

بررسی اثر شرایط عملیاتی روی کربن فعال سنتز شده در شرایط بهینه با استفاده از کربن دی اکسید و بخار آب و انتخاب عامل مناسب

حسین کمانداری^۱، حسن هاشمی پور رفسنجانی^{۲،۳*} و هادی نجارزاده^{۳،۱}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۳- عضو انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان

دریافت: شهریور ۱۳۹۱، بازنگری: آبان ۱۳۹۱، پذیرش: آذر ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش سنتز آزمایشگاهی کربن فعال به روش فیزیکی در واکنش گاه چرخان با استفاده از گازهای اکسید کننده کربن دی اکسید و بخار آب از پوست سخت پسته به عنوان واکنشگر مورد بررسی قرار گرفت. اثر سه عامل دمای فعال سازی، زمان ماند و دبی گاز اکسید کننده بر روی عدد یدی و میزان سوختن مورد بررسی قرار گرفت. پس از تجزیه و تحلیل و بهینه سازی داده ها در فعال سازی با کربن دی اکسید، کربن فعالی با عدد یدی ۱۴۵۲/۱۴ و میزان سوختن ۴۳/۸۶ درصد در دمای فعال سازی ۸۶۶/۵ درجه سانتی گراد، زمان ماند ۲۶/۲ دقیقه و دبی گاز کربن دی اکسید ۳۸ لیتر بر دقیقه و در فعال سازی با بخار آب کربن فعالی با عدد یدی ۱۴۶۴/۵۹ و میزان سوختن ۲۱/۸۳ درصد در دمای فعال سازی ۸۱۶/۵ درجه سانتی گراد، زمان ماند ۴۰ دقیقه و دبی گاز کربن دی اکسید ۴۷/۴ لیتر بر دقیقه به دست آمد. جهت بررسی صحت نتیجه ها در شرایط بهینه، آزمایش های تجربی انجام شد. نتیجه ها نشان داد که داده های پیش بینی شده تطبیق خوبی با داده های تجربی دارد. میزان عدد یدی و درجه سوختن در شرایط بهینه نشان داد که بخار آب نسبت به کربن دی اکسید مناسب تر است.

واژه های کلیدی: کربن فعال، پوست سخت پسته، فعال سازی فیزیکی، واکنش گاه دوار، کربن دی اکسید، بخار آب

مقدمه

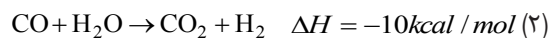
خوبی شناخته شده هستند، کربن فعال است. کربن فعال ماده متخلخلی است، که از تجزیه گرمایی مواد کربن دار تولید می شود. این ماده به ازای واحد گرم دارای مساحت سطح بالایی است که دلیل آن وجود کانال ها و حفره های بسیار در داخل ساختار آن است. این ویژگی، کربن فعال را به جاذب سطحی مؤثری تبدیل کرده است. که قدرت جذب یک گاز را از مخلوط گازها، جداسازی و تصفیه مایعات، جذب جامدات از جریان های گازی و مایع و جذب کلوئیدها از محلول را دارد [۱ و ۲].

امروزه به دلیل رشد فزاینده مصرف انرژی در جهان و منابع محدود آن و نیز ایجاد آلودگی های زیست محیطی ناشی از این استفاده وسیع، صنایع به روش های بازده بالاتر و مصرف انرژی کمتر روی آورده اند. در زمینه فرایندهای جداسازی این رویکرد به سمت فرایندهای جذب سطحی است، به طوری که می توان گفت هر نوع جداسازی با استفاده از فن های جذب سطحی امکان پذیر است. در این راستا یکی از جاذب های سطحی که در صنایع به

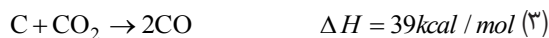
هسته زیتون [۷]، تفاله قهوه [۸]، چوب درخت انار [۹]، هسته خرما [۱۰]، پوست گردو [۱۱] از جمله موادی هستند که به دلیل ساختار کربنی مناسب و ارزان بودن جهت سنتز کربن فعال مورد استفاده قرار می‌گیرند.

فرایندهای فعال‌سازی فیزیکی بر اساس نوع گاز فعال‌کننده تقسیم بندی می‌شوند. بر این اساس واکنش‌هایی که در طی فعال‌سازی با گازهای متفاوت اکسید کننده رخ می‌دهند، به ترتیب اولویت به صورت زیر هستند:

فعال‌سازی با بخار آب



فعال‌سازی با CO₂



فعال‌سازی با هوا



فعال‌سازی با H₂



از میان واکنش‌های بالا، فعال‌سازی با بخار آب و کربن دی‌اکسید از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. این اهمیت صرف نظر از ملاحظات عملیاتی، از لحاظ مسایل اقتصادی نیز صدق می‌کند. در مورد فعال‌سازی با هوا همان طور که از آنتالپی آن مشخص است، واکنشی گرم‌زا است و در نتیجه می‌توان انتظار داشت کنترل فرایند مشکل‌تر باشد. همچنین احتمال شدت یافتن واکنش و در نتیجه سوختن کربن‌های سطح خارجی زغال به جای گازی شدن کربن‌های شبکه داخلی آن همواره وجود دارد لذا در مقیاس صنعتی این نوع فعال‌سازی کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد. فعال‌سازی با

این ماده در صنایع متفاوت کاربرد دارد و هر روزه کاربردهای جدیدی برای آن در دنیای امروزی شناخته می‌شود. از این رو کربن فعال را سیاه سفید کننده نامیده‌اند، زیرا با جذب ناخالصی‌ها و مواد نامطلوب از محیط‌های گاز و مایع، آن‌ها را تصفیه می‌کند [۳]. از جمله کاربردهای صنعتی کربن فعال می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- خالص‌سازی هیدروژن به دست آمده از عملیات کراکینگ جهت استفاده در سنتز آمونیاک و هیدروژن‌دار کردن مواد نفتی

- رنگ‌زدایی کربن دی‌اکسید برای تهیه یخ خشک و کربن‌دار کردن مایع

- حذف ترکیب‌های مزاحم گوگرد از استیلن

- جداسازی استون از جریان‌ات گازی

- جداسازی اتیلن از جریان‌ات گازی

- جداسازی هیدروژن از مخلوط گازی متان، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید و آمونیاک

- جداسازی پیریدین و ترکیب‌های دیگر از آمونیاک قبل از انجام عمل اکسایش برای تهیه نیتریک اسید

- جداسازی سولفید هیدروژن و سولفورهای آلی از گاز طبیعی و گازهای صنعتی

- جداسازی بخارهای نفتی از هوا و یا سایر گازهای فشرده شده کربن به طور عمده به دو روش فیزیکی و شیمیایی فعل می‌شود. فعال‌سازی فیزیکی که به آن فعال‌سازی گرمایی و یا گازی‌سازی جزئی نیز گفته می‌شود، واکنش اکسایش بین زغال و یک عامل فعال‌کننده گازی مانند بخار آب، کربن دی‌اکسید، اکسیژن و یا مخلوطی از این‌ها در گستره دمایی °C ۷۵۰-۹۰۰ است.

