Archive of SID

ساخت کربن فعال با استفاده از فعال‌سازی شیمیایی پوست گردو*

مجید عابدین‌زادگان عبدی[۱] محمد مهدیارفر[۲] علیمراد رشیدی[۳] علی احمدپور[۴]

چکیده در این مقاله نتایج بررسیهای آزمایشگاهی انجام گرفته در زمینه ساخت کربن فعال ارائه شده است. روش مورد استفاده فعال‌سازی شیمیایی پوست گردو توسط عامل فعال‌ساز کلریدروی بوده است. در این بررسیها مشخص گردید که افزایش نسبت وزنی عامل فعال‌ساز به ماده خام تا ۱۰۰٪ وزنی، منجر به افزایش شدید سطح آزاد، حجم حفره‌ها و نیز عدد یدی محصول نهایی می‌گردد و افزایش بیشتر نسبت عامل فعال‌ساز تا میزان دو برابر، منجر به افزایش تدریجی سطح آزاد و حجم حفره‌ها می‌شود ولی بر روی عدد یدی محصول اثری ندارد. اندازه ذرات ماده خام در محدوده مورد بررسی، اثر چشمگیری را برروی خواص سطحی و جذبی محصول نشان نداده است.

واژه‌های کلیدی کربن فعال، فعال‌سازی شیمیایی، جذب سطحی، جاذبها

Preparation of Active Carbon by Chemical Activation from Walnut Shell

M. Abedinzadegan Abdi M. Mahdyarfar A. M. Rashidi A. Ahmadpour

Abstract *The scope of this work is the production of activated carbon in the laboratory scale. The activated carbon is prepared from walnut shell, which is chemically activated by zinc chloride. It is observed that as the ratio of activting agent to raw material increases to 100%, a sharp enhancement of surface area, pore volume and iodine number of final product (activated carbon) results. However, by increasing the ratio to 200%, only the surface area and pore volume is gradually enhanced and iodine number changes inconsistently. It is also concluded that the size of raw material granules, tested in this study, shows no considerable effect on the surface area and adsorption properties of the product.*

Key Words Activated Carbon, Chemical Activation, Adsorption, Adsorbents.

---

* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۰/۱۰/۱ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۱/۱/۳۰ به دفتر نشریه رسیده است.

۱ - رئیس پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۲ و ۳- پژوهنده ارشد، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۴ - استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی "مشهد"

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

کربن فعال به‌عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا و قیمت پائین، در فرآیندهای جذب از فاز مایع و یا فاز گاز کاربردهای بسیار فراوانی یافته است. از جمله کاربردهای این ماده در جذب از فاز مایع می‌توان به رنگبری از محلول شکر، تصفیه آب آشامیدنی، تصفیه پساب، و در جذب از فاز گاز به استفاده در ماسکهای گاز و سیستمهای بازیافت حلال اشاره نمود. مواد اولیه مختلفی به‌عنوان ماده خام برای تولید این محصول بکار گرفته می‌شوند که از میان آنها مواد خام سلولزی نظیر چوب، پوست نارگیل، هسته میوه‌ها و سایر ضایعات کشاورزی، مواد خام کربنی نظیر زغال‌سنگ، کک نفتی، قیر قطران زغال‌سنگ و مواد خام پلیمری شامل ضایعات انواع لاستیکها و پلاستیکها را می‌توان نام برد[1]. استفاده از مواد خام سلولزی برای جذب از فاز مایع خصوصاً در مواقعی که هدف از کاربرد محصول نهایی، استفاده در فرآیندهای صنایع غذایی باشد،به‌علت وجود ناخالصی کمتر در آن مناسب‌تر می‌باشد.

