

بررسی عوامل مؤثر بر تولید کربن فعال از هسته زیتون

هادی شریفی درآباد^۱، ماندانا عادل^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی - استخراج فلزات، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

*عهده دار مکاتبات: adelim@iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۰۳)

چکیده: در دهه‌ی اخیر سیستم‌های جذبی به خصوص سیستم‌های شامل کربن فعال از توجه بسیاری در فرایندهای تصفیه و جداسازی در مقیاس صنعتی برخوردار شده است. کربن فعال ماده‌ای متخلخل است که با روش‌های ویژه‌ای برای مصارف خاص تولید می‌شود. خواص ویژه‌ی کربن فعال از جمله، سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، ظرفیت جذب بالا و واکنش پذیری بالای سطح موجب شده است که از آن به صورت گسترده در مراکز صنعتی به عنوان جاذب استفاده شود. در این پژوهش به تولید کربن فعال از هسته‌ی زیتون به روش فعال‌سازی شیمیایی با فسفریک اسید و بدون استفاده از محیط خنثی و همچنین بررسی عوامل مؤثر (غلظت اسید و دمای فعال‌سازی) بر خواص کربن فعال به ویژه مساحت سطح ویژه‌ی آن برای یافتن نقطه‌ی بهینه پرداخته شد و از روش‌های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترون روبشی و جذب گاز نیتروژن برای مشخصه‌یابی محصول بدست آمده بهره برده شد. طبق نتایج بدست آمده، مشخص شد که برای تهیه کربن فعال از هسته‌ی زیتون حضور گازهای آرگون و نیتروژن الزامی نیست و می‌توان کربن فعال را با سطح ویژه مناسب در محیطی غیر خنثی نیز تولید کرد. همچنین مشخص شد که در میان عوامل تاثیر گذار بر روی خواص کربن فعال (از جمله مساحت سطح ویژه، غلظت محلول آغشته‌سازی بیش‌ترین تاثیر را داشته است. شرایط بهینه برای رسیدن به کربن فعالی با بیش‌ترین مقدار سطح ویژه $(1194/94 \text{ m}^2/\text{g})$ عبارت است از: محلول اسیدی آغشته‌سازی با غلظت ۸۵٪ وزنی و دمای عملیات حرارتی 500°C .

واژه‌های کلیدی:

کربن فعال، هسته‌ی زیتون، فعال‌سازی شیمیایی، فسفریک اسید.

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های حاوی ترکیبات کاربردی از طریق روش‌های درجا باشد [۲-۳]. اساساً دو روش برای تولید کربن فعال وجود دارد: (۱) فعال‌سازی فیزیکی و (۲) فعال‌سازی شیمیایی. فعال‌سازی فیزیکی به معنی کربونیزاسیون مواد اولیه و فعال‌سازی ماده کربونیزه شده با استفاده از دی‌اکسید کربن و حرارت در محیط خنثی (دمش گاز آرگون یا نیتروژن) با دمایی بالا (850°C) است [۴]. این در حالی است که بطور عمده فعال‌سازی شیمیایی در دو مرحله انجام می‌شود: مرحله‌ی اول (آغشته‌سازی

کربن فعال ماده‌ای متخلخل است که با روش‌های ویژه‌ای برای مصارف خاص تولید می‌شود. با توجه به ویژگی‌های کربن فعال نظیر، سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، ظرفیت جذب بالا و واکنش پذیری بالای سطح از آن به صورت گسترده در مراکز صنعتی و شهری به عنوان جاذب برای فرایندهای تصفیه/جداسازی مایعات و گازها (کاتالیست) و نیز در زمینه‌های مختلف از جمله انرژی و رفع مسایل محیط زیستی استفاده می‌شود [۱]. همچنین کربن فعال می‌تواند ماده اولیه مناسبی در سنتز

ساعت تحت عمل خشک کردن قرار گرفت. کربن فعال حاصل شده مساحت سطح ویژه $1194 \text{ m}^2/\text{g}$ را به همراه داشت. در پژوهشی دیگر بدیا و همکاران^[۸]، کاتالیست‌های کربنی را از پسماندهای هسته‌های زیتون تولید کردند. در این پژوهش دانه‌های زیتون در دمای محیط با فسفریک اسید ۸۵٪ وزنی تحت عملیات آغشته‌سازی قرار گرفت. مواد بدست آمده پس از آغشته‌سازی در کوره‌ی تیوبی تحت عملیات فعال‌سازی با دمش گاز نیتروژن در دمای 550°C به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. نمونه‌ی فعال شده در داخل کوره به همراه دمش نیتروژن سرد شد و با آب مقطر 60°C شسته شد و ماده‌ی بدست آمده در دمای 100°C خشک شد. کربن فعال حاصل شده مساحت سطح ویژه $830 \text{ m}^2/\text{g}$ را به همراه داشت.