اصل روش فعال‌سازی شیمیایی مبتنی بر آغشته‌سازی واکنش‌گر با ترکیب‌های شیمیایی مانند فسفریک اسید، روی کلرید، سولفوریک اسید، پتاسیم سولفید، کربنات‌های فلزهای قلیایی و کلریدهای فلزی و کربن‌دار کردن مخلوط در گستره دمای °C ۸۰۰-۴۰۰ در غیاب گازهای اکسید کننده است.

ضایعات کشاورزی مانند پوست نارگیل [۴]، بادام [۵]، فندق [۶]،

عنوان یکی از ضایعات کشاورزی در ایران و به‌ویژه استان کرمان در مقادیر زیادی تولید می‌شود و با توجه به تجزیه ترکیب‌های آن که در جدول ۱ آورده شده است، ماده مناسبی جهت تهیه کربن فعال محسوب می‌شود.

جدول ۱ تجزیه ترکیب‌های موجود در پوست پسته (درصدها بر اساس نمونه عاری از خاکستر است)

عنصر	C	H	N	O	S
درصد در پوست پسته	۳۸	۶/۱	۰/۱	۳۵/۵	۰/۲

واکنش‌گاه مورد استفاده

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، یک واکنش‌گاه چرخان به قطر ۲۵ سانتی‌متر، طول ۷۰ سانتی‌متر و به ضخامت ۰/۳ سانتی‌متر از جنس تیتانیوم جهت سنتز کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت. یک کوره الکتریکی دارای یک سری المنت که با یک صفحه استیل احاطه شده است و مجموعاً دارای توان ۲۰ kw است، جهت گرمایش مورد استفاده قرار گرفت. دمای داخل واکنش‌گاه توسط یک ترموکوپل نوع K که در یک سر واکنش‌گاه قرار گرفته شده و نوک آن در میانه واکنش‌گاه قرار دارد، اندازه‌گیری و با یک کنترل کننده از نوع TMB کنترل می‌شود. (این کنترل کننده یکی از انواع کنترل کننده دما در صنعت است که قابلیت اتصال به انواع حسگرها را دارد و در گستره دمایی صفر تا ۱۴۵۰ °C قابلیت کنترل دارد). گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده می‌شود. دبی گازها با فلومتر اندازه‌گیری می‌شود.

هیدروژن نیز به دلیل مشکلات متعدد کار با هیدروژن، دسترسی به هیدروژن خالص و بازده عملیات از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نبوده و تنها در موارد خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد.

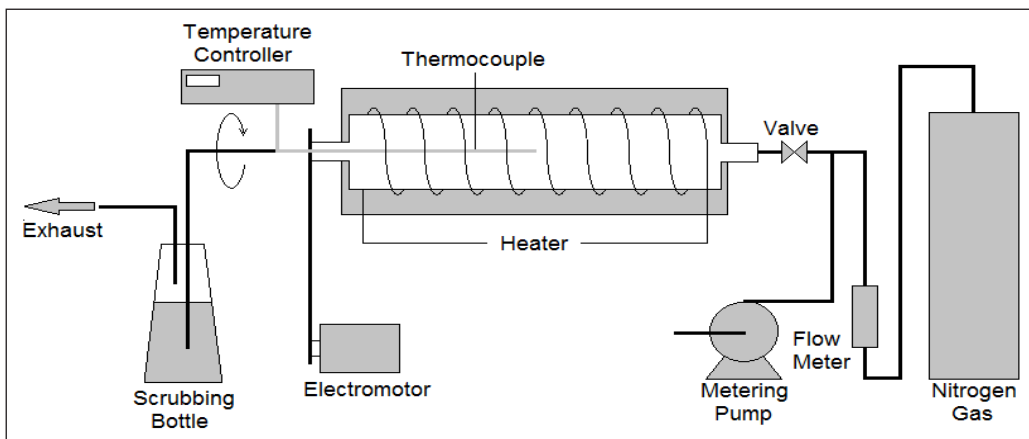
یکی از ضایعات کشاورزی در ایران پوست سخت پسته است، که سالانه چندین هزار تن تولید می‌شود. در حالی که پوست پسته با توجه به ساختمان کربنی می‌تواند ماده مناسبی برای ساخت کربن فعال با ظرفیت جذب بالا باشد. بر این اساس در این پژوهش سنتز کربن فعال از پوست سخت پسته به روش فیزیکی در واکنش‌گاه چرخان مورد توجه قرار گرفت. شرایط بهینه جهت سنتز کربن فعال برای داشتن عدد یدی بالا در میزان سوختن پایین به دست آمد. اثر عامل‌های عملیاتی فعال‌سازی مانند دمای فعال‌سازی، زمان ماند و دبی گاز بر روی ویژگی‌های فرآورده محصول در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین عامل مناسب برای فعال‌سازی مشخص شد.

