

معرفی فرایند سالونت سابلیشن؛

روشی کارآمد در حذف و یا پیش تغلیظ ترکیبات آلی و غیر آلی

حسین حسین زاده، جلال شایگان*

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

پیام‌نگار: shayegan@sharif.edu

چکیده

سالونت سابلیشن یکی از فرایندهای غیرکفزای جداسازی به روش جذب سطحی روی حباب می‌باشد، که در آن ترکیبات آب‌گریز و فعال در سطح موجود در محلول‌های رقیق آبی، روی سطح حباب‌های در حال صعود جذب و سپس در یک لایه آلی غیر قابل امتزاج با آب که بر روی سطح فاز آبی شناور است، حل می‌شوند. هدف این مقاله مرور مکانیسم‌های انتقال جرم، مدل‌های ریاضی ارائه شده و برخی از عوامل مؤثر بر عملکرد این فرایند می‌باشد. در انتها نیز به طور خلاصه به تعدادی از مطالعات صورت گرفته برای حذف ترکیبات آلی و همچنین پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون‌های فلزی موجود در محلول‌های آبی اشاره شده است.

کلمات کلیدی: سالونت سابلیشن، جداسازی به روش جذب سطحی روی حباب، محلول‌های رقیق آبی، مدل ریاضی

۱- مقدمه

سالونت سابلیشن^۱ یکی از فرایندهای جداسازی به روش جذب سطحی بر روی حباب‌های هوا (یا گاز نیتروژن) می‌باشد. عملکرد فرایندهای جداسازی با حباب، به میزان فعالیت در سطح، خواص چسبندگی و الکتریکی گونه‌های یونی، مولکولی یا کلوییدی موجود در فاز آبی وابسته است. به دلیل کارآمدی فرایندهای جداسازی با حباب در حذف مواد فعال در سطح^۲، در اغلب این فرایندها برای حذف و یا تغلیظ یون‌های غیر فعال در سطح و در نتیجه غیر قابل جذب بر سطح حباب‌های هوا، از یون‌های فعال در سطح با بار مخالف برای تشکیل زوج‌های یونی (در اثر نیروی کولنی) استفاده می‌شود. زوج‌های یونی تشکیل شده، از سر آب‌گریز خود در سطح مشترک (هوا - آب)، جذب و با تشکیل یک لایه تک مولکولی در

اطراف حباب‌های در حال صعود، تا رسیدن به سطح محلول شناور می‌شوند [۷-۱۱]. با این حال، استفاده از مواد فعال در سطح تنها برای حذف ترکیباتی همانند رنگینه‌های یونی^۳ و کمپلکس‌های فلزی با قابلیت یونیزه شدن مفید است [۸]. فرایندهای جداسازی با حباب را می‌توان به دو نوع کف‌زا و غیرکف‌زا تقسیم کرد. در فرایندهای کف‌زا، از مواد فعال در سطح با هدف تولید کف استفاده می‌شود و یکی از مهمترین کاربردهای آن بازیافت فلزات گران‌بها از سنگ‌های معدنی است. البته در فرایندهای غیرکف‌زا نیز تحت شرایطی که کف تولید نشود، می‌توان از مواد فعال در سطح استفاده کرد. از فرایندهای کف‌زا می‌توان به فرایند شناورسازی یونی^۴ اشاره کرد، که اولین بار در سال ۱۹۵۹ توسط سیبا^۵ با هدف تغلیظ یون‌های غیرآلی موجود در محلول‌های رقیق آبی معرفی شد

3. Ionic Dyes
4. Ion Flotation
5. Sebba

1. Solvent Sublation
2. Surfactants

مقدار انتقال جرم از فاز آبی به فاز آلی به وسیله یک ثابت تعادلی تعیین و در نتیجه محدود می‌شود. اما در فرایند سالونت سابلیشن، این حالت تعادلی تنها در سطح مشترک فاز آبی و فاز آلی وجود دارد و از آنجا که بخش عمده انتقال جرم در این فرایند از طریق حباب‌های در حال صعود صورت می‌گیرد، رسیدن به حالت تعادل در سطح مشترک فاز آبی و فاز آلی، عامل محدودکننده‌ای برای فرایند انتقال جرم نخواهد بود. بنابراین در فرایند سالونت سابلیشن از لحاظ نظری، دستیابی به بازدهی جداسازی ۱۰۰ درصد نیز امکان‌پذیر است. همچنین از آنجا که مقدار انتقال جرم از طریق نفوذ مولکولی در سطح مشترک فاز آبی و فاز آلی در مقایسه با مقدار انتقال جرم توسط حباب‌های در حال صعود ناچیز می‌باشد، نسبت حجم فاز آلی به فاز آبی اهمیت خود را از دست می‌دهد و در نتیجه در مقایسه با فرایند استخراج (مایع - مایع)، به مقدار حلال بسیار کمتری نیاز خواهد بود. از دیگر برتری‌های فرایند سالونت سابلیشن در مقایسه با فرایند استخراج (مایع - مایع)، ناچیز بودن درهمی جریان و در نتیجه ناچیز بودن مقدار حلال وارد شده به فاز آبی می‌باشد [۱۴-۱۸].

با این حال فرایند سالونت سابلیشن دارای محدودیت‌هایی نیز می‌باشد که یکی از آنها یافتن یک حلال آلی مناسب است. از فاکتورهای کلیدی در انتخاب یک حلال مناسب برای فرایند سالونت سابلیشن، می‌توان به چگالی کمتر نسبت به آب، انحلال‌پذیری کم دو طرفه با آب، فراریت کم، داشتن ضریب توزیع بزرگ، نداشتن بوی نامطلوب، سمیت کم و هزینه پایین، اشاره کرد. اما از آنجا که فرایند سالونت سابلیشن اغلب برای جداسازی ترکیبات آب‌گریز یا موادی با انحلال‌پذیری ناچیز انتخاب می‌شود، تقریباً هر حلالی با پایه روغنی همانند روغن معدنی (روغن پارافین) قابل استفاده می‌باشد. از دیگر محدودیت‌های فرایند سالونت سابلیشن می‌توان به ناکارآمدی آن در مقایسه با استخراج (مایع - مایع) در تصفیه جریان‌های غلیظ آبی و همچنین لزوم توزیع همگن دو فاز گاز و آب اشاره کرد. تبدیل جریان همگن به جریان ناهمگن که در اثر افزایش سرعت ظاهری گاز رخ می‌دهد، باعث کاهش قابل توجه عملکرد این فرایند می‌شود. البته دستیابی به جریان همگن تنها تابع سرعت گاز نیست، بلکه انتخاب یک توزیع‌کننده گاز مناسب و یا استفاده از روش‌هایی همچون رهاسازی هوای محلول موجود در آب اشباع شده از هوا