تولید کربن فعال با استفاده از دو روش فعال‌سازی فیزیکی و فعال‌سازی شیمیایی امکان‌پذیر است. هدف از فعال‌سازی، ایجاد یک ساختار متخلخل کربنی با سطح آزاد زیاد در ماده خام است. در روش فعال‌سازی فیزیکی، ماده خام نخست در محیطی بدون حضور هوا کربونیزه می‌شود تا پایه کربنی اولیه تشکیل شود. در این شرایط، ترکیبات سلولزی و نیز پلیمری موجود در ماده خام به زغال تبدیل شده و مواد خامی نظیر زغال‌سنگ، کلیه ترکیبات فرار خود را از دست می‌دهند. سپس پایه کربنی به‌دست‌آمده در معرض یک عامل فعال‌ساز گازی در دمای بالا قرار می‌گیرد. عامل فعال‌ساز عموماً بخار آب، دی‌اکسیدکربن، اکسیژن یا مخلوط آنها می‌باشد که قادر است در دمای بالا با بخشی از کربن موجود در ماده واکنش دهد و آنرا به صورت عوامل گازی مونواکسید کربن یا دی‌اکسید کربن خارج سازد. بدین ترتیب پس از حذف بخشی از کربن ساختمانی توسط عامل فعال‌ساز، محصول باقیمانده ساختاری متخلخل خواهد داشت. چگونگی تخلخل این محصول به عوامل متعددی نظیر نوع ماده خام، شرایط کربونیزاسیون، نوع عامل فعال ساز، دما و زمان فعال‌سازی بستگی دارد[2].

در روش فعال‌سازی شیمیایی که یک روش تک مرحله‌ای برای تولید کربن فعال به شمار می‌آید، ماده خام با محلولی غلیظ از یک عامل فعال‌ساز مخلوط شده و مخلوط حاصل پس از خشک‌شدن، در شرایط اتمسفر بی‌اثر در یک کوره حرارت می‌بینند. از جمله مهمترین موادی که به‌عنوان عامل فعال‌ساز مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به ترکیبات فلزات قلیائی یا قلیائی خاکی نظیر هیدروکسید پتاسیم، کربنات پتاسیم، کربنات سدیم، کلرید منیزیم و برخی اسیدها نظیر اسید فسفریک، اسید سولفوریک، کلرید آلومینیوم و کلرید روی اشاره کرد. در اینجا نقش عامل فعال‌ساز، حذف آب از ساختار ماده اولیه و پائین آوردن دمای لازم برای کربونیزاسیون و ممانعت از تشکیل قطران در حین انجام فرآیند است که به ایجاد یک ساختار متخلخل در محصول کمک می‌کند[3]. در این روش مشخصات ماده خام نظیر نوع و ابعاد دانه‌های آن، نوع عامل فعال‌ساز، نسبت اختلاط ماده خام با عامل فعال‌ساز (درصد تلقیح)، شرایط خشک کردن و گرمایش در کوره بر مشخصات و خواص محصول نهایی تأثیر قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت[4].

بدیهی است انتخاب روش فعال‌سازی چگونگی تخلخل محصول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌عنوان مثال، مشخص شده است که روش فعال‌سازی فیزیکی اغلب حفره‌هایی به شکل مخروط ایجاد می‌کند به

www.SID.ir

Archive of SID

صورتی که قاعده مخروط در بالا قرار دارد در حالیکه روش فعال‌سازی شیمیایی منجر به تشکیل حفره‌هایی به شکل بطری می‌گردد[1].

در این مقاله شرایط محصول به‌دست آمده از فعال‌سازی شیمیایی پوست گردو به‌عنوان ماده خام توسط عامل فعال‌ساز کلرید روی ارائه شده و اثر دو متغیر درصد تلقیح و نیز ابعاد دانه‌های ماده خام روی تخلخل و خواص جذبی محصول مورد مطالعه قرار گرفته است. این متغیرها به‌عنوان عواملی با اثرگذاری زیاد در ساخت کربن فعال شناخته شده‌اند. انتخاب کلرید روی به عنوان عامل فعال‌ساز به این دلیل بوده است که این ماده با داشتن خواصی نظیر کاهش دمای لازم برای فعال‌سازی و افزایش سرعت آن، رایج‌ترین ماده مصرفی برای این منظور به شمار می‌آید.[5].

مواد و روش بررسی

ماده خام مورد استفاده در این بررسی، پوست گردوی ایران با مشخصات مندرج در جدول (۱)بوده است. این ماده نخست خرد شده و اندازه دانه‌ها در دو محدوده ۱۱۰۰-۷۰۰μm و ۳۵۰-۲۱۰μm مورد استفاده قرار گرفته است. عامل فعال‌ساز مورد استفاده، کلرید روی ساخت کمپانی ALDRICH با خلوص ۹۸٪ بوده است.