بخش تجربی

مواد و روش پژوهش

واکنشگر

کربن فعال را می‌توان از هر ماده‌ای که دارای درصد بالایی کربن باشد تولید کرد. از جمله موردهایی که در انتخاب واکنشگر باید در نظر گرفت، قیمت، درجه خلوص، در دسترس بودن و هزینه حمل و نقل است. بنابراین، از آن‌جا که پوست پسته به



شکل ۱ شمای کلی دستگاه مورد استفاده

روش انجام آزمایش‌ها

در هر آزمایش مقدار ۳۴۵ گرم از پوست پسته‌ای با همان شکل و اندازه واقعی، که مرحله زغال‌سازی بر روی آن انجام شده است داخل واکنش‌گاه قرار می‌گیرد و درب واکنش‌گاه با چسب‌های آزیستی آب بندی می‌شود. درب‌های دو طرف کوره نیز جهت جلوگیری از اتلاف گرما بسته می‌شود. زمانی که دمای داخل واکنش‌گاه به دمای مورد نظر رسید عامل فعال کننده (بخار آب، کربن دی اکسید) از طریق لوله ورودی با دبی مورد نظر وارد واکنش‌گاه می‌شود و تا رسیدن به زمان مورد نیاز برای آزمایش این عمل ادامه می‌یابد. در پایان آزمایش با جریان گاز نیتروژن در داخل واکنش‌گاه دمای واکنش‌گاه به دمای محیط رسیده و نمونه‌ها از واکنش‌گاه خارج می‌شوند. براساس مرجع استاندارد ASTM D 94-4607 جذب یَد از محلول آبی جهت معین کردن ظرفیت جذب جاذب استفاده شد. عدد یدی به صورت میلی گرم یَد جذب شده با یک گرم کربن فعال تعریف می‌شود. همچنین با وزن کردن نمونه قبل و بعد از فعال‌سازی درصد سوختن از رابطه (۷) محاسبه شد.

$$(7) \quad \text{درصد سوختن} = [(W_0 - W) / W_0] \times 100$$

که در این رابطه W_0 وزن نمونه قبل از انجام آزمایش و W وزن نمونه بعد از انجام آزمایش است.

نتیجه‌ها و بحث

در ابتدا طرح آزمایش با استفاده از نرم افزار به دست آمد. آزمایش‌ها در شرایط مورد نظر انجام و مقادیرها در نرم افزار وارد شد که مقادیرهای مربوط به عدد یدی و درصد سوختن در هر دو مورد فعال‌سازی در جدول ۲ آورده شده است.

ارائه مدل ریاضی برای عدد یدی

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها با کاربرد تجزیه رگرسیون چندگانه در هر دو مورد فعال‌سازی با یک معادله درجه چهارم برازش شدند. این معادلات عدد یدی نمونه‌های سنتز شده برای

بخار آب (Y_1) و برای کربن دی اکسید (Y_2) به دست آمد. این معادلات عدد یدی نمونه‌های سنتز شده را به صورت تابعی از دمای فعال‌سازی، زمان ماند، دبی بخار آب و همچنین اثرهای متقابل آن‌ها بر اساس معادله‌های ۸ و ۹ نشان می‌دهد.

$$Y_1 = 1711.86 + 25.71A + 230.48B + 23.56C - 5.07AB - 22.19AC - 128.75A^2 - 110.95B^2 - 154.72C^2 - 78.92A^2B - 48.71AB^2 \quad (8)$$

$$Y_2 = 1484.25 + 223.08A + 195.97B + 20.12C - 5.40AB - 19.8AC - 7.57BC - 109.28A^2 - 92.2B^2 - 127.77C^2 - 10.12ABC - 66.47A^2B - 45.38AB^2 + 82.86A^2B^2 \quad (9)$$

عامل‌های A ، B و C متغیرهای کد گذاری شده‌ای هستند که بر اساس روابط زیر به ترتیب برای دمای فعال‌سازی، زمان ماند و دبی گاز اکسید کننده به دست آمده‌اند.

$$A = (T - 850) / 50 \quad (10)$$

$$B = (t - 30) / 10 \quad (11)$$

$$C = (Q - 40) / 10 \quad (12)$$

درستی این مدل‌ها با استفاده از آزمون تجزیه واریانس و آزمون برازش نقصان مورد بررسی قرار گرفت. معنادار بودن این مدل‌ها با استفاده از تجزیه واریانس و آزمون برازش نقصان با توجه به داده‌های جدول‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. مقدار p کمتر از ۰٫۰۰۰۱ نشان دهنده معنادار بودن این مدل‌ها از نظر آماری است. معنادار بودن هر یک از عامل‌ها و برهم‌کنش آن‌ها با توجه به مقدار p آن‌ها در جدول‌های ۳ و ۴ مشخص شده است. مقدار p کمتر ۰٫۰۵ از نشان دهنده اهمیت عامل مورد نظر است. آزمون برازش نقصان خطاهای پیش بینی پاسخ با مدل را با خطای خالص مقایسه می‌کند. بی‌اهمیت شدن این آزمون با داشتن مقدار p به مقدار ۰٫۴۹ برای بخار آب و ۰٫۵۲۸ برای کربن دی اکسید با توجه به جدول‌های ۲ و ۳ نشان دهنده این است که برازش مدل مناسب بوده است.

ارائه مدل ریاضی برای درصد سوختن

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها با کاربرد تجزیه همگرایی

جدول ۲ شرایط انجام آزمایش‌ها و مقادیرهای مربوط به عدد یدی و در فعال‌سازی با بخار آب و کربن دی اکسید