هدف از این پژوهش تولید کربن فعال از هسته‌ی زیتون به روش فعال‌سازی شیمیایی با فسفریک اسید و در محیط احیایی (بدون استفاده از محیط خنثی) و همچنین بررسی عوامل موثر (غلظت اسید و دمای فعال‌سازی) بر خواص کربن فعال به ویژه اندازه سطح ویژه‌ی آن برای یافتن نقطه‌ی بهینه است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- امکان‌سنجی تهیه کربن فعال بدون استفاده از محیط خنثی

هسته‌های زیتون از شهر رودبار کشور ایران جمع‌آوری شدند و با آسیای خانگی (Electra) به خوبی آسیا شدند. از آنجایی که برخلاف پژوهش‌های پیشین، در تحقیق حاضر تهیه کربن فعال بدون استفاده از محیط خنثی مدنظر بود، به‌منظور امکان‌سنجی فرایند زمان‌های طولانی تری نسبت به اطلاعات موجود در مراجع برای مراحل آغشته‌سازی و خشک کردن در نظر گرفته شد. [۷]. هسته‌های زیتون آسیا شده به مدت ۲۴ ساعت با فسفریک اسید ۵۰٪ وزنی تحت عملیات آغشته‌سازی قرار گرفتند. سپس مواد فیلتر شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C خشک شده، و در بوتله‌های آلومینایی ۱۵cc ریخته شدند و با پوشش گرافیت برای محافظ در برابر اکسیداسیون و بدون آن در کوره با نرخ

با محلول‌های شیمیایی، مرحله‌ی دوم) عملیات حرارت‌دهی در محیط خنثی (که بر ایجاد تخلخل تاثیرگذار است) [۵]. در مرحله‌ی اول فعال‌سازی شیمیایی از فسفریک اسید و کلرید روی برای فعال‌سازی مواد سلولزی ماده‌ی اولیه که از قبل کربونیزه نشده‌اند، استفاده می‌شود. با توجه به معایب زیست محیطی کلرید روی، استفاده از فسفریک اسید در مقایسه با کلرید روی ارجحیت دارد، هم‌چنین، کربن فعال بدست آمده از کلرید روی را نمی‌توان در صنایع غذایی و دارویی استفاده کرد. فسفریک اسید بیش‌ترین ماده‌ی مورد استفاده در مرحله‌ی آغشته‌سازی است که در اغلب پژوهش‌ها برای تولید کربن فعال از آن استفاده شده است [۴].

در دهه‌ی اخیر سیستم‌های جذبی به خصوص سیستم‌های شامل کربن فعال از توجه بسیاری در فرایندهای تصفیه و جداسازی در مقیاس صنعتی برخوردار شده است. خواص ویژه‌ی کربن فعال علاوه بر روش تهیه و فعال‌سازی به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده‌ی اولیه نیز بستگی دارد. پژوهش‌های بسیاری در زمینه تولید کربن فعال از پسماندهای کشاورزی چون، هسته‌ی میوه‌ها، نیشکر، پوسته بادام و ... گزارش شده است چراکه پسماندهای کشاورزی جزء منابع تجدیدپذیر محسوب می‌شوند و جمع‌آوری آن‌ها بسیار آسان و کم هزینه است. یکی از بهترین منابع برای تولید کربن فعال در میان پسماندهای کشاورزی هسته‌ی زیتون است زیرا بسیار ارزان، در دسترس و فراوان است (زراعت زیتون در مناطق مدیترانه‌ای و خاورمیانه بسیار متداول است و نقش مهمی را در اقتصاد روستایی، میراث محلی و حفاظت محیط زیست ایفا می‌کند) [۴، ۶]. در تحقیقی بوهلی و همکاران^[۷]، هسته‌های زیتون جمع‌آوری شده از کشور تونس را آسیا کردند و در تماس با فسفریک اسید (۵۰٪ جرمی) برای آغشته‌سازی در دمای 110°C به مدت ۹ ساعت قرار دادند. بعد از خشک‌سازی مواد آغشته شده مورد فعال‌سازی حرارتی در دمای 380°C به مدت ۲/۵ ساعت در یک رآکتور عمودی تیوبی تحت دمش نیتروژن در کوره الکتریکی قرار دادند. کربن فعال حاصل شده (COSAC) با آب مقطر شسته شد و در دمای 60°C به مدت ۲۴

را تعیین می‌کند و برابر با نسبت وزنی فسفر موجود در اسید فسفریک به ماده‌ی اولیه است که در این پژوهش این نسبت برابر با ۲ در نظر گرفته شد. پس از آغشته‌سازی، این مواد فیلتر شده و به مدت ۳ ساعت در دمای 110°C خشک شدند. سپس مواد در بوتله‌های آلومینایی 1500cc ریخته شده و پس از پوشانده شدن با لایه‌ای از گرافیت، در کوره با نرخ $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفته و در دو دمای 500°C و 380°C به مدت $2/5$ ساعت حرارت داده شدند. بعد از اتمام زمان حرارت دهی، بوتله‌ها به سرعت خارج شدند و محصول با آب مقطر 60°C به خوبی شسته شد و به مدت ۱۵ ساعت در دمای 75°C خشک شد. به منظور بدست آمدن نقطه‌ی بهینه شرایط آزمایش در تولید کربن فعال، آزمایش‌هایی طبق جدول ۱ طراحی و اجرا شد.