برای ساختن کربن فعال، ابتدا به جرم معینی از ماده خام مورد آزمون، محلول غلیظ و جوشانی از کلرید روی افزوده گردید. جرم کلرید روی موجود در این نمونه به‌گونه‌ای انتخاب شد که با ماده خام‌نسبت جرمی معینی داشته باشد. مخلوط فوق ضمن بهم خوردن به ملایمت حرارت می‌دید تا به‌صورت ظاهری خشک شود. سپس این مخلوط در آون در دمای ۱۴۰±۱۰°C برای مدت ۶ ساعت به‌طورکامل خشک شده و سپس به منظور انجام فعال‌سازی، در یک راکتور از جنس کوارتز با حجم ۲۰۰ml مطابق با شکل (۱) قرار داده می‌شد. این راکتور در یک کوره استوانه‌ای تا دمای نهایی ۵۰۰-۴۰۰°C گرم شده و برای مدت یک ساعت در این دما نگهداری می‌گردید. نمونه نهایتاً تا رسیدن به دمای محیط به ملایمت سرد می‌شد. در تمام عملیات فوق، گاز نیتروژن خالص با دبی حجمی ۲۰۰ml/min در راکتور جهت برقراری اتمسفر بی‌اثر جریان داشت. کربن فعال حاصل، نهایتاً در آون در دمای ۱۰۵±۵°C به‌طور کامل خشک می‌گردید.

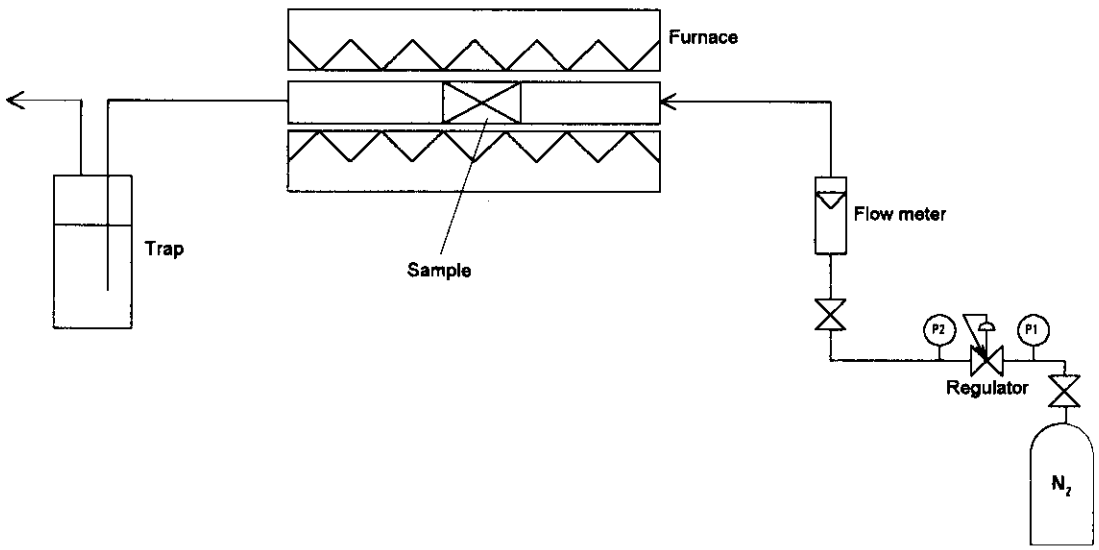
نمونه‌های کربن فعال به‌دست آمده تحت آزمایشهای جذب نیتروژن در دمای ۷۷K به منظور تعیین سطح آزاد به روش BET قرارگرفته‌اند. این عمل توسط دستگاه (ASAP2000) ساخت کمپانی (Micromeritics) انجام شده است. آزمایشهای اندازه‌گیری عدد یدی بر اساس استاندارد (ASTM-D4607) به انجام رسیده‌اند. همچنین از نمونه ماده خام و نیز برخی از محصولات به‌دست آمده، تصاویری توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM-360) ساخت کمپانی (Cambridge) تهیه گردیده است تا ساختمان محصولات به‌دست آمده مورد بررسی دقیقتر قرارگیرد.

