنيات الامتزاز لكل من غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون عالية النقاوة على سطح الفحم النباتي المنشط وذلك بدرجة الحرارة المتماثلة وكذلك الضغط المتماثل وتجري العملية الحسابية لتعيين الكمية الممتزة من الغاز على سطح الفحم النباتي المنشط بوحدة السنتمتر المكعب وفي الظروف القياسية لكل غرام من الفحم النباتي المنشط.

والتجربة الأساسية لامتزاز مزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون بصدد عملية الفصل بين الغازين كانت بالسياق التالي، يتم تهيئة المنظومة بالتفريغ الكامل ثم يضخ الغازين إلى داخل المنظومة بالنسب المذكورة في الجدول(1) والجدول(2) والتي يتم حسابها على أساس الضغط الجزئي لكل من الغازين. وبعد تكوين المزيج المطلوب يفتح الصمام المؤدي إلى حاوية الفحم النباتي المنشط والمغمورة في حمام التبريد وبالدرجة الحرارية المطلوبة لتجري عملية الامتزاز لحين بلوغ ضغط التوازن عندئذ تغلق الحاوية. ولغرض تعيين نسبة الغازين في الطور الغازي بعد عملية الامتزاز يتم احتجاز غاز ثاني أوكسيد الكاربون في حمام من سائل النيتروجين وتفريغ المنظومة من غاز النيتروجين تم غلقها من جديد وتسخين غاز ثاني أوكسيد الكاربون المتصلب إلى درجة حرارة المختبر وقياس الضغط الذي يمثل الضغط الجزئي له في المزيج. أما بالنسبة للطور الممتز فيتم تفريغ المنظومة من الطور الغازي بالكامل وغلقها ومن ثم إطلاق المزيج الغازي الممتز بفتح صمام حاوية الامتزاز وانتشار مكونات المزيج إلى المنظومة بعد التسخين إلى درجة حرارة المختبر عندئذ نتبع نفس الأسلوب في تعيين نسب مكونات المزيج.



شكل (1) مخطط منظومة امتزاز الغازات المستخدمة

أجريت سلسلة تجارب الامتزاز لمزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون بنسبة 50% لكل منهما وكانت التجارب بنفس الضغط الأولي(25 سم زئبق N_2 +25 سم زئبق CO_2) ولدرجات حرارة مختلفة كذلك سلسلة تجارب أخرى لمزيج الغازين بنسب مختلفة وكما في الجدول (2) وعند درجة حرارة 40- مئوية. ومن خلال هذه التجارب تجري الحسابات لتقييم إمكانية استخدام عملية الامتزاز في فصل الغازين عن بعضهما.

النتائج والمناقشة

أ- تعيين المساحة السطحية

أفضل الطرق لتعيين المساحة السطحية هو استخدام معادلة برونر وايديت تيلر (B.E.T.) والتي تمثل امتزاز الغاز على السطح الصلب بدرجة حرارة ثابتة وضغوط مختلفة، وأفضل درجة حرارة تكون قريبة من درجة غليان الغاز الممتز. أجريت التجارب لهذا الغرض باستخدام غاز النيتروجين والمعادلة هي:

$$\frac{P}{V(P_\circ - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_\circ}$$

حيث V تمثل حجم الغاز الممتز عند ضغط التوازن P، و V_m حجم الغاز الممتز لطبقة واحدة على السطح الصلب، و C هي مقدار ثابت.

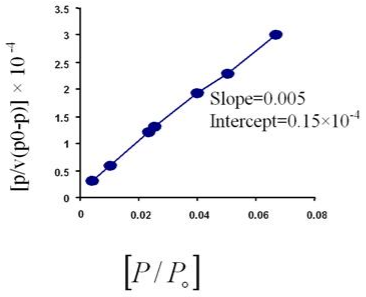
بعد إجراء القياسات وتعيين ضغوط التوازن والضغوط الأولية وحساب حجم الغاز الممتز يبين الرسم البياني الشكل (2) العلاقة بين $P/V(P_\circ - P)$ و $P/P_\circ$ وهي خط مستقيم انحداره $\frac{C-1}{V_m C}$ ويساوي 0.005 والقطع الإحداثي له $\left(\frac{1}{V_m C}\right)$ ويساوي 0.15×10^{-4}