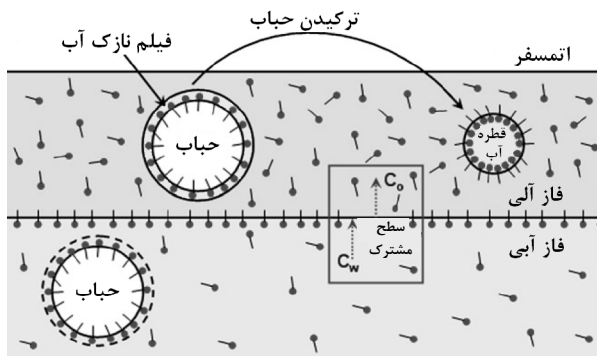
[۱۲-۸، ۴، ۳]. هرچند تشکیل یک لایه کف پایدار در سطح، ممکن است برای جدا کردن و جلوگیری از انحلال مجدد زوج‌های یونی تشکیل شده لازم باشد، اما در عین حال می‌تواند به‌عنوان یک عامل محدودکننده نیز عمل کند. برای نمونه، کف تشکیل شده با کشیدن محلول به دنبال خود، می‌تواند باعث کاهش غلظت ماده مورد نظر و در نتیجه کاهش بازدهی جداسازی شود. بنابراین به دلیل مزیت‌هایی همچون عدم تولید توده‌های حجیم کف، فرایندهای غیرکف‌زا نسبت به فرایندهای کف‌زا برتری دارند. در مواردی که تشکیل کف در طول فرایند شناورسازی یونی یا دیگر فرایندهای کف‌زا نامطلوب می‌باشد، فرایندهای غیرکف‌زا همانند سالونت سابلیشن و یا عریان‌سازی با گاز^۱، می‌توانند به عنوان جایگزین‌های مناسب مطرح شوند [۴].

فرایند سالونت سابلیشن، فرایندی است که به کمک آن ترکیبات محلول و آب‌گریز^۲ موجود در فاز آبی، که با عنوان سابلیت^۳ شناخته می‌شوند، می‌توانند بر سطح حباب‌های در حال صعود جذب و سپس در یک فاز آلی غیر فرار و غیر قابل امتزاج با آب، که بر روی سطح آب شناور است، حل شوند [۱۳، ۷، ۲، ۱]. لایه شناور حلال، که وجه تمایز این روش با روش عریان‌سازی با گاز و دیگر روش‌های جذب سطحی با حباب می‌باشد، می‌تواند ترکیبات فرار و غیر فرار را در خود جذب کند و از طریق جمع‌آوری ترکیب یا آلایندگی مورد نظر، از آثار منفی اختلاط معکوس و بازگشت مجدد ترکیبات غیر فرار به فاز آبی و همچنین رها شدن آلاینده‌های فرار به اتمسفر بکاهد [۱۴، ۱۵]. به عنوان مثال، نتایج مطالعه برایسون و والسراج^۴ با هدف تصفیه آب آلوده به نفتالین، نشان داد که حضور یک لایه روغن معدنی^۵ (روغن پارافین) به عنوان حلال بر روی سطح فاز آبی، علاوه بر افزایش بازدهی حذف از ۱۶/۴ درصد به حدود ۷۱ درصد، باعث کاهش غلظت نفتالین در هوای بالای لایه حلال، از بیشتر از ۸۰ ppmv به کمتر از ۱ ppmv می‌شود [۱۶].

برخلاف فرایندهای استخراج (مایع - مایع) و شناورسازی یونی، به علت عدم تولید کف و امولسیون‌های نامطلوب در فرایند سالونت سابلیشن، برای تعیین ترکیبات آلی یا غیرآلی موجود در محلول‌های رقیق آبی، فاز آلی حاوی این ترکیبات تغلیظ شده را می‌توان به طور مستقیم مورد آزمایش قرار داد. در فرایند استخراج (مایع - مایع)،

1. Gas Stripping (Bubble Fractionation)
2. Hydrophobic
3. Sublate
4. Bryson and Valsaraj
5. Mineral Oil

قطره‌های آب به فاز آلی کمک می‌کند [۲]. به کمک رابطه (۱) تا (۳)، می‌توان مقدار کل آلاینده‌ای را که در درون و روی سطح یک حباب با شعاع r حمل می‌شود محاسبه کرد.



شکل ۱- مکانیسم‌های انتقال جرم در فرایند سالونت سابلایشن [۲]

$$m = 4\pi r^2 \Gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 C_v \quad (1)$$

$$\Gamma = K_A C_w \quad (2)$$

$$C_v = H_c C_w \quad (3)$$

همانطور که در روابط (۲) و (۳) نشان داده شده است، در حال تعادل، غلظت روی سطح و همچنین غلظت داخل حباب با غلظت در توده فاز آبی رابطه خطی دارد. از ترکیب روابط (۱) تا (۳)، رابطه (۴) که بیانگر غلظت کلی (میانگین سطح و داخل حباب) آلاینده در حباب می‌باشد، به دست می‌آید.

$$C_A = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{3}{r} K_A + H_c\right) C_w = H C_w \quad (4)$$

نسبت ثابت مؤثر هنری (H) به ثابت هنری (H_c)، ضریب تشدید^۲ (ε_H) نامیده می‌شود. همانطور که در رابطه (۵) نشان داده شده است ضریب تشدید همواره بزرگتر از یک است [۸].

$$\varepsilon_H = \frac{H}{H_c} = 1 + \left(\frac{3K_A}{rH_c}\right) \quad (5)$$

(در اثر کاهش فشار)، می‌تواند با کوچکتر کردن حباب‌های تولید شده، تا حد زیادی در افزایش آستانه سرعت گاز برای تبدیل جریان همگن به ناهمگن تأثیرگذار باشد [۱۹، ۱۵].