جدول ۱ آنالیز تقریبی اجزای نمونه پوست گردوی به‌کار رفته به‌عنوان ماده خام [۷]

سلولز(٪)	همی‌سلولز(٪)	لیگنین(٪)	موادقابل‌استخراج(٪)	خاکستر(٪)	رطوبت(٪)
۳۶/۹	۱۷/۹	۲۴/۸	۸/۸	۲/۶	۹

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده برای ساخت کربن فعال

نتایج و بحث

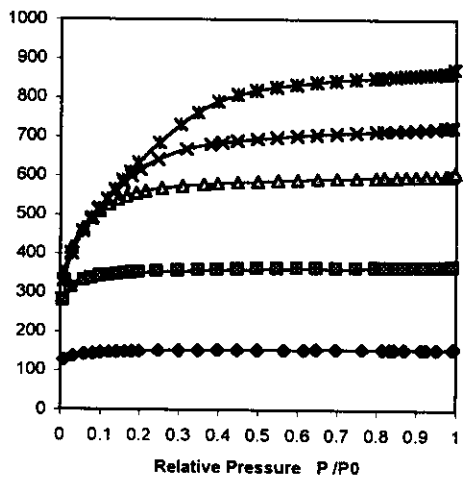
به منظور بررسی اثر درصد تلقیح عامل فعال‌ساز برروی خواص محصول نهایی، در دو محدوده ذکر شده اندازه ذرات، نمونه‌هایی با ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ درصد وزنی کلرید روی ساخته شد. شکل (۲) منحنی‌های همدمای جذب نیتروژن در دمای ۷۷K را برای محصولات بدست آمده از ذرات ۳۵۰-۲۱۰ میکرون و شکل (۳) این منحنی‌ها را برای دانه‌های با اندازه ۱۱۰۰-۷۰۰ میکرون نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش درصد تلقیح، میزان جذب نیتروژن تا حد قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته که نمایانگر افزایش میزان تخلخل در نمونه‌ها می‌باشد. همچنین در درصدهای پائین تلقیح، شکل منحنی‌ها با منحنی‌های همدمای نوع I مطابقت دارد که نمایانگر وجود تجمع بالای ریز حفره‌ها (Micropores) در محصول است. در حالی که در درصدهای بالای تلقیح، شکل منحنی همدما با نوع II منحنی‌های همدما هماهنگی بیشتری می‌یابد که نشان دهنده افزایش حضور حفره‌های متوسط (Mesopores) در نمونه می‌باشد. این روند در سایر بررسی‌هایی که پیرامون فعال‌سازی برخی دیگر از مواد خام سلولزی با کلرید روی بوده است نیز توسط پژوهشگران گزارش شده است[5]. تنظیم ابعاد حفره‌ها و چگونگی توزیع آنها در فرآیند تولید کربن فعال نقش عمده‌ای دارد زیرا این امر موارد مصرف محصول نهایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. کربن فعال با حفره‌های ریز که ابعاد کوچکتر از ۲nm دارد برای جذب از فاز گاز مناسب است در حالیکه نمونه‌ای با تجمع زیاد از حفره‌های متوسط که محدوده ابعاد آن بین ۲ تا ۵۰nm باشد،برای جذب از فاز مایع مناسبتر است.

شکل‌های (۴و۵) به ترتیب منحنی‌های تغییرات سطح آزاد و حجم حفره‌های نمونه‌های ساخته شده را برحسب درصد تلقیح با کلرید روی نشان می‌دهند. ملاحظه می‌گردد که با افزایش درصد تلقیح، میزان سطح آزاد و حجم حفره‌ها، نخست تا ۱۰۰٪ تلقیح افزایش شدیدی یافته و سپس افزایش ملایمتری پیدا می‌کند به‌گونه‌ای که در مورد نمونه با ابعاد ذرات ریزتر، میزان سطح آزاد در ۲۰۰٪ تلقیح به $۲۳۵۱m^2/g$ و حجم