$15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفته و در دمای 380°C به مدت $2/5$ ساعت حرارت داده شدند. بعد از اتمام زمان حرارت دهی، بوتله‌ها به سرعت خارج شده و محصول با آب مقطر به خوبی شسته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C خشک شد. سپس در آزمایش‌های اصلی جهت بررسی تاثیر عوامل مؤثر (محیط آغشته سازی و دمای فعال‌سازی)، هسته‌های زیتون آسیا شده به مدت ۴ ساعت با فسفریک اسید ۵۰ و ۸۵٪ وزنی در دمای 90°C به خوبی هم زده شدند و در ادامه به مدت ۱۵ ساعت در تماس با فسفریک اسید در دمای محیط و به طور ساکن قرار گرفتند. طبق مطالعات صورت گرفته مشخص شد که از عوامل تاثیر گذار بر خواص کربن فعال درجه آغشته سازی (Xp) است [۵] که درصد پالپ مرحله‌ی اول فعال‌سازی شیمیایی

جدول (۱): شرایط آزمایش‌های انجام شده

شماره آزمایش	غلظت فسفریک اسید (% wt)	دمای آغشته‌سازی ($^{\circ}\text{C}$)	زمان آغشته‌سازی (h)	دمای فعال‌سازی ($^{\circ}\text{C}$)	زمان فعال‌سازی (h)
۱	۵۰	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۳۸۰	۲/۵
۲	۸۵	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۳۸۰	۲/۵
۳	۸۵	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۵۰۰	۲/۵
۴	۵۰	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۵۰۰	۲/۵

ی خروج مواد فرار است با استفاده از رابطه‌ی (۱) صورت گرفت:

آنالیزهای مختلفی برای ارزیابی کربن فعال تهیه شده انجام شد. در اولین قدم ارزیابی تعیین درصد کاهش وزن که نشان دهنده

$$100 \times \text{وزن هسته‌ی زیتون آغشته‌سازی شده} / \text{وزن کربن فعال} = \text{درصد کاهش وزن کربن فعال (Yp)} \quad (1)$$

برای محاسبه سطح ویژه‌ی کربن فعال از روش جذب گاز نیتروژن^۲ در دمای $196/922^{\circ}\text{C}$ با دستگاه جاذب گاز اتوماتیک 2020 ASAP V3.04E با مدل micromeritics استفاده شد. قبل از انجام آنالیز، نمونه‌ها در خلا (10^{-4} bar) به مدت ۴ ساعت در دمای 150°C تحت فرایند تخلیه گاز^۴ قرار گرفتند. مساحت سطح ویژه‌ی کربن فعال تهیه شده با استفاده از ثوابت جاذب گاز نیتروژن و معادلات براونر-ایمت-تله^۵ و لانگمویر^۶ محاسبه شد.

هم‌چنین، فازهای موجود در محصول با آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم توسط دستگاه دیفرکتومتر (JEOL-JDX-8030, Japan) مشخص گردید. مورفولوژی و ساختار منافذ نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA TESCAN, Czech Republic) بررسی گردید.

۳- نتایج و بحث

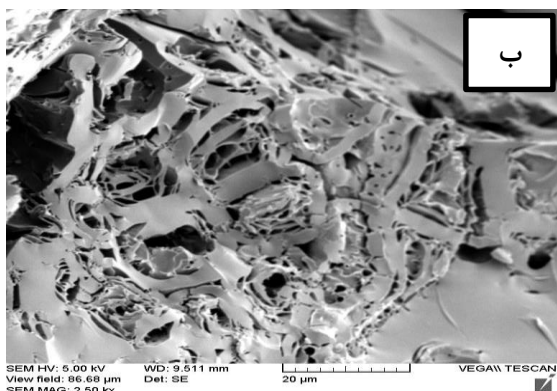
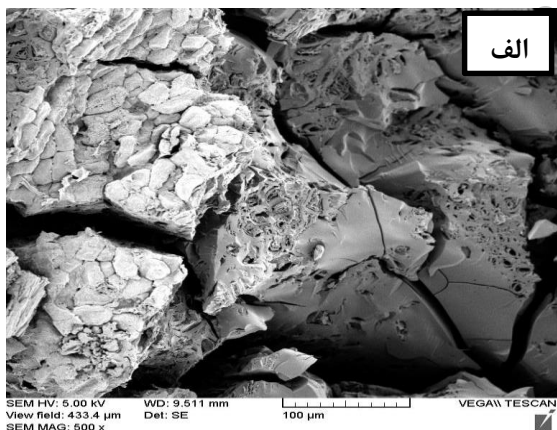
۳-۱- امکان سنجی تهیه کربن فعال بدون محیط خنثی

هسته‌های زیتون آسیا شده پس از آغشته‌سازی با و بدون گرافیت تحت عملیات حرارت‌دهی به مدت ۲/۵ ساعت قرار گرفت و نتایج زیر (جدول ۲) حاصل شد.