۲- مکانیسم‌های انتقال جرم

همانطور که در مقدمه نیز اشاره شد، بخش عمده انتقال جرم در این فرایند از طریق حباب‌های هوا صورت می‌گیرد. با صعود حباب‌های هوا در ستون شناورسازی، ترکیبات فرار و غیر فرار به ترتیب در درون و بر روی سطح حباب‌ها توزیع می‌شوند. در سیستم‌های حاوی ترکیبات فرار، قانون هنری می‌تواند تا حد زیادی بیان‌کننده میزان توزیع این ترکیبات بین توده فازهای آبی و گازی درون حباب و در نتیجه نرخ حذف آنها باشد. اما برای سیستم‌های حاوی ترکیبات به شدت آب‌گریز و با فراریت کم، همانند هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs)^۱ یا آفت‌کش‌های کلردار، نرخ حذف، تابع میزان توزیع این ترکیبات بین توده فاز آبی و سطح حباب می‌باشد [۸].

با توجه به شکل (۱)، مکانیسم‌های انتقال جرم در فرایند سالونت سابلایشن عبارتند از:

- انتقال به روی سطح یا داخل حباب
- نفوذ به دلیل نیروی محرکه حاصل از گرادیان غلظت در سطح مشترک فاز آبی و فاز آلی
- انتقال توسط فیلم نازک آب، که همراه حباب به درون فاز آلی کشیده می‌شود
- نفوذ به دلیل نیروی محرکه حاصل از گرادیان غلظت بین فاز آلی و قطره آب ایجاد شده پس از ترکیدن حباب.

البته برخلاف آنچه که در شکل اجمالی (۱) نشان داده شده است، حباب‌های در حال صعود کاملاً کروی نیستند بلکه بیشتر به شکل کلاهک‌های نیم کره‌ای هستند که مقدار کمی آب را نیز به دنبال خود می‌کشند [۸]. پس از ترکیدن حباب و تبدیل فیلم نازک روی سطح حباب به قطره‌های کوچک، سطح مشترک با حلال به سرعت کاهش می‌یابد و به دلیل ثابت بودن مقدار آلاینده، غلظت آن در سطح مشترک قطره آب و فاز آلی افزایش می‌یابد. این افزایش غلظت تا حد زیادی به جابجایی تعادل در جهت انتقال آلاینده از

2 Enhancement Factor

1. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

مدل می‌تواند تا حدی عملکرد فرایند سالونت سابلیشن را در حالت واقعی پیش‌بینی کند. البته در این مدل فرض شده است که حباب‌های هوا هنگام رسیدن به سطح مشترک آب و لایه حلال، در حال تعادل با فاز آبی می‌باشند. همچنین اختلاط محوری برای مخلوط کردن کامل هر دو فاز به اندازه کافی بزرگ می‌باشد [۲۲-۲۰، ۱۸، ۱۴].

$$V_w \frac{dC_w}{dt} = -Q_a \left(H_c + \frac{3}{r} K_A + \frac{3}{r} d_i \right) C_w - \pi r_c^2 K_l \left(C_w - \frac{C_o}{K_{ow}} \right) + Q_a \left(H_c + \frac{3}{r} d_i \right) \frac{C_o}{K_{ow}} \quad (۶)$$

در رابطه (۶)، علامت منفی بیان‌کننده فرایند انتقال ماده حل شده از فاز آبی به فاز آلی، عبارت $Q_a \left(\frac{3}{r} K_A \right) C_w$ بیان‌کننده مقدار ماده جذب شده بر روی سطح حباب‌ها، عبارت $Q_a \left(\frac{3}{r} d_i \right) C_w$ بیان‌کننده مقدار ماده حمل شده با لایه آب اطراف حباب با ضخامت d_i و عبارت $\pi r_c^2 K_l \left(C_w - \left(C_o / K_{ow} \right) \right)$ بیان‌کننده مقدار ماده منتقل شده به وسیله نفوذ مولکولی از سطح مقطع ستون می‌باشد. همچنین در این رابطه عبارت مثبت $Q_a \left(\frac{3}{r} d_i \right) \left(C_o / K_{ow} \right)$ بیان‌کننده مقدار ماده برگردانده شده با قطره‌های آب از فاز حلال و عبارت $V_w \left(dC_w / dt \right)$ بیان‌کننده مقدار ماده منتقل شده از فاز آبی به فاز آلی می‌باشد [۲۲، ۲۰، ۱۸].

موازنه جرم کلی ماده حل شده بین فازهای آبی و آلی در فرایند سالونت سابلیشن را می‌توان به صورت رابطه (۷) نوشت.

$$V_w C_{wi} = V_w C_w + V_o C_o \rightarrow C_o = \frac{V_w C_{wi} - V_w C_w}{V_o} \quad (۷)$$

با جایگزین کردن رابطه (۷) در رابطه (۶) و مرتب کردن آن و تعریف دو پارامتر α و β رابطه (۸) به دست می‌آید.

$$-\frac{dC_w}{dt} = \alpha C_w - \beta C_{wi} \quad (۸)$$

$$\alpha = \frac{Q_a}{V_w} \left(H_c + \frac{3}{r} K_A + \frac{3}{r} d_i \right) + \frac{Q_a}{V_o K_{ow}} \left(H_c + \frac{3}{r} d_i \right) + \frac{\pi r_c^2 K_l}{V_w} \left(1 + \frac{V_w}{K_{ow} V_o} \right)$$

$$\beta = \frac{1}{K_{ow} V_o} \left(\pi r_c^2 K_l + Q_a \right) \left(H_c + \frac{3}{r} d_i \right)$$

به کمک ضریب تشدید می‌توان تا حد زیادی میزان فعالیت سطحی ترکیبات آلی و در نتیجه کارایی فرایند سالونت سابلیشن را تعیین کرد. بر طبق داده‌های ارائه شده در جدول (۱)، برای حباب‌هایی با شعاع 0.25 تا $2/5$ میلی‌متر ضریب تشدید پائین^۱ حدود ۴۶ درصد بزرگتر از پنتاکلوروفنول (PCP)^۲ می‌باشد. از لحاظ نظری، بیشتر بودن ضریب تشدید پائین بر بیشتر بودن نیروی محرکه انتقال جرم و در نتیجه بیشتر بودن بازدهی حذف پائین دلالت می‌کند که این از لحاظ عملی نیز با نتایج آزمایشگاهی حاصل شده از مطالعه اسمیت و والسراج^۳ سازگار می‌باشد. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد که در شرایط آزمایش کاملاً یکسان در صورت عدم استفاده از لایه حلال (فرایند جریان‌سازی با گاز)، بازدهی حذف پائین و PCP به ۶۸ درصد محدود می‌شود و در صورت استفاده از لایه حلال (فرایند سالونت سابلیشن) بازدهی حذف پائین و PCP به ترتیب به ۹۶/۲ و ۹۰/۷ درصد می‌رسد [۱۵].