ردیف	مقدار کدگذاری شده متغیر			مقدار واقعی متغیرها			داده‌های مربوط به CO ₂		داده‌های مربوط به H ₂ O	
							عدد یدی (mg/g)	درصد سوختن	عدد یدی (mg/g)	درصد سوختن
	A	B	C	دمای فعال‌سازی (°C)	زمان فعال‌سازی (min)	سرعت جریان				
۱	۰,۰۰	۰,۰۰	۱,۶۸	۸۵۰	۳۰	۵۷	۱۱۶۲	۴۳,۲	۱۰۱۰	۳۸,۵
۲	-۱,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۰	۸۰۰	۴۰	۵۰	۱۲۳۵	۴۱,۱	۱۷۴۰	۵۱,۱
۳	۱,۰۰	۱,۰۰	۱,۰۰	۹۰۰	۴۰	۵۰	۱۵۲۰	۶۹,۵	۱۵۰۳	۵۱,۵
۴	-۱,۰۰	-۱,۰۰	-۱,۰۰	۸۰۰	۲۰	۳۰	۸۹۰	۳۴,۶	۱۶۹۵	۴۳,۳
۵	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۱۳	۴۰	۸۹۴	۲۷,۷	۱۲۳۵	۲۹,۴
۶	۱,۰۰	-۱,۰۰	۱,۰۰	۹۰۰	۲۰	۵۰	۱۳۰۸	۴۳,۴	۱۷۱۰	۵۵,۰
۷	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۴۷۴	۴۵,۱	۱۰۱۵	۲۸,۹
۸	۰,۰۰	۰,۰۰	-۱,۶۸	۸۵۰	۳۰	۲۳	۱۰۸۴	۳۸,۰	۱۷۳۲	۴۲,۹
۹	۰,۰۰	۱,۶۸	۰,۰۰	۸۵۰	۴۷	۴۰	۱۵۵۳	۶۱,۱	۱۷۶۳	۷۴,۳
۱۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۴۷۴	۴۷,۱	۱۷۸۳	۶۳,۳
۱۱	-۱,۶۸	۰,۰۰	۰,۰۰	۷۶۶	۳۰	۴۰	۸۰۰	۴۸,۴	۱۳۱۳	۲۲,۰
۱۲	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۵۰۰	۴۶,۲	۱۶۸۸	۵۶,۵
۱۳	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۴۶۶	۴۷,۲	۱۷۰۸	۵۶,۵
۱۴	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۴۹۸	۴۶,۴	۱۰۹۵	۱۶,۱
۱۵	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۲۷۵	۴۱,۵	۱۷۸۵	۶۷,۱
۱۶	-۱,۰۰	-۱,۰۰	-۱,۰۰	۸۰۰	۲۰	۳۰	۹۶۰	۳۴,۹	۱۳۱۷	۳۴,۹
۱۷	-۱,۰۰	۱,۰۰	-۱,۰۰	۸۰۰	۴۰	۳۰	۱۱۵۵	۴۰,۲	۱۴۲۰	۱۹,۵
۱۸	۱,۰۰	۱,۰۰	-۱,۰۰	۹۰۰	۴۰	۴۰	۱۵۵۹	۵۵,۸	۹۱۲	۸,۸
۱۹	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۸۵۰	۳۰	۴۰	۱۴۹۳	۴۶,۱	۱۴۶۷	۳۷,۹
۲۰	۱,۶۸	۰,۰۰	۰,۰۰	۹۳۴	۳۰	۴۰	۱۵۵۰	۶۵,۱	۱۷۹۳	۶۹,۷

آن‌ها بر اساس معادله‌های ۱۳ و ۱۴ نشان می‌دهد:

$$Y_3 = 50.7 + 16.52A + 8.2B - 1.64C + 5.66AB + 5.81AC - 1.44BC - 4.34A^2 + 1.58B^2 - 8.02C^2 \quad (13)$$

$$Y_4 = 46.36 + 4.97A + 9.94B + 1.96C + 3.43AB + 1.92AC + 1.43BC + 3.68A^2 - 0.7B^2 - 2.04C^2 + 1.27ABC - 3.54A^2B + 2.57AB^2 - 2.07A^2B^2 \quad (14)$$

چندگانه در فعال‌سازی با بخار آب با یک معادله درجه دوم و در فعال‌سازی با کربن دی اکسید با یک معادله درجه چهارم برازش شدند. این معادله‌ها عدد یدی نمونه‌های سنتز شده برای بخار آب (Y₃) و برای کربن دی اکسید (Y₄) به دست آمد. این معادله‌ها عدد یدی نمونه‌های سنتز شده را به صورت تابعی از دمای فعال‌سازی (A)، زمان ماند (B)، دبی بخار آب (C) و همچنین اثرهای متقابل

جدول ۳ تجزیه واریانس عدد یدی در فعال سازی با بخار آب

منبع	مقدار p
مدل	<0/0001
دما (A)	<0/0001
زمان (B)	<0/0001
سرعت جریان (C)	0/0029
AB	0/5072
AC	0/0169
A ²	<0/0001
B ²	<0/0001
C ²	<0/0001
A ² B	0/0001
AB ²	0/0026
A ² B ²	<0/0001
عدم برازش	0/4900

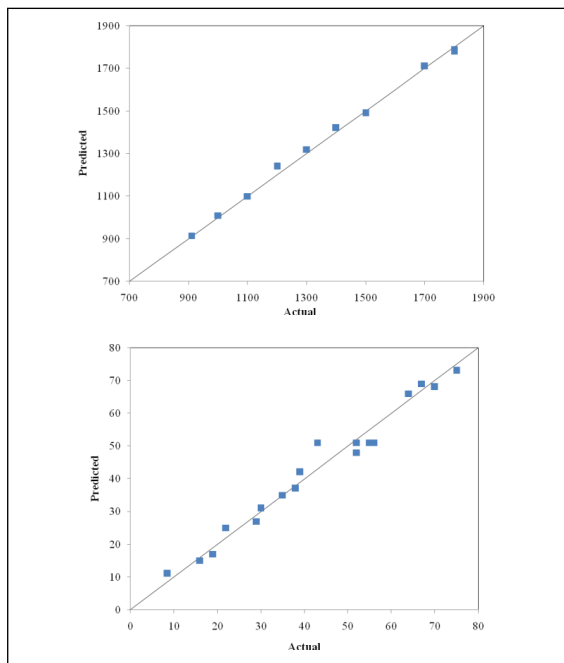
عامل‌های A، B و C در این رابطه‌ها، متغیرهای کد گذاری شده‌ای هستند که از رابطه‌های ۴، ۵ و ۶ محاسبه شده‌اند. درستی این مدل‌ها با استفاده از آزمون تجزیه واریانس و آزمون برازش نقصان مورد بررسی قرار گرفت. معنادار بودن این مدل‌ها با استفاده از تجزیه واریانس و آزمون برازش نقصان با توجه به داده‌های جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. مقدار p کمتر از 0/0001 نشان دهنده معنادار بودن این مدل‌ها از نظر آماری است. معنادار بودن هر یک از عامل‌ها و برهم کنش آن‌ها در هر دو مورد فعال سازی با توجه به مقدار p آن‌ها در جدول‌های ۵ و ۶ مشخص شده است. مقدار p کمتر از 0/05 نشان دهنده اهمیت عامل مورد نظر است. آزمون برازش نقصان خطاهای پیش بینی پاسخ توسط مدل را با خطای خالص مقایسه می‌کند. بی اهمیت شدن این آزمون با داشتن مقدار p به مقدار 0/872 برای بخار آب و 0/175 برای کربن دی اکسید با توجه به جدول‌های ۵ و ۶ نشان دهنده این است که برازش مدل مناسب بوده است.