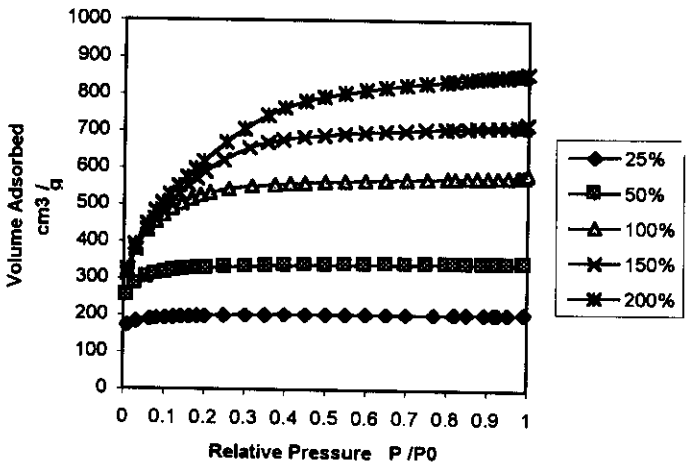
www.SID.ir

Archive of SID

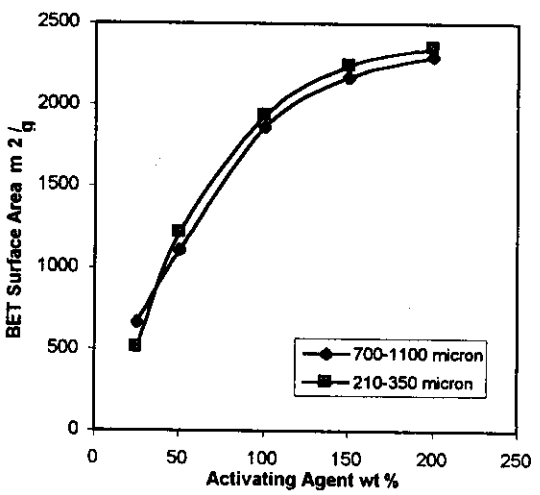
حفره‌ها به $1/31 cm^3/g$ می‌رسد. روند فوق با تجربیات به‌دست آمده از فرآیند فعال‌سازی شیمیایی زغال‌سنگ توسط کلرید روی نیز تطابق دارد[6]. روند تغییرات سطح آزاد و نیز حجم حفره‌ها به‌طور مستقیم با مکانیسم تشکیل حفره‌ها در فرآیند فعال‌سازی در ارتباط است. در بررسی این منحنی‌ها و در درصدهای تلقیح کمتر از ۱۰۰٪ مشاهده می‌شود که کلرید روی به‌طور گسترده‌ای حفره‌های ریز ایجاد کرده که این امر منجر به افزایش شدید در سطح آزاد و حجم حفره‌ها گردیده است. با افزایش درصد تلقیح، مقداری از عامل فعال‌ساز صرف



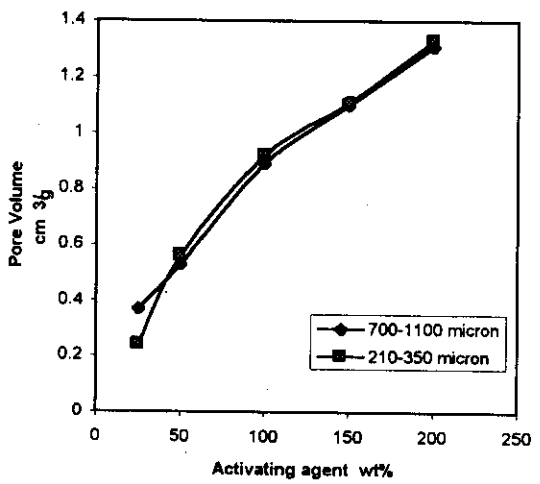
شکل ۲ منحنی‌های همدمای جذب نیتروژن در ۷۷K برای نمونه‌های ساخته شده با درصدهای تلقیح مختلف ازپوست گردوی بااندازه ۳۵۰-۲۱۰میکرون