جدول ۱- خواص ترمودینامیکی پائین و PCP [۱۵]

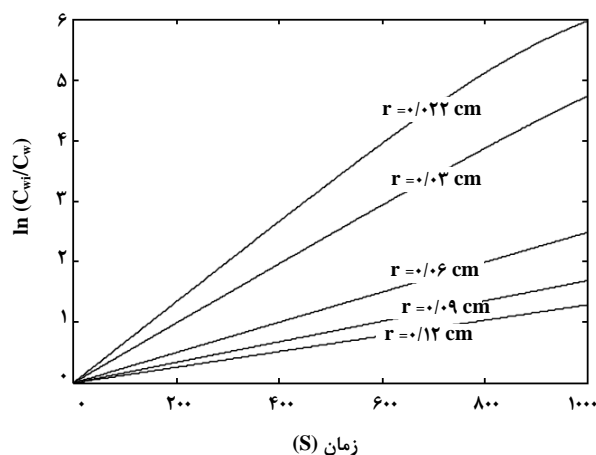
PCP	پائین	
$1/39 \times 10^{-4}$	$7/65 \times 10^{-4}$	H_c
$6/70 \times 10^{-4}$	$5/39 \times 10^{-3}$	$K_A (cm)$

۳- مدل‌های ریاضی ارائه شده

برای شبیه‌سازی فرایند سالونت سابلیشن مدل‌های ریاضی مختلفی ارائه شده است. در مدل‌های ریاضی ارائه شده اولیه، به دلیل سادگی فرضیات و مکانیسم‌های در نظر گرفته شده نتایج به دست آمده از این مدل‌ها تا حد زیادی با نتایج آزمایشگاهی ناهمخوانی داشتند. در بین مدل‌های ارائه شده برای فرایند سالونت سابلیشن، والسراج و همکارانش با توسعه مدل‌های ساده قبلی کاملترین مدل را ارائه کرده‌اند. همانطور که در رابطه (۶) نشان داده شده است، آنها در این مدل دو مکانیسم کشیده شدن فیلم نازک آب به درون فاز حلال و سپس بازگشت آن به صورت قطره‌های آب به فاز آبی را نیز در نظر گرفتند. نزدیکی نتایج شبیه‌سازی این مدل ریاضی با نتایج آزمایشگاهی به دست آمده در چند مطالعه دیگر نشان داد که این

1. Pyrene (an Example of a PAH)
2. Pentachlorophenol
3. Smith and Valsaraj

بزرگتر از یک حد مشخص (بزرگتر از ۰/۰۶ cm برای حذف ماده فعال کننده سطحی HPC)^۱ رابطه $\ln(C_{wi}/C_w)$ بر حسب t خطی است، اما همانطور که در شکل (۲) نشان داده شده است، در شعاع‌های کوچکتر، این رابطه از حالت خطی خارج می‌شود. زیرا بر اساس رابطه (۶)، هر چند با کاهش اندازه حباب مقدار ماده حمل شده توسط لایه آب اطراف حباب افزایش می‌یابد، اما در عین حال مقدار ماده بازگردانده شده به فاز آبی توسط قطره‌های آب نیز زیاد می‌شود [۱۴،۲۰].



شکل ۲- اثر شعاع حباب بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن در حذف HPC، بر اساس نتایج به دست آمده از مدل ریاضی [۲۰]

در فرایند سالونت سابلیشن، حباب‌های گاز می‌توانند به روش تزریق مستقیم از طریق توزیع کننده و یا به روش رهاسازی هوای محلول تولید شوند. اندازه حباب‌های تولید شده به کمک روش هوای محلول کمتر از ۱۰۰ میکرون است و این در حالی است که حباب‌های تولید شده به کمک سایر روش‌ها همانند تزریق مستقیم گاز از طریق توزیع کننده‌های مخصوص، ۵ تا ۱۰ برابر بزرگتر می‌باشند. بنابراین به ازای یک شدت جریان معین گاز، استفاده از روش هوای محلول برای تولید حباب، مساحت سطحی بیشتری ایجاد می‌کند [۱۴،۲۱].

۴-۲ اثر شدت جریان گاز یا هوا

با توجه به رابطه (۱۰) با افزایش شدت جریان گاز یا هوا بازدهی فرایند سالونت سابلیشن افزایش می‌یابد، که البته همانطور که در

با انتگرال گیری از رابطه (۸) با شرط اولیه $C_{wi} = C_w$ در لحظه $t = 0$ ، رابطه (۹) که بیان کننده بازدهی حذف می‌باشد، حاصل می‌شود [۲۲-۲۰، ۱۸، ۱۴].

$$\frac{C_w}{C_{wi}} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} e^{-\alpha t} + \frac{\beta}{\alpha} \quad (9)$$

$$E = 1 - \frac{C_w}{C_{wi}} = \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right) (1 - e^{-\alpha t})$$

با توجه به نتایج گزارش شده، $\ln(C_{wi}/C_w)$ بر حسب t در اغلب مطالعات صورت گرفته از یک رابطه درجه یک $\left(-\frac{dC_w}{dt} = kC_w\right)$ پیروی می‌کند. بنابراین به منظور درک بهتر اثر عوامل مختلف بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن، می‌توان رابطه (۹) را به صورت رابطه (۱۰) بازنویسی کرد [۲۲، ۲۰].

$$\ln \frac{C_{wi}}{C_w} = \alpha t + \ln \alpha - \ln[(\alpha - \beta) + e^{\alpha t} \beta] \quad (10)$$

۴- اثر عوامل مختلف بر عملکرد فرایند

بر اساس نتایج مطالعه لو و همکارانش، از میان پارامترهای مختلف مدل ریاضی ارائه شده در بخش قبلی اندازه حباب و شدت جریان گاز یا هوا از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن می‌باشند. همچنین بر اساس همین نتایج، عملکرد این فرایند تقریباً مستقل از حجم فاز آلی (حلال) و ضریب توزیع (اکتانول - آب) می‌باشد. در ادامه، اثر هر یک از عوامل ذکر شده به تفصیل بررسی شده است [۲۲، ۲۰].