ومنها يمكن حساب غطاء طبقة واحدة (V_m) لسطح غرام واحد من الفحم النباتي المنشط وكانت نتائج التجربة أن (V_m) تساوي 199.5 سنتمتر مكعب من غاز النيتروجين لكل غرام من الفحم النباتي المنشط وفي الظروف القياسية. ولحساب المساحة السطحية تطبق العلاقة الرياضية التالية:

$$S = \frac{V_m}{22414} \times N_A \times W_m$$

حيث أن S هي المساحة السطحية و N_A هو عدد أفوكادرو (6.02×10^{23}) و W_m المساحة السطحية التي تشغلها جزيئة النيتروجين ($16.2\times10^{-20}\ m^2$) و $V_m / 22414$ هو عدد المولات من غاز النيتروجين[9,8] .

وبعد إجراء الحسابات كانت المساحة السطحية للفحم النباتي المنشط تساوي $867.6\ m^2$ للغرام الواحد.



P	$P_\circ$	$[P/P_\circ]$	$[P/V(P_\circ-P)]\times10^{-4}$	Volume
0.02	5	0.004	0.31	130
0.1	10	0.01	0.6	167
0.67	29	0.0232	1.2	183
0.82	32	0.0256	1.3	202
2	50	0.04	1.92	217
3.05	61	0.05	203	228
4.7	70	0.0671	3	240

شكل (2) العلاقة الخطية لمنحنى امتزاز غاز النيتروجين بدرجات حرارة متساوية على سطح الفحم المنشط وفقاً لمعادلة B.E.T.

ب- تجزئة الخليط الغازي

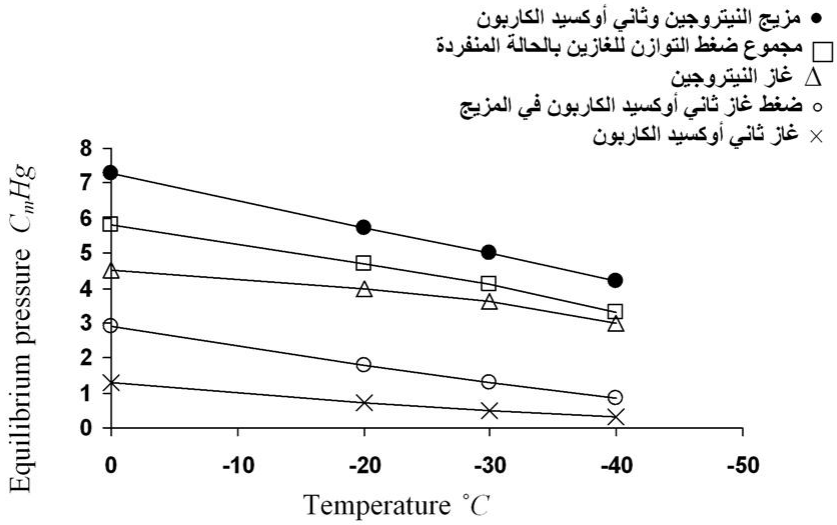
يبين الجدول (1) مقارنة نتائج تجارب الامتزاز لمزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون بنسبة 50% مع القيم التي تناظرها من نتائج تجارب الامتزاز للغازين كل على انفراد حيث أن الضغط الابتدائي لكل واحد من الغازات يساوي ارتفاع 25 سنتمتر زئبق لجميع التجارب وبدرجات حرارة مختلفة.