شکل ۳ منحنی‌های همدمای جذب نیتروژن در ۷۷K برای نمونه‌های ساخته شده با درصدهای تلقیح مختلف ازپوست گردوی بااندازه ۱۱۰۰-۷۰۰میکرون



شکل ۴ تغییرات سطح BET نمونه‌های ساخته شده کربن فعال برحسب درصد عامل فعال‌ساز کلرید روی



شکل ۵ تغییرات حجم حفره‌های نمونه‌های ساخته شده کربن فعال برحسب درصد عامل فعال‌ساز کلرید روی

www.SID.ir

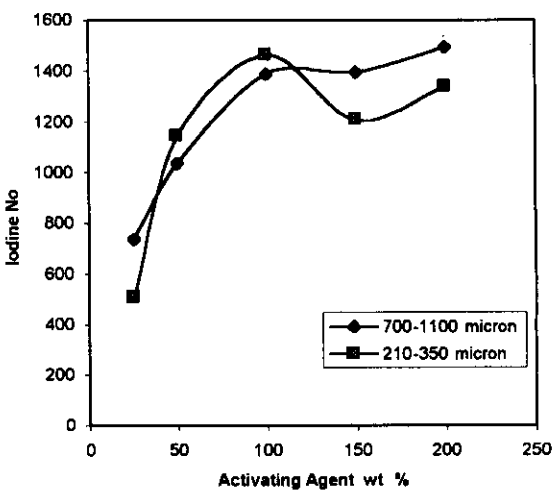
Archive of SID

بازکردن دهانه حفره‌های ریز شده و بدین ترتیب سرعت افزایش تخلخل کندتر می‌شود. در برخی از مراجع اثر افزایش درصد کلرید روی بر روی مواد اولیه سلولزی تا بیش از ۲۰۰٪ نیز مورد بررسی قرار گرفته است که یک کاهش محسوس در میزان سطح آزاد را نشان می‌دهد. این امر ناشی از تخریب حفره‌های ریز محصول می‌باشد[5].

مقایسه منحنی‌های همدمای کربن‌های ساخته شده با درصد تلقیح یکسان و ذرات با ابعاد مختلف، نشان می‌دهد که اندازه ذرات، حداقل در محدوده مورد بررسی پژوهش حاضر، تأثیر قابل ملاحظه‌ای برروی میزان سطح آزاد و حجم حفره‌ها نداشته است. با این حال نتیجه فوق را نمی‌توان برای تمامی محدوده ابعاد ذرات تعمیم داد.

شکل (۶) تغییرات عدد یدی را برای نمونه‌های ساخته شده بر حسب درصد تلقیح نشان می‌دهد. این شکل یک افزایش شدید در عدد یدی را تا درصد تلقیح ۱۰۰٪ مشخص می‌سازد و از آن به بعد تغییرات عدد یدی محصول افزایش منظمی را نشان نمی‌دهد. در اینجا نیز تغییر در ابعاد ذرات ماده خام، تأثیر مشخصی را برروی خواص جذبی کربن فعال نشان نداده است. عدد یدی در واقع به‌عنوان معیاری نسبی از تخلخل کربن فعال در نظر گرفته شده و از آن برای تخمین سطح آزاد برخی از نمونه‌های کربن فعال نیز استفاده می‌شود. به همین دلیل روند تغییرات عدد یدی با تغییرات سطح آزاد بر مبنای روش BET هماهنگی دارد. در مرحله نخست (با افزایش درصد تلقیح)، گسترش حفره‌های ریز سطح آزاد برای جذب عدد ید را افزایش می‌دهد و در مرحله بعد عدد یدی به خاطر کاهش شدت گسترش سطح، تغییر قابل ملاحظه‌ای پیدا نمی‌کند.

شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از دانه پوست گردو را نشان می‌دهد. این شکل به وضوح بافت متخلخل این ماده خام را که ناشی از ساختار سلولی آن می‌باشد آشکار می‌سازد. وجود همین ساختار متخلخل، امکان نفوذ عامل فعال‌ساز را به بخشهای درونی ماده خام فراهم می‌سازد که این عامل نهایتاً منجر به بهبود کیفیت فرآیند فعال‌سازی و در نتیجه دستیابی به محصولی با سطح بسیار بالا خواهد شد.