۴-۱ اثر اندازه حباب

با توجه به رابطه (۱۰) و شکل (۲)، با کاهش اندازه حباب‌ها به ازای شدت جریان مشخصی از هوای ورودی، بازدهی جداسازی فرایند سالونت سابلیشن به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. زیرا کاهش اندازه حباب‌ها باعث افزایش مجموع مساحت سطحی حباب‌های ایجاد شده و در نتیجه افزایش مقدار ماده جذب شده بر روی سطح آنها می‌شود. بنابراین برای جداسازی مؤثر به کمک این فرایند، تولید حباب‌های بسیار ریز ضروری است. برای شعاع‌های

1. Hexadecyl Pyridinium Chloride

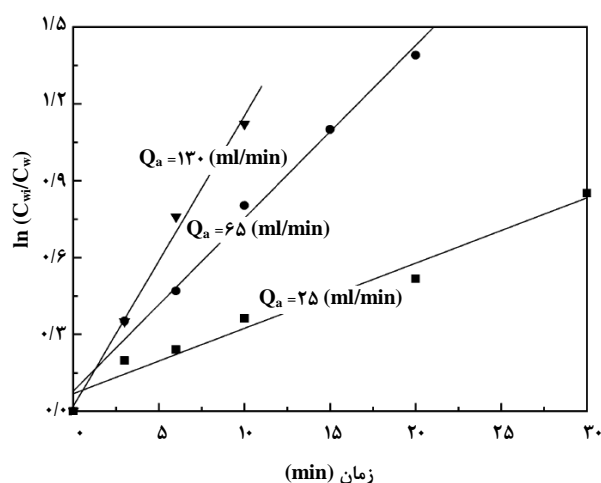
۴-۳ اثر حجم فاز آلی (حلال)

در فرایند سالونت سابلیشن بخش عمده انتقال جرم از فاز آبی به فاز آلی از طریق حباب‌های در حال صعود صورت می‌گیرد و سهم نفوذ مولکولی از کل انتقال جرم ناچیز است. بنابراین تا زمانیکه فاز آلی (حلال) از ماده حل شده اشباع نشده باشد، عملکرد این فرایند مستقل از حجم حلال و تنها وابسته به مقدار هوای عبوری از سطح مشترک دو فاز آلی و آبی می‌باشد [۲۴]. از طرف دیگر، برای ترکیباتی با ضریب توزیع (اکتانول - آب) بزرگتر از ۷۰۰، حجم یا شدت جریان حلال تأثیری بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن ندارد. پس با توجه به بزرگ بودن ضریب توزیع اغلب ترکیبات آلی آب‌گریز و در نتیجه انحلال‌پذیری بسیار بالای آنها در فاز آلی (نسبت به فاز آبی)، فرایند سالونت سابلیشن به حلال بسیار کمی نیاز خواهد داشت. این در حالی است که در فرایند استخراج (مایع - مایع)، نسبت حجمی دو فاز غیر قابل امتزاج پارامتری بسیار مهم و تأثیرگذار و در حقیقت محدودیت اصلی فرایند استخراج (مایع - مایع) نسبت به فرایند سالونت سابلیشن می‌باشد. کم بودن حلال مورد نیاز مزیت مهمی در طراحی این فرایند محسوب می‌شود، زیرا می‌توان حتی به جای استفاده از جریان پیوسته حلال در روی سطح فاز آبی، از یک لایه ساکن حلال به صورت ناپیوسته استفاده کرد. همچنین بازیافت ماده حل شده از حلال با استفاده از یک واحد ناپیوسته کوچک نیز مقدور خواهد بود [۱۶]. با این حال اگر حجم فاز آلی مورد استفاده در فرایند سالونت سابلیشن خیلی کم، یا اینکه شدت جریان گاز یا هوا زیاد باشد، سطح مشترک آب و لایه شناور حلال در شدت جریان‌های بالای هوا شکسته می‌شود و در نتیجه باعث کاهش بازدهی فرایند می‌گردد. بنابراین می‌بایست با انتخاب مناسب شدت جریان هوا و حجم حلال، شکستگی سطح مشترک دو فاز آلی و آبی را به حداقل رساند [۲۴].

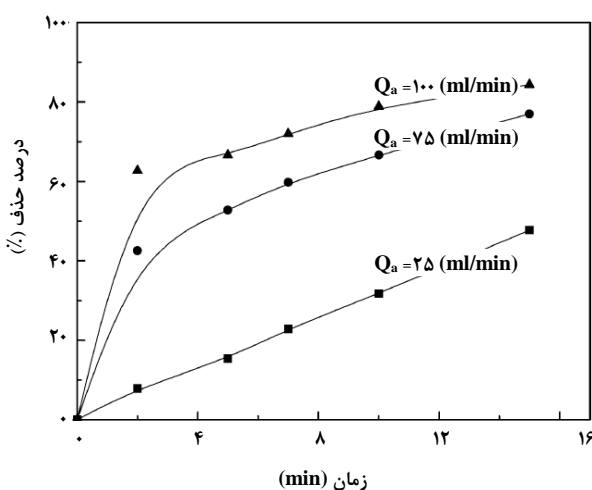
۴-۴ اثر حضور ترکیبات محلول همراه در فاز آبی

در تمام مطالعات صورت گرفته به منظور بررسی اثر حضور ترکیبات محلول همراه^۲ در فاز آبی بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن در حذف و یا پیش‌تغلیظ ترکیب مورد نظر، از اتانول و کلرید سدیم استفاده شده است. در حالت کلی، افزودن اتانول به عنوان یک ترکیب آبدوست و همچنین کلرید سدیم به عنوان یک الکترولیت

شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است، مقدار این افزایش در شدت جریان‌های بالاتر کم می‌شود و تناسبی با افزایش شدت جریان هوا ندارد. این کاهش در مقدار افزایش بازدهی حذف، احتمالاً در نتیجه افزایش شعاع متوسط حباب‌ها با افزایش شدت جریان گاز یا هوا می‌باشد. زیرا افزایش شعاع متوسط حباب‌ها باعث کاهش نسبت مساحت به حجم حباب و همچنین کاهش زمان ماند حباب (به علت افزایش سرعت صعود) می‌شود. از طرف دیگر با افزایش شدت جریان گاز، اختلاط محوری که آثار زیانباری بر روی عملکرد فرایند دارد، افزایش می‌یابد [۲۴-۲۲].