جدول ۴ تجزیه واریانس عدد یدی در فعال سازی با کربن دی اکسید

منبع	مقدار p
مدل	<0/0001
دما (A)	<0/0001
زمان (B)	<0/0001
سرعت جریان (C)	0/0018
AB	0/3142
AC	0/0069
A ²	<0/0001
B ²	<0/0001
C ²	<0/0001
ABC	0/0840
A ² B	0/0001
AB ²	0/0001
A ² B ²	<0/0001
عدم برازش	0/5280

مقایسه داده‌های پیش بینی مدل با داده‌های به دست آمده از آزمایش برای عدد یدی و درصد سوختن شکل ۲ نشان می‌دهد که ضریب تعیین چندگانه R² به مقدار 0/9953 برای عدد یدی و 0/9842 برای درصد سوختن در فعال سازی با بخار آب به این معنا است. که مدل توانایی دارد به ترتیب به مقدار 99/53٪ و 98/42٪ داده‌ها را در گستره آزمایش‌ها پوشش داده و پیش بینی کند. همان طور که از شکل ۳ مشخص است. ضریب تعیین چندگانه R² به مقدار 0/997 برای عدد یدی و 0/993 برای درصد سوختن در فعال سازی با کربن دی اکسید به این معنا است. که مدل توانایی دارد به ترتیب به مقدار 99/7٪ و 99/3٪ داده‌ها را در گستره آزمایش‌ها پوشش داده و پیش بینی کند.

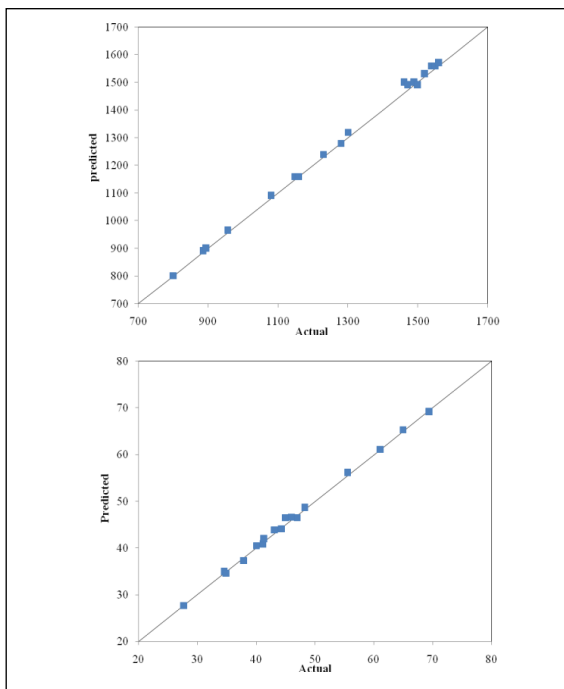
بررسی اثر عامل‌های فعال سازی بر روی عدد یدی در شرایط بهینه شکل ۴ اثر دمای فعال سازی بر روی عدد یدی را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل مشخص است. با افزایش دما عدد یدی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در دماهای پایین مقاومت



شکل ۲ مقایسه داده‌های به‌دست آمده از آزمایش با داده‌های به‌دست آمده از نرم افزار برای عدد یدی و درصد سوختن در فعال‌سازی با بخار آب

جدول ۵ تجزیه واریانس درصد سوختن در فعال‌سازی با بخار آب

منبع	مقدار p
مدل	<0.0001
دما (A)	<0.0001
زمان (B)	0.0020
سرعت جریان (C)	0.2628
AB	0.0111
AC	0.0097
BC	0.4480
A ²	0.0095
B ²	0.2714
C ²	0.0001
عدم برازش	0.8720

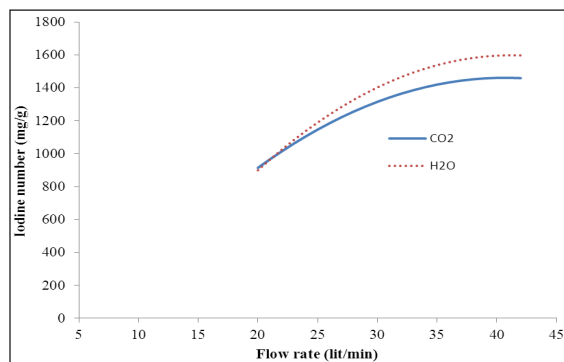


شکل ۳ مقایسه داده‌های به‌دست آمده از آزمایش با داده‌های به‌دست آمده از نرم افزار برای عدد یدی و درصد سوختن در فعال‌سازی با کربن دی اکسید

جدول ۶- تجزیه واریانس درصد سوختن در فعال‌سازی با کربن دی اکسید

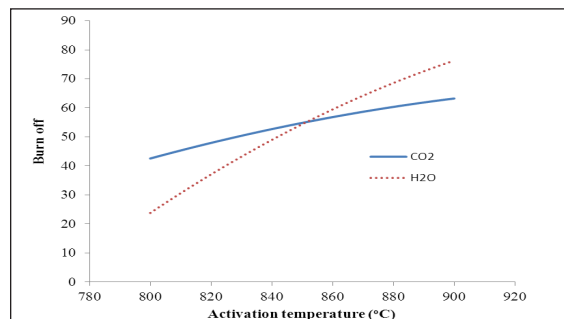
منبع	مقدار p
مدل	<0.0001
دما (A)	<0.0001
زمان (B)	<0.0001
سرعت جریان (C)	0.0001
AB	<0.0001
AC	0.0006
BC	0.0029
A ²	<0.0001
B ²	0.0280
C ²	0.0002
A ² B	0.0003
A B ²	0.0014
A ² B ²	0.0014
عدم برازش	0.1705

شکل ۶ نشان می‌دهد که در گستره مورد آزمایش با افزایش دبی گاز عدد یدی افزایش می‌یابد. در ابتدا با افزایش دبی گاز مقاومت فیلمی اطراف ذرات کاهش یافته و در نتیجه غلظت گاز واکنش دهنده بر روی سطح زغال افزایش می‌یابد در این حالت با افزایش گرادپان غلظت نفوذ گاز به داخل حفره‌ها سریع‌تر گشته و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد. اما افزایش سرعت از یک حدی به بعد باعث می‌شود که گاز زمان لازم برای نفوذ به داخل حفرات را نداشته و واکنش بر روی سطح کربن انجام شود. که این امر سبب کاهش عدد یدی در دبی‌های بالا می‌شود [۱۲، ۱۴ و ۱۶].