جدول (۲): نتایج حاصل از آزمایش های امکان سنجی تهیه کربن فعال بدون محیط خنثی

گرافیت	غلظت فسفریک اسید (% wt)	دمای آغشته- سازی (°C)	زمان آغشته- سازی (h)	دمای فعال- سازی (°C)	درصد کاهش وزن (%)	A _{BET} (m ² /g)	A _{Langmuir} (m ² /g)
در حضور گرافیت	۵۰	۲۵	۲۴	۳۸۰	۵۵/۸۱	۱۴۲/۶۹	۲۱۴/۰۷
بدون گرافیت	۵۰	۲۵	۲۴	۳۸۰	۵۷/۸۴	۸۷/۶۰	۱۴۰/۶۲

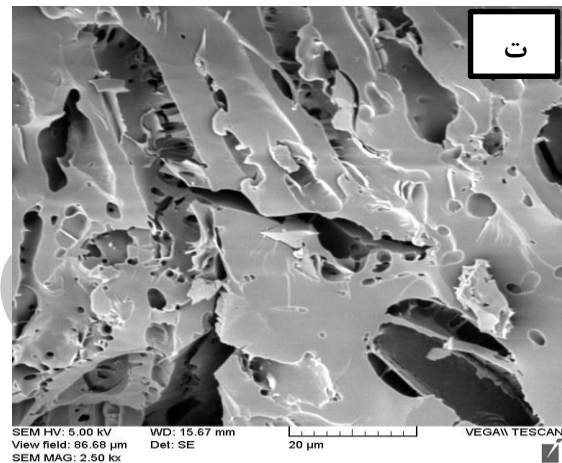
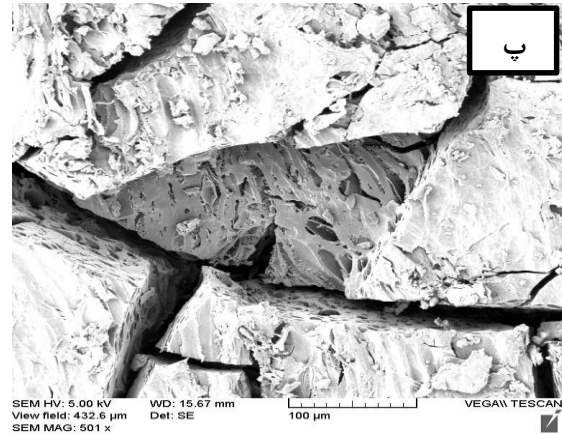
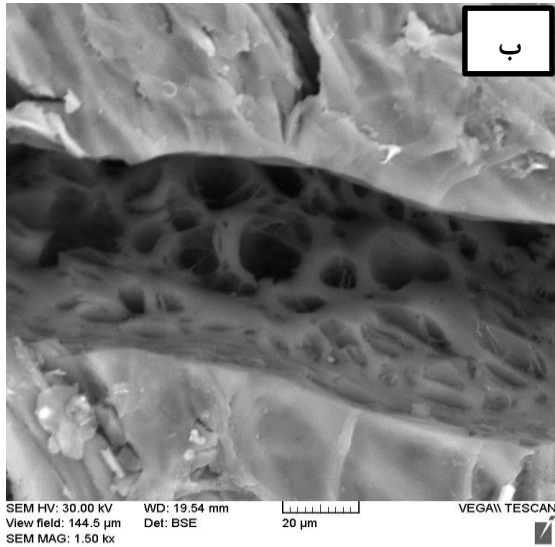
سوختن ماده آغشته‌سازی شده، جلوگیری کرده است (این سوختگی در شکل ۱-ب و شکل ۲-الف به وضوح قابل مشاهده است)، و در نتیجه در استفاده‌های صنعتی به ویژه جذب مناسب- تر خواهند بود.



نتایج نشان می‌دهد که تهیه کربن فعال بدون نیاز به محیط خنثی (حضور آرگون یا نیتروژن) به روش فعال‌سازی شیمیایی امکان پذیر است چراکه با اضافه شدن یک مرحله (آغشته‌سازی با محلول شیمیایی) دمای مورد نیاز برای فعال‌سازی حرارتی به شدت کاهش یافته و احتمال سوختن ماده‌ی اولیه به همان نسبت کاهش می‌یابد و همین‌طور حضور گرافیت نیز طبق انتظار از ورود اکسیژن تا حد زیادی جلوگیری می‌کند به طوری‌که طبق نتایج بدست آمده مساحت سطح ویژه در حضور گرافیت بیشتر از عدم حضور گرافیت است. در نتیجه در ادامه از گرافیت نیز به‌هنوان پوشش احیایی در آزمایش‌های یافتن شرایط بهینه استفاده شد.