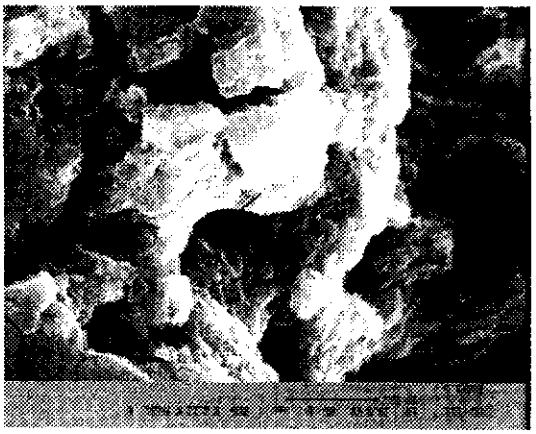
شکل ۶ تغییرات عدد یدی نمونه‌های ساخته شده کربن فعال برحسب درصد عامل فعال‌ساز

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح پوست گردو

www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۸ تصویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)ازسطح کربن فعال ساخته شده‌با۱۰۰٪ تلقیح باکلریدروی



شکل ۹ تصویرمیکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)ازسطح کربن فعال ساخته شده‌با۲۰۰٪ تلقیح باکلریدروی

شکل‌های (۸و۹) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی را از سطح کربن فعال ساخته شده با ۱۰۰٪ و ۲۰۰٪ تلقیح نشان می‌دهند. این تصویرها مشخص می‌سازند که در حین فرآیند فعال‌سازی، الگوی کلی تخلخل در ماده خام حفظ می‌شود و محصول نیز همانند ماده خام، ساختاری با حفره‌های درشت (Macropores) خواهد داشت. این حفره‌ها امکان دسترسی مواد جذب شونده به سطوح داخلی جاذب را بر عهده دارند. در این شکل‌ها، با توجه به مقیاس بزرگنمایی، حفره‌های متوسط و ریز که وظیفه اصلی جذب را بر عهده دارند، قابل ملاحظه نیستند.

نتیجه‌گیری

پوست گردو به‌عنوان یک ماده سلولزی با ساختار سلولی و متخلخل، قابلیت بسیار خوبی به‌عنوان یک ماده خام برای تولید کربن فعال با سطح بسیار بالا از خود نشان داده است. افزایش درصد تلقیح با کلرید روی تا ۱۰۰٪ وزنی، منجر به افزایش چشمگیر سطح آزاد و حجم حفره‌ها و از ۱۰۰٪ تا ۲۰۰٪ وزنی منجر به افزایش تدریجی این کمیتها می‌گردد. عدد یدی محصولات نیز تا ۱۰۰٪ تلقیح افزایش قابل ملاحظه یافته و از آن به بعد این کمیت تغییرات منظمی را از خود نشان نمی‌دهد. ابعاد ذرات ماده خام در محدوده مورد مطالعه، تأثیر چشمگیری برروی خواص سطحی و جذبی محصول نداشته است.

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

1. R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, "*Active Carbon*", Marcel Dekker Inc., (1988).
2. T. Wigmans, "Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbon", Carbon, 27(10, pp. 13-22, (1989).
3. J. W. Patrick, "*Porosity in Carbons*", Edward Arnold, (1995).
4. F. R. Bevla, D. P. Rico, and F. M. Gomis, "Activated Carbon from Almond Shells. Chemical Activation, 1. Activating Reagent Selection and Variables Influence", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, pp. 266-269, (1984).
5. A. Ahmadpour, and D. D. Do, "The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation", Carbon, 35(12), pp. 1723-1732, (1997).
6. A. Ahmadpour, and D. D. Do, "The Preparation of Activated Carbon from Coal by Chemical and Physical Activation", Carbon, 34(4), pp. 471-479, (1996).

۷. ابوالحمد، گیتی- زاهدی، چنگیز و خدایاری، شهاب "بررسی پارامترهای مؤثر بر تولید کربن فعال از ضایعات کشاورزی به روش فعال‌سازی شیمیایی"، ششمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۸۰).

www.SID.ir