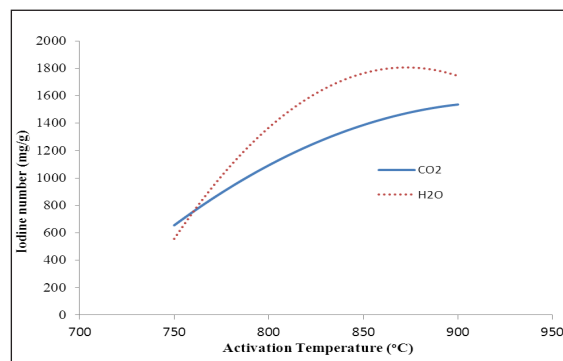
شکل ۶ اثر دبی گاز بر روی عدد یدی در فعال سازی با بخار آب (دما ۸۱۶/۵ درجه سانتی گراد، زمان ۴۰ دقیقه) و کربن دی اکسید (دما ۸۶۶/۵ درجه سانتی گراد، زمان ۴۰ دقیقه)

بررسی اثر عامل‌های فعال سازی بر روی درصد سوختن در شرایط بهینه شکل ۷ اثر دمای فعال سازی بر روی درصد سوختن را نشان می‌دهد. با افزایش دما سرعت واکنش و واکنش بین گاز اکسید کننده و کربن افزایش می‌یابد که این امر سبب افزایش درصد سوختن می‌شود.



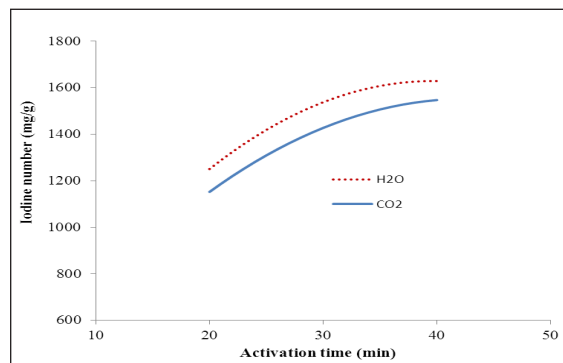
شکل ۷ اثر دما فعال سازی بر روی درصد سوختن در فعال سازی با بخار آب (زمان ۴۰ دقیقه، دبی گاز ۴۷ لیتر بر دقیقه) و کربن دی اکسید (زمان ۲۶/۲ دقیقه، دبی گاز ۳۸ لیتر بر دقیقه)

شیمیایی واکنش کنترل کننده سرعت واکنش است. بنابراین، با افزایش دما سرعت واکنش افزایش و در نتیجه عدد یدی افزایش می‌یابد. ولی در دماهای بالاتر مقاومت نفوذ حفره‌ای کنترل کننده سرعت واکنش است. که با افزایش دما این مقاومت افزایش و در نتیجه پدیده سوختن سطحی افزایش می‌یابد که این امر سبب کاهش سطح ویژه می‌شود [۱۲ و ۱۵].



شکل ۴ اثر دمای فعال سازی بر روی عدد یدی در فعال سازی با بخار آب (زمان ۴۰ دقیقه، دبی گاز ۴۷ لیتر بر دقیقه) و کربن دی اکسید (زمان ۲۶/۲ دقیقه، دبی گاز ۳۸ لیتر بر دقیقه)

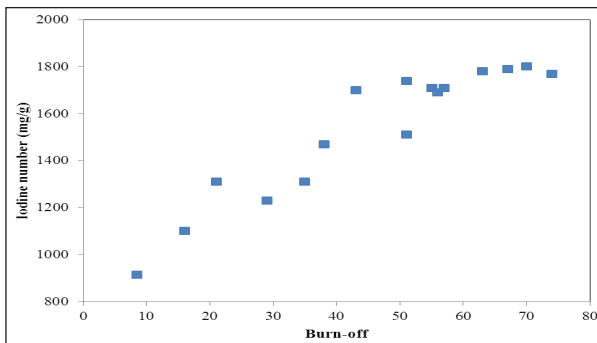
همان طور که از شکل ۵ مشخص است. در گستره زمانی مورد نظر با افزایش زمان ماند عدد یدی افزایش یافته است که به دلیل افزایش زمان واکنش بین گاز اکسید کننده و کربن است. اما زمان ماند های طولانی باعث از بین رفتن دیواره حفره‌های میکرو و به وجود آمدن حفرات میزو و ماکرو می‌شود که در نتیجه این عمل عدد یدی با افزایش زمان ماند کاهش می‌یابد [۱۲ تا ۱۴].



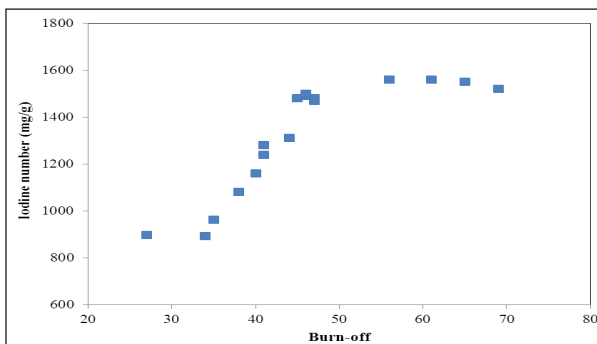
شکل ۵ اثر زمان فعال سازی بر روی عدد یدی در فعال سازی با بخار آب (دما ۸۱۶/۵ درجه سانتی گراد، دبی گاز ۴۷ لیتر بر دقیقه) و کربن دی اکسید (دما ۸۶۶/۵ درجه سانتی گراد، دبی گاز ۳۸ لیتر بر دقیقه)