۳-۱-۱- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با الکترون ثانویه دو نمونه با و بدون گرافیت در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان می‌دهد که کربن فعال شده، و نیز حضور گرافیت تاثیر بسزایی در تشکیل منافذ داشته است. همین‌طور تصاویر با الکترون برگشتی نیز با ولتاژ بالا (شکل ۲) نشان می‌دهد که منافذ ایجاد شده در نمونه با حضور گرافیت به نظر از عمق بیشتری برخوردار هستند چراکه حضور گرافیت از



شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با الکترون برگشتی: (الف): نمونه بدون گرافیت با بزرگنمایی ۱۵۰۰ برابر و (ب): نمونه با گرافیت با بزرگنمایی ۱۵۰۰ برابر

شکل (۱): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با الکترون ثانویه: (الف): نمونه بدون گرافیت با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، (ب): نمونه بدون گرافیت با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر، (پ): نمونه با گرافیت با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر و (ت): نمونه با گرافیت با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر

۳-۲- بررسی عوامل مؤثر بر کربن فعال

هسته‌های زیتون آسیا شده ابتدا با فسفریک اسید ۵۰٪ و ۸۵٪ وزنی و با $Xp=2$ آغشته‌سازی شدند و هردو در دمای $380^{\circ}C$ و با حضور گرافیت تحت عملیات حرارت دهی به مدت ۲/۵ ساعت قرار گرفتند. سپس برای بررسی تاثیر دمای فعال‌سازی نیز هسته‌های زیتون آغشته‌سازی شده این بار در دمای $500^{\circ}C$ تحت عملیات حرارت دهی قرار گرفتند که نتایج حاصله در جدول ۳ ارائه شده‌اند.



جدول (۳): نتایج حاصل از بررسی عوامل موثر بر تهیه کربن فعال

شماره آزمایش	غلظت فسفریک اسید (% wt)	دمای آغشته- سازی (°C)	زمان آغشته- سازی (h)	دمای فعال- سازی (°C)	درصد کاهش وزن (%)	A_{BET} (m^2/g)	$A_{Langmuir}$ (m^2/g)
۱	۵۰	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۳۸۰	۸۹/۵۳	۶۳۴/۸۶	۱۰۷۱/۴۳
۲	۸۵	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۳۸۰	۴۹/۴۷	۹۳۱/۱۶	۱۵۶۱/۴۷
۳	۸۵	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۵۰۰	۵۷/۳۶	۱۱۹۴/۹۴	۱۸۹۱/۶۱
۴	۵۰	۹۰-۲۵	۴-۱۵	۵۰۰	۸۲/۸۵	۴۶۳/۷۵	۷۶۸/۱۲

در آزمایش شماره ۱ تنها دمای محلول آغشته‌سازی نسبت به آزمایش‌های امکان‌سنجی تغییر داده شده است که موجب افزایش ۵ برابری مساحت سطح ویژه شده است و نشان می‌دهد که دمای محلول آغشته‌سازی تاثیر زیادی در خواص کربن فعال تهیه شده دارد و به همین دلیل آزمایش‌های بعدی در محلولی با دمای بالا انجام شد. همین‌طور با توجه به شاخصه‌ی قطبیت بالای فسفریک اسید و در نتیجه کنترل برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی محلول اسیدی با ماده اولیه در طی فرایند آغشته‌سازی، انتظار می‌رفت که غلظت محلول عامل اصلی فعال‌سازی باشد که نتایج همین موضوع را اثبات می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت محلول موجب افزایش مساحت سطح ویژه کربن فعال حاصل از $634/86 m^2/g$ به $931/16 m^2/g$ می‌شود (آزمایش - های شماره ۲). به همین ترتیب برای رسیدن به نقطه‌ی بهینه، تاثیر دمای فعال‌سازی حرارتی نیز مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه نمونه آغشته‌سازی شده با غلظت ۸۵٪ وزنی در دمای $500^\circ C$ نیز تحت فرایند حرارت دهی قرار گرفت (آزمایش شماره ۳) که مساحت سطح ویژه را به شدت افزایش داد ($1194/94 m^2/g$) که در مقایسه با پژوهش‌های صورت گرفته در تولید کربن فعال در حضور گاز خنثی بسیار بالاتر است [۷-۸]، و برای اثبات این نتیجه که دمای فعال‌سازی حرارتی نیز با مساحت سطح ویژه رابطه‌ی مستقیم دارد، نمونه‌ی آغشته‌سازی شده با اسید ۵۰٪ وزنی نیز در دمای $500^\circ C$ نیز تحت فرایند حرارت دهی قرار گرفت (آزمایش شماره ۴) که این بار بر خلاف انتظار مساحت سطح ویژه به شدت کاهش یافت (از آنجایی که عملیات