شکل ۳- اثر شدت جریان هوا بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن در جداسازی کمپلکس آهن [۲۲]



شکل ۴- اثر شدت جریان هوا بر عملکرد فرایند سالونت سابلیشن در حذف HA [۲۴]

روش سالونت سابلایشن نسبت غلظت ماده حل شده در فاز آلی به غلظت آن در فاز آبی به آسانی می‌تواند به بیش از ۱۰۰ به ۱ برسد، جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون‌های فلزی موجود در حجم‌های بزرگی از نمونه‌های آبی امکان‌پذیر است. بنابراین از این فرایند می‌توان در تعیین مقادیر ناچیز یون‌های فلزی موجود در انواع آب‌ها استفاده نمود. در این روش می‌توان با استفاده از یک لیگاند^۲ مناسب برای تشکیل کمپلکس و همچنین تنظیم pH یا سایر عوامل تأثیرگذار، یون‌های موجود در یک محلول را به صورت انتخابی تغلیظ و سپس تعیین کرد. انحلال‌پذیری کمپلکس‌های این یون‌ها در حلال آلی از عوامل مهم در تعیین عملکرد فرایند سالونت سابلایشن است [۱۷، ۲۶]. در جدول (۲)، به تعدادی از مطالعات صورت گرفته در این زمینه اشاره شده است.

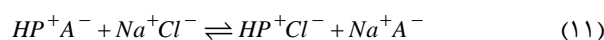
جدول ۲- برخی از مطالعات صورت گرفته برای

پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی

مرجع	حلال آلی	فعال‌کننده سطحی	لیگاند	یون‌های فلزی
[۲۷]	MIBK ^۵	CTAB ^۴	HQ ^۳	Cu(II), Co(II) Ni(II)
[۲۶]	MIBK, DIPK ^۷	CTAB	MBT ^۶	Pt(IV), Au(III) Pd(II)
[۲۲]	۲-اکتانول	DLS ^۸	[(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₃ Fe ²⁺]	Fe(II)
[۲۸]	MIBK	SLS ^{۱۱}	[M-(Nph) ₃] ^۹ و TBA ^{۱۰}	Pb(II), Zn(II)
[۲۹]	متا زایلن	CTAB, SLS, ^{۱۲} CPC	سالفن ^{۱۲}	Co(II), Ni(II) Cu(II)
[۳۰]	MIBK	SLS	تیوسیانات و فنانترویلین	Mn(II), Cu(II) Zn(II), Ni(II)
[۳۱]	ایزوپنتانول	SDBS ^{۱۵}	DAD ^{۱۴}	Ni (II)

- Ligand
- 8-Hydroxyquinoline
- Cetyltrimethylammonium Bromide
- Methyl Isobutyl Ketone
- 2-Mercaptobenzothiazole
- Diisopropyl Ketone
- Sodium Dodecylphrate
- Metal (Zn(II) or Pb(II))-naphthoate
- Tetra-*n*-Butylammonium
- Sodium Lauryl Sulfate
- Salphen
- Cetylpyridine Chloride
- Diacetyl Dioxime
- Sodium Dodecylbenzenesulphonic

باعث کاهش بازدهی این فرایند می‌شود. اگرچه ممکن است بر اساس نتایج برخی از مطالعات صورت گرفته، افزودن مقدار کمی اتانول از طریق کاهش تنش سطحی و در نتیجه تولید حباب‌های کوچکتر باعث افزایش عملکرد فرایند سالونت سابلایشن شود، اما در حالت کلی افزودن مقادیر بیشتر اتانول باعث افزایش انحلال‌پذیری ماده حل شده در فاز آبی و در نتیجه کاهش عملکرد این فرایند می‌گردد [۲۴، ۲۲، ۲۵]. افزایش غلظت کلرید سدیم نیز می‌تواند از طریق هدایت تعادل یونی ایجاد شده در جهت کاهش غلظت کمپلکس ترکیب مورد نظر، منجر به کاهش بازدهی حذف شود. به عنوان مثال در حذف هیومیک اسید به کمک فرایند سالونت سابلایشن، افزودن کلرید سدیم باعث ایجاد یک واکنش تعادلی به صورت زیر می‌شود.



در این رابطه A^- نشان‌دهنده آنیون هیومیک اسید و HP^+ نشان‌دهنده کاتیون ماده فعال در سطح HPC^۱ می‌باشد. با توجه به این واکنش تعادلی، با افزایش غلظت نمک کلرید سدیم، تعادل به سمت راست یعنی افزایش غلظت ترکیب آبدوست Na^+A^- و کاهش غلظت کمپلکس HP^+A^- پیش می‌رود، که در نتیجه آن، بازدهی فرایند، کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۵].

۵- کاربرد فرایند سالونت سابلایشن در تعیین مقادیر ناچیز یون‌های فلزی

روش‌های آنالیزی مختلفی برای اندازه‌گیری غلظت انواع ترکیبات موجود در نمونه‌های آبی وجود دارد. اما تعیین مقادیر ناچیز یون‌های فلزی موجود در آب هنوز یکی از مشکل‌ترین زمینه‌های شیمی تجزیه است که نیاز به روش‌های بسیار حساس و دقیق دارد. در صورتی که این یون‌ها در غلظت‌هایی کمتر از غلظت‌های قابل تشخیص توسط تجهیزات آنالیزی وجود داشته باشند یا اینکه حضور همزمان ترکیبات دیگر در نمونه‌های پیچیده همانند آب دریا و فاضلاب باعث ایجاد تداخل در اندازه‌گیری شود، استفاده از یک فرایند جداسازی و تغلیظ مقدماتی ضروری است. از آنجا که در

- Hexadecylpyridinium Chloride

۶- کاربرد فرایند سالونت سابلایشن در جداسازی ترکیبات آلی

چون فرایند سالونت سابلایشن از ماهیت فعالیت سطحی ترکیبات در سطح مشترک (حباب - آب) استفاده می‌کند، این فرایند می‌تواند برای جداسازی بسیاری از ترکیبات آب‌گریز همانند هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای و دیگر ترکیبات آلی که دارای انحلال‌پذیری خیلی کمی در فاز آبی می‌باشند مورد استفاده قرار گیرد. در جدول (۳)، به تعدادی از مطالعات صورت گرفته به منظور جداسازی ترکیبات آلی به کمک این فرایند اشاره شده است. استفاده از مواد فعال در سطح تنها برای حذف ترکیباتی همانند رنگینه‌های یونی و کمپلکس‌های فلزی با قابلیت یونیزه شدن مفید می‌باشد [۱۸]. به همین دلیل، همانطور که در جدول‌های (۲) و (۳) نیز قابل مشاهده است، برخلاف کمپلکس‌های فلزی و برخی از ترکیبات آلی، برای جداسازی اکثر ترکیبات آلی نیازی به استفاده از مواد فعال در سطح نیست.