الجدول (1) امتزاز غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون بشكل منفرد (الضغط الأولي 25سم زئبق) ومزيجهما بنسبة 50% (الضغط الأولي 25سم زئبق N_2 + 25سم زئبق CO_2) ولدرجات حرارة مختلفة

12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
نسبة الضغط لكل من الغازين في الطور الغازي للمزيج عند ضغط التوازن		حجم الممتز من الغازين كل على انفراد Cm^3/gm (STP)		حجم كل من الغازين الممتزة من المزيج $Cm^3(STP)/gm$		ضغط التوازن للغازين كل على انفراد $CmHg$		الضغط الجزئي لمكونات الطور الغازي عند ضغط التوازن $CmHg$		ضغط التوازن لمزيج الغازي $CmHg$	درجة الحرارة $^{\circ}C$
$CO_2\%$	$N_2\%$	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2		
39.0	60.6	2.34	1.11	1.8	1.14	1.3	4.5	2.9	4.4	7.3	0
31.6	68.0	2.64	1.31	2.2	1.35	0.7	4.0	1.8	3.9	5.7	-20
26.0	74.0	2.72	1.47	2.4	1.43	0.5	3.6	1.3	3.7	5.0	-30
20.6	78.6	2.82	1.71	2.6	1.6	0.3	3.0	0.86	3.34	4.2	-40

وعند المقارنة بين ضغوط التوازن ودرجات الحرارة المختلفة للتجارب تظهر طبيعة العلاقة الخطية الطردية والموضحة في الرسم البياني شكل (3). وفي العمود الثالث من الجدول يكون مقدار الضغط الجزئي للنيتروجين في مزيج الطور الغازي بعد عملية الامتزاز لا يختلف إلا شيئاً بسيطاً عن مقدار ضغط التوازن لغاز النيتروجين النقي في العمود الخامس من الجدول وفي نفس الوقت يكون الضغط الجزئي لغاز ثاني أوكسيد الكاربون في مزيج الطور الغازي بعد عملية الامتزاز أعلى من ضغط التوازن لغاز ثاني أوكسيد الكاربون النقي وذلك في العمودين الرابع والسادس من الجدول. وبشكل عام فإن ضغط التوازن لعملية الامتزاز في حالة مزيج الغازين يكون أكبر من مجموع ضغط التوازن لكلا الغازين في الحالة المنفردة شكل (3) والسبب في ذلك يعود إلى أن جزيئات غاز ثاني أوكسيد الكاربون أبطأ انتشاراً على سطح الفحم النباتي مقارنة مع جزيئات غاز النيتروجين وذلك لاختلاف الخصائص الفيزيائية لكلا الغازين [9].

إن سعة الامتزاز المتمثلة بحجم الغاز الممتز تنخفض في حالة المزيج مقارنة مع مجموع سعة الامتزاز في الحالة المفردة لكلا الغازين وذلك يبدو واضحاً من مقدار الضغط الجزئي لغاز ثاني أوكسيد الكاربون وهو ما يدل على أن امتزاز غاز ثاني أوكسيد الكاربون يتأثر بوجود غاز النيتروجين.



شكل (3) علاقة ضغوط التوازن لامتزاز غاز النيتروجين وغاز ثاني أوكسيد الكاربون ومزيجهما (50/50) مع درجة الحرارة وبضغط ابتدائي مقداره 25سنتمتر زئبق لكلا الغازين في الحالة المنفردة وفي المزيج

يوضح العمود الثاني عشر من الجدول (1) أن عملية التجزئة لمزيج الغازين قائمة وذلك من مقدار التغير في النسبة المئوية في الطور الغازي بعد الامتزاز متناسباً مع درجة الحرارة وتصل هذه النسبة إلى مقدار 20.6% عندما تكون درجة الحرارة المعمول بها 40- درجة مئوية وهي أدنى من نصف ما عليه في المزيج الغازي قبل الامتزاز. لمتابعة عملية الفصل بعد اختيار درجة الحرارة الأنسب وهي 40- درجة مئوية وذلك من خلال النتائج الحاصل عليها. أجريت تجارب الامتزاز على مزيج من الغازين وبنسب مختلفة وكانت النتائج كما هي في الجدول (2)، وتؤكد هذه النتائج أن عملية الامتزاز لمزيج الغازين لا تتم بانفراد الواحد عن الآخر وأن هناك علاقة بين ضغط التوازن والنسبة المئوية لغاز ثاني أوكسيد الكاربون، وذلك يعني أن عملية التجزئة يمكن استمرارها تتابعاً بعمليات الامتزاز لإحداث الفصل بين الغازين.