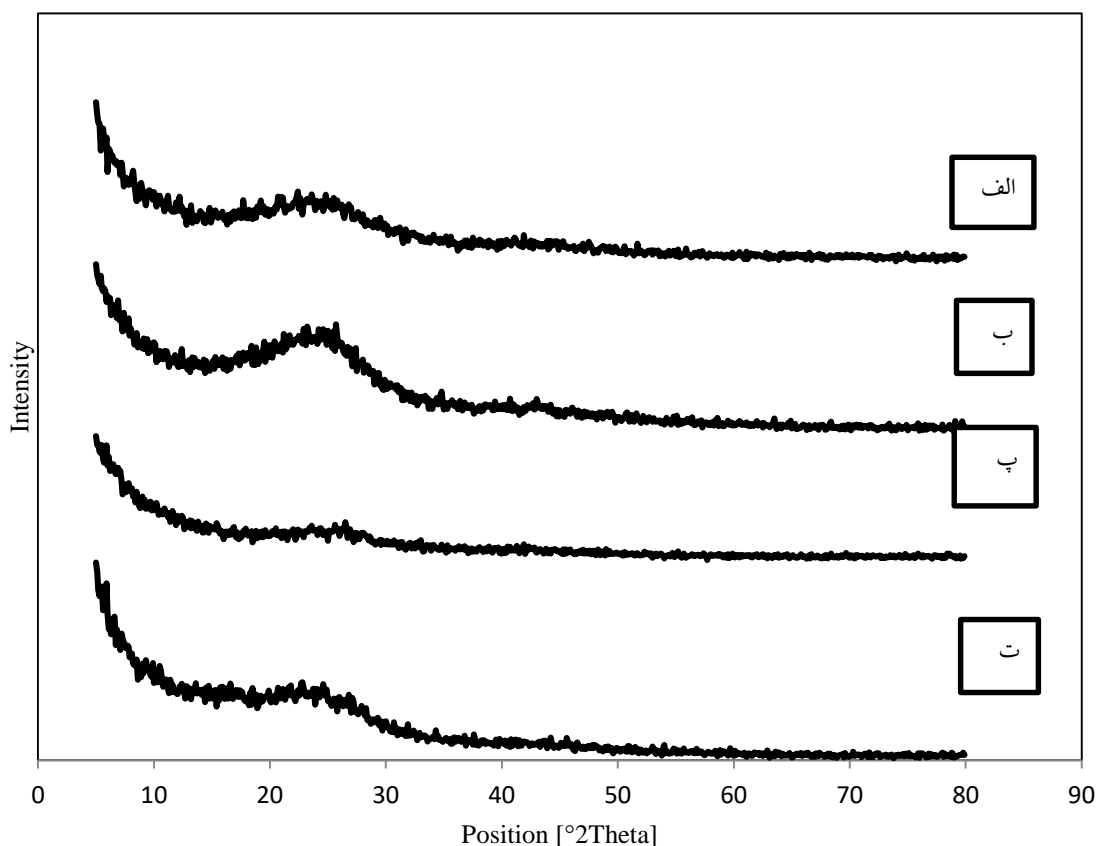
حرارت‌دهی بدون حضور گاز آرگون و نیتروژن صورت می‌گیرد دمای بالاتر از $500^\circ C$ مورد بررسی قرار نمی‌گیرد چراکه نه تنها موجب افزایش احتمال سوختن ماده‌ی آغشته‌سازی شده می‌شود بلکه موجب می‌شود که گرافیت موجود در بوته نیز بسوزد و در نتیجه حضور گرافیت تاثیر عکس خواهد داشت) که این امر را می‌توان به ساختار منافذ ارتباط داد؛ به طوریکه که در کربن‌های فعال‌شده به روش فعال‌سازی شیمیایی با اسید فسفریک ۵۰ درصد وزنی، در دمای حرارت دهی بالای $400^\circ C$ ، مزوتخلخل‌های کربن فعال شده کاهش یافته و میکروتخلخل‌ها افزایش می‌یابند که موجب کاهش بسیاری از منافذ ساخته شده در دمای $400^\circ C$ می‌شود. در کربن فعال‌شده با اسید فسفریک ۸۵ درصد وزنی این دمای تبدیل ساختار منافذ افزایش یافته است و در نتیجه در دمای بالاتری با کاهش مساحت سطح ویژه مواجه می‌شود [۶]. نکته‌ی دیگر رابطه‌ی عکس میان درصد کاهش وزن و مساحت سطح ویژه است که طبق انتظار، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد کاهش وزن، مساحت سطح ویژه کاهش می‌یابد یا به عبارتی دیگر افزایش غلظت محلول اسیدی با کاهش درصد کاهش وزن همراه است که این کاهش مساحت سطح ویژه در دمای بالاتر با شیب بیش‌تری اتفاق افتاده است. در واقع هسته‌ی زیتون ماده‌ای لیگنوسولوزی^۷ به همراه همی‌سولوز^۸، سلولز و لیگنین^۹ به عنوان اجزای اصلی است. در فرایند فعال‌سازی یا کربونیزاسیون، این ساختارهای پلیمری، اغلب عنصرهای غیرکربنی به ویژه هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن را به صورت گاز تجزیه و رها می‌کنند و موجب تشکیل

می‌شود و در نتیجه درصد کاهش وزن کاهش می‌یابد [۱۰] که نتایج بدست آمده (جدول ۳) این مسئله را نشان می‌دهد.

۳-۲-۱- نتایج پراش اشعه ایکس

الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۳) نشان می‌دهد که طبق انتظار، ساختار کربن فعال بدست آمده ساختاری آمورف است و تنها یک پیک پهن در محدوده زاویه‌ای ۲۱ الی ۲۵ درجه از خود نشان می‌دهد.