بررسی اثر درصد سوختن بر روی عدد یدی

فرایند فعال سازی با افت وزن بیشتر همواره نمی تواند موجب سطح ویژه بیشتر شود در ابتدای واکنش به علت تخلخل کم زغال، مقاومت نفوذ حفره ای تأثیر قابل توجهی بر سرعت کلی واکنش نداشته و واکنش شیمیایی نقش مهم تری در تعیین سرعت کلی واکنش دارد. در این مرحله با ادامه یافتن واکنش و ایجاد حفره های ریز و متوسط عدد یدی فرآورده افزایش یافته و مقاومت نفوذ حفره های نیز افزایش پیدا می کند. که این عمل هم بر سرعت کلی و هم بر توسعه تخلخل تأثیر می گذارد با پیشرفت واکنش بار دیگر مقاومت نفوذ حفره ای کاهش یافته و عدد یدی افزایش می یابد. با توجه به این موارد می توان نتیجه گیری کرد، که تغییرات سطح ویژه با عدد یدی از یک الگوی سهمی پیروی می کند. هم چنین می توان گفت که در درصد سوختن بالا با از بین رفتن میکرو حفره ها و تبدیل آن ها به میزو و ماکرو حفره ها عدد یدی با افزایش درصد سوختن ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. این نتیجه ها در هر دو مورد فعال سازی در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است [۱۳ تا ۱۵].

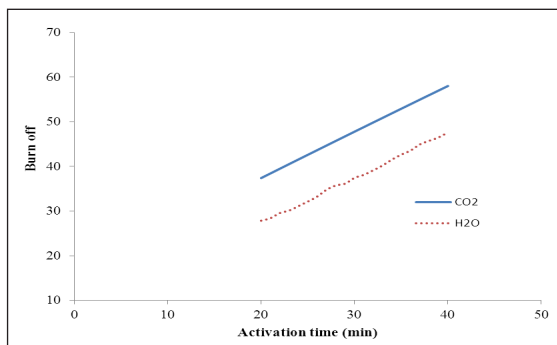


شکل ۱۰ اثر درصد سوختن بر روی عدد یدی در فعال سازی با بخار آب



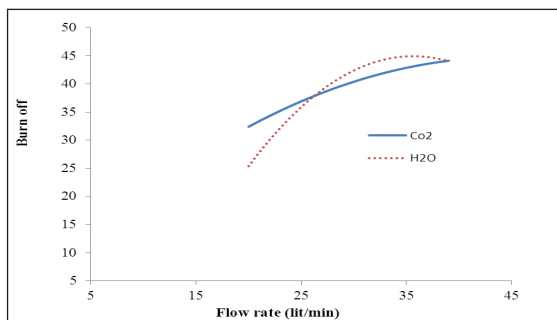
شکل ۱۱ اثر درصد سوختن بر روی عدد یدی در فعال سازی با کربن دی اکسید

همان طور که در شکل ۸ مشخص است. با افزایش زمان فعال سازی درصد سوختن افزایش می یابد. تغییرات درصد تبدیل با زمان نشان دهنده سرعت کلی واکنش است که در آن اثر کلیه مراحل موثر بر پیشرفت واکنش اعمال شده است بدیهی است که در هر صورت با افزایش زمان ماند میزان درصد تبدیل کربن نیز افزایش خواهد یافت زیرا هر چه زمان ماند افزایش یابد مدت زمان بیشتری کربن در شرایط عملیاتی واقع شده و مدت زمان واکنش کربن با گاز بیشتر خواهد شد که در نتیجه این عمل درصد سوختن افزایش می یابد. هم چنین روند منحنی ها به گونه ای است که نشان دهنده یک رابطه مستقیم با زمان است.



شکل ۸ اثر زمان فعال سازی بر روی Burn off در فعال سازی با بخار آب (دما ۸۱۶٫۵ درجه سانتی گراد، دبی گاز ۴۷ لیتر بر دقیقه) و کربن دی اکسید (دما ۸۶۶٫۵ درجه سانتی گراد دبی گاز ۳۸ لیتر بر دقیقه)

شکل ۹ نشان می دهد که با افزایش دبی گاز اکسید کننده درصد سوختن افزایش می یابد. این امر به این دلیل است که چه در دبی های پایین و چه در دبی های بالا در هر دو صورت با افزایش دبی گاز سرعت واکنش افزایش می یابد. که این امر سبب افزایش درصد سوختن می شود.



شکل ۹ اثر دبی گاز بر روی عدد یدی در فعال سازی با بخار آب (دما ۸۱۶٫۵ درجه سانتی گراد، زمان ۴۰ دقیقه) و کربن دی اکسید (دما ۸۶۶٫۵ درجه سانتی گراد، زمان ۴۰ دقیقه)

تعیین شرایط بهینه و انتخاب عامل فعال سازی مناسب

اثر عامل‌های مورد نظر بر روی عدد یدی به صورت جداگانه در قسمت‌های قبلی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که عدد یدی و درصد سوختن با هم رابطه داشته و بر هم اثر می‌گذارند. با توجه به این موارد نمونه‌ای که دارای بیشترین عدد یدی در کمترین درصد سوختن باشد مد نظر است. به همین جهت در قسمت بهینه‌سازی نرم افزار تمام عامل‌ها از جمله دمای فعال‌سازی، زمان ماند و دبی گاز در گستره مورد آزمایش، درصد سوختن در مینیمم مقدار و عدد یدی در بیشینه مقدار تعریف شد. پس از بهینه‌سازی توسط نرم افزار شرایط بهینه جهت رسیدن به عدد یدی بیشینه در کمینه درصد سوختن به دست آمد، که برای کربن دی اکسید در جدول ۷ و برای بخار آب در جدول ۸ نشان داده شده است. سپس آزمایش‌های تجربی در شرایط بهینه به منظور تأیید درستی داده‌های نرم افزار انجام شد، که نتیجه‌ها در جدول ۹ آورده شده است. میزان عدد یدی و درجه سوختن در شرایط بهینه در جدول ۹ نشان می‌دهد که بخار آب با داشتن عدد یدی بالاتر در درصد سوختن کمتر نسبت به کربن دی اکسید مناسب‌تر است. که این امر به دلیل سرعت بالای واکنش کربن با بخار آب نسبت به کربن دی اکسید و همچنین اندازه مولکول آب، که راحت‌تر می‌تواند به درون کربن نفوذ کند است.