ج- تعيين معامل الفصل

لتقدير الجدوى في توظيف عملية الامتزاز في فصل مزيج الغازين يتوجب تعيين معامل الفصل والذي يعبر عنه بالعلاقة الرياضية التالية [2]:

$$= \frac{X_1 / Y_1}{X_2 / Y_2} \propto$$

حيث أن Y،X هما الكسر المولي لكل مكون من مكونات الخليط في الطور الممتز والطور الغازي على التوالي، ويجري حساب الكسر المولي في الطورين من العلاقة التالية:

$$X, Y = P_i / P_t$$

حيث P_i و P_t هما الضغط الجزئي والضغط الكلي على التوالي في الطور الغازي والطور الممتز.

تظهر نتائج الحسابات لمعامل الفصل لتجارب عملية الامتزاز التي أجريت على مزيج الغازين بنسبة 50% ولدرجات حرارة مختلفة الجدول (2)، العلاقة العكسية بين معامل الفصل ودرجة الحرارة. أما بالنسبة لتجارب الامتزاز المتضمنة نسب مختلفة من الغازين في المزيج كانت النتائج كما هي في الجدول (3)، وتعكس لنا هذه النتائج أن معامل الفصل يزداد بزيادة تركيز ثاني أوكسيد الكاربون، وفي الغالب فإن مقدار معامل الفصل $\propto$ يتغير مع نسب مكونات المزيج وظروف التجربة من ضغط ودرجة حرارة. يتضح من خلال النتائج إمكانية توظيف عملية الامتزاز على سطح الفحم النباتي في فصل مزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون أما بطريقة التأرجح الحراري أو بتأرجح الضغط والانتقال الدوري.

الجدول (2) تغير معامل الفصل ($\propto$) بعملية الامتزاز لمزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون (50%) مع درجات

Temp °C	$\propto$
0	1.32
-20	1.47
-30	1.96
-40	2.51

الجدول (3) تغير معامل الفصل ($\propto$) بعملية الامتزاز لمزيج غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون مع تغير نسبة غاز ثاني أوكسيد الكاربون عند درجة حرارة (-40 °C)

نسبة غاز ثاني أوكسيد الكاربون (%)	$\propto$
10	0.21
25	1.8
50	2.51

المصادر:

1. Silbey R.J., Alberty R.A. and Bawendi M.G., 2005, puysical chewistry, John wiley and ons, Inc., 4thed., pp.840.

2. Yang R.T. 1978, Gas speration by adsorption processes Butterworths, New York, pp: 319.

3. Aveyard R. and Haydon D.A. 1973, An Introduction to the principles of surface chemistry, Cambridge University Press, London, pp: 311.

4. Yang R.T., Doong S.J. and Cen P.L. 1985, Separation dilute $CO_2 - CH_4$ mixtures, AICHE J., 81 (2):130-136.

5. Bruce E.Poling 2001,The properties of gases and liquids, Mc Graw – Hill, New York, pp- 301.

6. Ray M.S. 1983, The sepration and purification of gases…, Sepa. Sci. Tech., 81 (2): 95-120.

7. Cheny H.C. and Hill F.B. 1985, Pressure swing adsorption …, AICHE J., 31 (1): 95-102.

8. Avery A.E. and Shaw D.J. 1980, Basic physical chemistry calculations, 2nd ed. Butterworths, London,pp- 65.

9. Shoemaker D.P. , Garland C.W. and Nibler J. W. 2002, Experiments in physical chemistry. McGraw –Hill, 7th ed. ,New York, pp-120.

The adsorption-desorption process as a method for separation of nitrogen-carbon dioxide gas mixture using activated carbon

*Faris Ibrahim Saleh**

*Chemistry research center / Ministry of science technology

Key words: adsorption – desorption , Gas separation , Surface area , Gas purification.

Abstract

Gas adsorption phenomenon on solid surface has been used as a mean in separation and purification of gas mixture depending on the difference in tendencies of each component in the gas mixture to be adsorbed on the solid surface according to its behaviour.

This work concerns to study the possibilities to separate the $N_2 - CO_2$ gas mixture using adsorption-desorption phenomenon on activated carbon.

The experimental results exhibit good separation factor at temperature of -40 $^{\circ}C$.