ساختاری سخت و آروماتیکی^{۱۰} از کربن می‌شود. به بیان دیگر واکنش میان لیگنوسولوز و فسفریک اسید به سرعت انجام می‌شود و اسید به اجزای اصلی هسته‌ی زیتون حمله می‌کند [۹]. این واکنش‌ها با تحولات شیمیایی بیش‌تری همراه می‌شود که موجب آب‌زدایی^{۱۱}، تخریب و چگالش^{۱۲} می‌شود. زمانی که غلظت اسید افزایش می‌یابد، واکنش‌های کندانه‌ی آروماتیکی در میان مولکول‌های مجاور نیز اتفاق می‌افتد که منجر به تکمیل محصولات گازی از ساختار هیدروآروماتیک کربن فعال شده

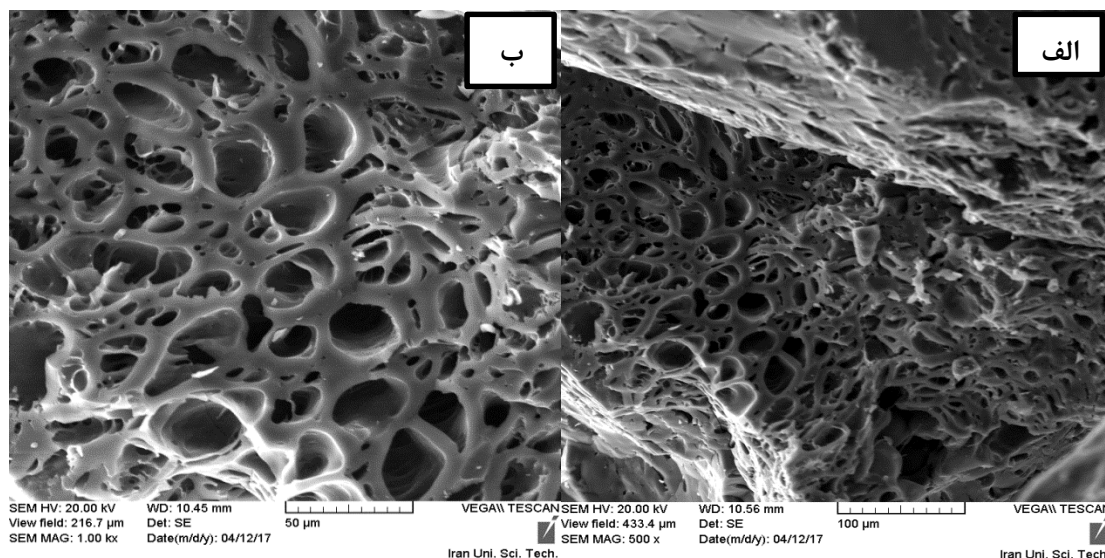


شکل (۳): الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های: (الف): آزمایش ۴، (ب): آزمایش ۱، (پ): آزمایش ۳ و (ت): آزمایش ۲

دمای ۵۰۰°C (آزمایش ۳) دارای تخلخل بیش‌تر و سطح ویژه‌ی بیش‌تر است.

۳-۲-۲- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با الکترون ثانویه نمونه آزمایش ۳ (بهترین نمونه از لحاظ مساحت سطح ویژه) در شکل ۵ آورده شده است. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که کربن فعال تهیه شده با فسفریک اسید ۸۵٪ وزنی در



شکل (۴): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با الکترون ثانویه، الف) نمونه آغشته سازی شده با فسفریک اسید ۸۵٪ وزنی و فعال سازی شده در دمای 500°C به همراه گرافیت با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر، ب) نمونه آغشته سازی شده با فسفریک اسید ۸۵٪ وزنی و فعال سازی شده در دمای 500°C به همراه گرافیت با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به تهیه کربن فعال از هسته های زیتون به روش فعال سازی شیمیایی بدون محیط خنثی پرداخته شد و عوامل موثر بر آن از جمله دمای محلول آغشته سازی، غلظت محلول آغشته سازی و دمای فعال سازی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. تلاش شد تا ضمن در نظر گرفتن شرایط بهینه پیشنهاد شده در پژوهش های پیشین انجام شده در این زمینه (در محیط خنثی)، شرایط برای بهبود مساحت سطح ویژه کربن فعال در محیط غیر خنثی تعیین شود. نتایج زیر از تحقیق حاضر حاصل شد:

۱- افزایش دمای محلول آغشته سازی موجب افزایش مساحت سطح ویژه محصول می شود.

۲- در میان پارامترهای تاثیر گذار بر روی مساحت سطح ویژه محصول، غلظت محلول اسیدی بیشترین تاثیر را دارد به طوری که با افزایش غلظت محلول اسیدی، مساحت سطح ویژه محصول نیز به شدت افزایش می یابد.

۳- شرایط بهینه برای تولید کربن فعال در این تحقیق بدون استفاده از محیط خنثی، محلول آغشته سازی فسفریک اسید در

دمای 90°C با غلظت ۸۵٪ وزنی و عملیات حرارت دهی در دمای 500°C است که منجر به ایجاد مساحت سطح ویژه $1194/94 \text{ m}^2/\text{g}$ شده است.