۷- نتیجه‌گیری

مزیت‌های اصلی فرایند سالونت سابلایشن عبارتند از:

- انجام هر سه عملیات عریان‌سازی، استخراج و بازیابی حلال در یک مخزن واحد
- بالا بودن بازدهی جداسازی
- توانایی حذف و یا پیش‌تغلیظ انتخابی ترکیبات آلی یا غیرآلی موجود در محلول‌های رقیق آبی
- عدم تولید کف و امولسیون‌های نامطلوب و در نتیجه امکان تعیین ترکیبات تغلیظ شده از طریق آزمایش مستقیم فاز آلی
- کاهش رها شدن آلاینده‌های فرآر به اتمسفر
- کاهش آثار منفی اختلاط معکوس و بازگشت مجدد ترکیبات غیر فرار به فاز آبی
- کم بودن حجم حلال مورد نیاز.
- با وجود این مزیت‌ها، محدودیت‌هایی همچون
- یافتن حلال مناسب،
- ناکارآمدی در تصفیه جریان‌های غلیظ آبی و
- لزوم توزیع همگن دو فاز گاز و آب،

جدول ۳- برخی از مطالعات صورت گرفته برای جداسازی ترکیبات آلی

مرجع	حلال آلی	فعال‌کننده سطحی	
		اکتان	آلیفاتیک
[۱]	روغن معدنی (روغن پارافین)، ۱-اکتانول، ۲-اکتانول	-	تولوئن ارتو دی‌کلروبنزن
[۱۵]	روغن معدنی (روغن پارافین)	-	پایرین پنتاکلروفنول
[۱۶]	روغن معدنی (روغن پارافین)	-	نفتالین
[۲۴]	ایزوپنتانول	HPC ^۱	هیومیک اسید
[۲۵]	۲-اکتانول	CTAB	ایندیگو کارمین
[۱۴] [۲۱]	روغن معدنی (روغن پارافین)	-	اکتان دکان بنزن تولوئن کلروبنزن اتیل بنزن
[۳۲]	نرمال نونان	اسپن-۸۰	بوتیل استات
[۳۳]	نرمال بوتانول	-	مگنولول و هونوکیول
[۳۴]	نرمال اکتانول و نرمال هگزان حاوی D ₂ EHPA ^۲	-	فنیل آلانین
[۳۵]	نرمال هپتان حاوی D ₂ EHPA	DBSA ^۲	لازیرین

باعث شده است که در حال حاضر، استفاده کاربردی از این فرایند تنها به مطالعات آزمایشگاهی، بخصوص تغلیظ و تعیین مقادیر ناچیز ترکیبات موجود در محلول‌های رقیق آبی، محدود شود. اما انتظار می‌رود با یافتن راه‌حلهایی برای برطرف کردن این محدودیت‌ها، استفاده از این فرایند، برای تصفیه فاضلاب و همچنین بازیابی مواد قابل استفاده در مقیاس‌های بزرگ نیز امکان‌پذیر شود.

۸- فهرست علائم

r : شعاع حباب، m (یا cm)

m : مقدار کل آلاینده حمل شده در درون و روی سطح حباب،

mol

Γ : غلظت آلاینده در سطح حباب، (mol/cm²)

1. Hexadecyl Pyridinium Chloride
2. Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid
3. Dodecylbenzenesulfonic Acid

- Removal of Toxic Compounds, Solvent Sublation and Precipitate Flotation, Theory and Experiment", Dissertation submitted to the faculty of the graduate school of Vanderbilt university for the degree of PhD (1983).
- [7] Elhanan J., Karger B.L., "Solvent Sublation of Iron(III) Chloride by Tri-n-Octylamine", Analytical Chemistry, 41(4), 671–674 (1969).
- [8] Smith J.S., Valsaraj K.T., Thibodeaux L.J., "Bubble Column Reactors for Wastewater Treatment. 1. Theory and Modeling of Continuous Countercurrent Solvent Sublation", Industrial and Engineering Chemistry Research, 35, 1688–1699 (1996).
- [9] Lionel T., "Solvent Sublation of 1,1,1-Trichloroethane, Experiment and Theory", Dissertation submitted to the faculty of the graduate school of Vanderbilt university for the degree of PhD (1980).
- [10] Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V., Sulimova M.A., "Recovery and Separation of Ce³⁺ and Y³⁺ Ions from Aqueous Solutions by Ion Flotation", Russian Journal of Applied Chemistry, 82(8), 1370–1374 (2009).
- [11] Ghazy S.E., El-Morsy S.M., Ragab A.H., "Ion Flotation of Copper(II) and Lead(II) from Environmental Water Samples", Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 12(3), 75–82 (2008).
- [12] Magda A.A., "The Use of Phenanthraquinone Monophenyl Thiosemicarbazone for Preconcentration, Ion Flotation and Spectrometric Determination of Zinc(II) in Human Biofluids and Pharmaceutical Samples", Bulletin of the Korean Chemical Society, 27(5), 725–732 (2006).
- [13] Palagyi S., "Kinetics of Transport Extraction Based on Solvent Sublation", Czechoslovak Journal of Physics, 49, 739–745 (1999).
- [14] Thoma G.J., Bowen M.L., Hollensworth D., "Dissolved air precipitation/solvent sublation for oil-field produced water treatment", Separation and Purification Technology, 16, 101–107 (1999).
- [15] Smith J.S., Valsaraj K.T., "Bubble Column Reactors for Wastewater Treatment. 3. Pilot-Scale Solvent Sublation of Pyrene and Pentachlorophenol from Simulated Wastewater", Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 903–914 (1997).
- [16] Bryson B.G., Valsaraj K.T., "Solvent sublation for waste minimization in a process water stream, a pilot-scale study", Journal of Hazardous Materials, 82, 65–75 (2001).
- [17] Xi Y., Dong H., "Application of Solvent Sublation for the Determination of Organophosphorous Pesticides in Vegetables by Gas Chromatography with a Flame Photometric Detector", Analytical Sciences, 23, 295–298 (2007).
- C_v : غلظت آلاینده در گاز درون حباب، (mol/cm^3)
- C_w : غلظت آلاینده در فاز آبی، (mg/l یا mol/cm^3)
- C_{wi} : غلظت اولیه آلاینده در فاز آبی، (mg/l)
- C_A : غلظت کلی آلاینده در حباب، (mol/cm^3)
- C_o : غلظت آلاینده در فاز آبی، (mol/cm^3)
- K_A : ثابت جذب سطحی آلاینده در سطح حباب، m (یا cm)
- H_c : ثابت هنری
- H : ثابت مؤثر هنری
- ϵ_H : ضریب تشدید
- K_{ow} : ضریب توزیع (اکتانول – آب) (نسبت غلظت ماده حل شده در نرمال اکتانول به غلظت همان ماده در آب)
- V_w : حجم فاز آبی، l
- V_o : حجم فاز آلی، l
- E : بازدهی حذف
- t : زمان، S
- Q_a : شدت جریان هوا، (ml/min)
- d_i : ضخامت لایه آب اطراف حباب که همراه حباب وارد فاز آبی می شود، m
- r_c : شعاع ستون شناورسازی، m
- K_l : ضریب انتقال جرم در سطح مشترک لایه غیر قابل امتزاج حلال و فاز آبی، (m/s)