۴- دمای فعال سازی حرارتی در فعال سازی شیمیایی بسیار کم تر از فعال سازی فیزیکی است و همچنین مساحت سطح ویژه بدست آمده در نقطه ی بهینه در این تحقیق (غلظت اسید فسفریک ۸۵٪ وزنی در دمای 90°C و حرارت دهی در دمای 500°C به مدت ۲/۵ ساعت بدون دمش آرگون یا نیتروژن)، برابر یا بیش تر از بسیاری از پژوهش هایی است که از گاز خنثی استفاده کرده اند که به نظر می رسد روش فعال سازی شیمیایی مدنظر در این پژوهش که بدون گاز خنثی انجام می شود، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و به تجهیزات کمتری نیاز دارد.

۵- مراجع

- [1] N. Soudani, S. Souissi najar & A. Ouederni, "Influence of Nitric Acid Concentration on Characteristics of Olive Stone Based Activated Carbon", Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, pp. 1425-1430, 2013.

Stalks by Chemical Activation”, *Energy and Fuel*, Vol. 20, pp. 2636–2641, 2006.

۶- پی نوشت

- [1] Bohli et al.
- [2] Bedia et al.
- [3] N₂ Adsorption
- [4] Out Gassing
- [5] Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- [6] Langmuir
- [7] Lignocellulose
- [8] Hemicellulose
- [9] Lignin
- [10] Aromatic
- [11] Dehydration
- [12] Condensation

[۲] م. بدرلو، س. ع. طیبی فرد و م. ذاکری، "سنتز نانوکامپوزیت (MoSi₂-20%TiC) به روش سنتز احتراقی فعال شده شیمیایی (COSHS)", فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، سال ۱۰، زمستان، ۱۳۹۵.

[۳] س. م. حسینی و ق. دینی، "استفاده از خاکستر سبوس برنج برای تولید نانوذرات Al₂O₃/SiC به روش سنتز خودانتشار دمای بالا و آسیاکاری"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، سال ۱۲، تابستان، ۱۳۹۷.

[4] S. M. Yakout & G. Sharaf El Deen, "Characterization of Activated Carbon Prepared by Phosphoric Acid Activation of Olive Stones", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 9, No. 2, pp. S1155-S1162, 2012.

[5] Y. Nakagawa, M. Molina Sabio & F. Rodriguez Reinoso, "Modification of the Porous Structure along the Preparation of Activated Carbon Monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 103, pp. 29-34, 2007.

[6] R. Yavuz, H. Akyildiz, N. Karatepe & E. Çetinkaya, "Influence of Preparation Conditions on Porous Structures of Olive Stone Activated by H₃PO₄", *Fuel Processing Technology*, Vol. 91, pp. 80-87, 2010.

[7] T. Bohli, A. Ouederni, N. Fiol & I. Villaescusa, "Evaluation of an Activated Carbon from Olive Stones Used as an Adsorbent for Heavy Metal Removal from Aqueous Phases", *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 18, pp. 88-89, 2015.

[8] J. Bedia, J. M. Rosas, D. Vera, J. Rodriguez Mirasol & T. Cordero, "Isopropanol Decomposition on Carbon Based Acid and Basic Catalysts", *Catalysis Today*, Vol 158, pp. 89-96, 2010.

[9] M. Jagtoyen & F. Derbyshire, "Activated Carbons from Yellow, Poplar, and White Oak by H₃PO₄ Activation", *Carbon*, Vol. 36, pp. 1085– 1097, 1998.

[10] S. Timur, I. C. Kantarli, E. Ikizoglu & J. Yanik, "Preparation of Activated Carbons from Oreganum

An investigation on the production of activated carbon from olive stone

Hadi Sharifi Darabad¹, Mandana Adeli^{2*}

1- M.Sc. Student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

2- Assistant Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

*Corresponding author: adelim@iust.ac.ir

Abstract

Activated carbon is a porous material which has found extensive applications in separation and purification processes. Special properties of this material such as high specific surface area, highly porous structure, high absorption capacity, and high surface reactivity have resulted in its utilization in numerous industries. The purpose of this research is the production of activated carbon from waste olive stones using the chemical activation method. Phosphoric acid was used to chemically activate the olive stones, and a reductive atmosphere was applied in the heating stage instead of inert gas atmosphere. The effect of such parameters as acid concentration and activation temperature on the product properties was investigated. The products were characterized using XRD, SEM, and BET analysis. It was found out that the production of high-quality activated carbon is possible without the need for an inert heating atmosphere. It was also concluded that the concentration of the soaking solution highly affects the properties of activated carbon, especially its specific surface. The optimum conditions for obtaining the highest specific surface in the activated carbon (1194.94 m²/g) were determined to be 85 wt.% concentration of acid soaking solution, and heating temperature of 500°C.

Keywords: Activated Carbon, Olive Stone, Chemical Activation, Phosphoric Acid.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Hadi Sharifi Darabad, Mandana Adeli, An investigation on the production of activated carbon from olive stone, in Persian, *New Process in Material Engineering*, 2018, 12(3), 71-80.