مراجع

- [1] Shin H.S., Coughlin R.W., "Removal of Organic Compounds from Water by Solvent Sublation", Journal of Colloid and Interface Science, 138(1), 105–112 (1990).
- [2] Bi P.Y., Dong H.R., Dong J., "The Recent Progress of Solvent Sublation", Journal of Chromatography A, 1217, 2716–2725 (2010).
- [3] Sebba F., "Concentration by Ion Flotation", Nature, 184, 1062–1063 (1959).
- [4] Filippov L.O., "Ion Flotation", Encyclopedia of Separation Science, Ten-Volume Set / Edition 1, Elsevier Science Ltd, 3179–3186 (2000).
- [5] Lu Y.J., Wang Y.S., Xiong Y., Zhu X.H., "The Kinetics and Thermodynamics of Surfactants in Solvent Sublation", Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 370, 1071–1076 (2001).
- [6] Valsaraj K.T., "Surface Chemical Methods for the

- [18] Al-Mubaddel F.S., "Removal of 2,4-Dichloro Phenoxy Acetic Acid Pesticide by Solvent Sublation: Experimental and Theoretical Studies", *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 95–101 (2010).
- [19] Smith J.S., Valsaraj K.T., "The Promise of Solvent Sublation", *Chemical Engineering Progress*, 94(5), 69–77 (1998).
- [20] Lu Y.J., Zhu X.H., "A mathematical model of solvent sublation of some Surfactants", *Talanta*, 57, 891–898 (2002).
- [21] Bayati F., Shayegan J., Noorjahan A., "Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 80, 26–31 (2011).
- [22] Lu Y.J., Liu J.H., Xiong Y., Zhu X.H., "Study of a mathematical model of metal ion complexes in solvent sublation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 261–269 (2003).
- [23] Lu C.S., Chen C.C., "Ion and Adsorbing Colloid Flotation of Auramine", *Journal of the Chinese Chemical Society*, 50, 1009–1014 (2003).
- [24] Lu Y., Liu J., Tang J., Wei B., Zhang X., "The removal of humic acids from water by solvent sublation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 283, 278–284 (2005).
- [25] Lu Y., Li J., Zhang X., Tang J., Wei B., Liu J., "Studies on the mechanism of Indigo Carmine removal by solvent sublation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 210–218 (2005).
- [26] Kim Y.S., Shin J.H., Choi Y.S., Lee W., Lee Y.I., "Solvent Sublation of Trace Noble Metals by Formation of Metal Complexes with 2-Mercaptobenzothiazole", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(1), 19–24 (2001).
- [27] Kim Y.S., Shin J.H., Choi Y.S., Lee W., Lee Y.I., "Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples", *Microchemical Journal*, 68, 99–107 (2001).
- [28] Kim Y.S., Choi Y.S., Lee W., Lee Y.I., "Determination of Zinc and Lead in Water Samples by Solvent Sublation Using Ion Pairing of Metal-Naphthoate Complexes and Tetra-n-butylammonium Ion", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(8), 821–826 (2001).
- [29] Kim Y.S., In G., Kim M.H., Choi J.M., "Fundamental Study on Solvent Sublation Using Salphen and Its Application for Separative Determination of Trace Ni(II), Co(II) and Cu(II) in Water Samples" *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(11), 1757–1762 (2006).
- [30] Kim Y.S., Choi Y.S., Lee W., "Studies on Solvent Sublation of Trace Heavy Metals by Continuous Flow System as Ternary Complexes of 1,10-Phenanthroline and Thiocyanate Ion", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24(12), 1775–1780 (2003).
- [31] Lu Y.J., Hong W.L., Gao Y., Zhang X.L., Li J.Z., "The Thermodynamics and Kinetics on the Solvent Sublation of Ni", *Chinese Journal of Chemical Physics*, 19(2), 159–163 (2006).
- [32] Ma Y., Chang Z., Hu X., Yu P., Wang S., Lei C., Liu H., "Separation of butyl acetate from model emulsions by solvent sublation", *Separation and Purification Technology*, 72, 77–84 (2010).
- [33] Dong H.R., Liu X.Q., "HPLC Analysis of Magnolol and Honokiol in Magnoliae Cortex after Solvent Sublation", *Acta Chromatographica*, 20, 147–156 (2008).
- [34] Bi P.Y., Dong H.R., Yu H.B., Chang L., "A new technique for separation and purification of l-phenylalanine from fermentation liquid: Flotation complexation extraction", *Separation and Purification Technology*, 63, 487–491 (2008).
- [35] Wu Z., Liang B., Hu B., Zheng H., "Separation of l-lysine by solvent sublation", *Separation and Purification Technology*, 66, 237–241 (2009).