جدول ۹ مقایسه نتیجه‌ها تجربی با داده‌های نرم افزار در فعال‌سازی با کربن دی اکسید و با بخار آب

ماده	عامل	پیش‌بینی مدل	مقدار تجربی	درصد خطا
CO ₂	عدد یدی	۱۴۵۲	۱۴۶۳	۰.۷۵
	درصد سوختن	۴۳.۹	۴۴.۱	۰.۶۳
H ₂ O	عدد یدی	۱۴۶۴	۱۴۷۸	۰.۹۱
	درصد سوختن	۲۱.۸	۲۲.۱	۱.۱۸

ویژگی‌های فیزیکی کربن فعال

کربن فعالی که عملیات زغال‌سازی بر روی آن انجام شد به همان شکل پوست سخت پسته و بدون خردایش بود و عدد یدی به میزان ۲۰۰ mg/g و ۶۲ m²/g BET داشت. هم‌چنین نمونه دارای چگالی توده ای ۰.۱۸ kg/lit بود. در شرایط بهینه در فعال‌سازی با کربن دی اکسید، کربن فعالی با عدد یدی ۱۴۵۲.۱۴ mg/g، BET ۱۳۵۲ m²/g و درصد سوختن به میزان ۴۳.۸۶ درصد و برای بخار آب کربن فعالی با عدد یدی ۱۴۶۴.۵۹ mg/g، BET ۱۳۷۵ m²/g و درصد سوختن به میزان ۲۱.۸۳ درصد به دست آمد.

نتیجه گیری

در این پژوهش کربن فعال از پوست سخت پسته به روش فیزیکی با استفاده از بخار آب و کربن دی اکسید در واکنش‌گاه چرخان سنتز شد. اثر عامل‌هایی مانند دمای فعال‌سازی، زمان ماند، دبی گاز اکسید کننده و بر هم کنش آن‌ها بر روی سنتز کربن فعال در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش دمای فعال‌سازی و زمان ماند عدد یدی و درصد سوختن افزایش می‌یابد. اما با افزایش دبی گاز در ابتدا عدد یدی افزایش یافته سپس کاهش می‌یابد. ولی روی درصد سوختن تأثیر چندانی ندارد. شرایط بهینه جهت سنتز کربن فعال با داشتن بالاترین عدد یدی در کمترین درصد سوختن مشخص شد. که این شرایط برای کربن دی اکسید در دمای فعال‌سازی ۸۶۶.۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ماند ۲۶.۲ دقیقه و دبی گاز ۳۸ لیتر بر دقیقه و برای بخار آب دمای فعال‌سازی ۸۱۶.۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ماند ۴۰ دقیقه و دبی گاز ۴۷.۴ لیتر بر دقیقه به دست آمد. عدد یدی و درصد

جدول ۷ شرایط بهینه پاسخ‌ها در فعال‌سازی با کربن دی اکسید

نام	واحد	مقدار کدگذاری شده	مقدار واقعی	پاسخ‌ها	
				عدد یدی (mg/g)	درصد سوختن
دما	C	۰.۳۳	۸۶۶.۵	۱۴۵۲	۴۳.۹
زمان	min	-۰.۳۸	۲۶.۲		
سرعت جریان	lit/min	-۰.۲۰	۳۸.۰		

جدول ۸ شرایط بهینه پاسخ‌ها در فعال‌سازی با بخار آب

نام	واحد	مقدار کدگذاری شده	مقدار واقعی	پاسخ‌ها	
				عدد یدی (mg/g)	درصد سوختن
دما	C	-۰.۶۷	۸۱۶.۵	۱۴۶۴	۲۱.۸
زمان	min	۱.۰۰	۴۰.۰		
سرعت جریان	lit/min	-۰.۷۴	۴۷.۴		

به دست آمد. میزان عدد یدی و درجه سوختن در شرایط بهینه نشان داد که بخار آب نسبت به کربن دی اکسید مناسب تر است.

سوختن در شرایط بهینه برای کربن دی اکسید (mg/g) ۱۴۵۲/۱۴ و ۴۳/۸۶ درصد و برای بخار آب (mg/g) ۱۴۶۴/۵۹ و ۲۱/۸۳ درصد

مراجع

- [1] Bansal, R.C.; Donnet J.B. ; Stoeckli, F.; J. Active carbon, 1988.
- [2] Gergova, K.; Petrov, N.; Minkova, V.; Chem J. Tech. Biotechnol., 56, 77-82, 1993.
- [3] Zhonghua, Hu.; Srinivasan, M.P.; Micro porous and Meso porous materials; 43(3), 267-275, 2001.
- [4] Satya Sai, P.M.; Ahmed, J.; Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 3625-3630, 1997.
- [5] Teresa-Izquierdo, M.; Martinez-de-Yuso, A.; Rubio, B.; Rosa-Pino, M.; Biomass and Bioenergy, 351, 1235-1234, 2011.
- [6] Balci, S.; Dogu, T.; yucel, H.; J. Chemical Technology and Biotechnology, 60, 419-426, 1994.
- [7] El-Sheikh, A.H.; Newman, A.P.; Al-Daffae, H.K.; Phull, S.; Cresswell, N.; J. Analytical and Applied Pyrolysis, 71(1), 151-164, 2004.
- [8] Khenniche, L.; Aissani, F.; J. Chemical and Engineering Data, 55(2), 728-734, 2010.
- [9] Uçara, S.; Erdemb, M.; Tayb, T.; Karagozc, S.; Applied Surface Science, 255, 8890-8896, 2009.
- [10] Bouchelta, C.; Medjram, M.S.; Bertran, O.; Bellat, J.P.; J. Analytical and Applied Pyrolysis, 82(1), 70-77, 2008.
- [11] Kim, J.W.; Sohn, M.H.; Kim, D.S.; Sohn, S.M.; Kwon, Y.S.; 85(3), 301-315, 2001.
- [12] Rafsanjani, H.H.; Ph.D. Thesis, Amir Kabir University of Technology, Tehran, 2002.
- [13] Ting, Y., Aik-Chong, L.; J. Colloid and Interface Science, 267, 177-184, 2003.
- [14] Azargohar, R.; Microporous and Mesoporous Materials; 110, 413-421, 2007.
- [15] Torghabeh, A.A.; Ph.D. Thesis, Amir Kabir University of Technology, Tehran, 2004.
- [16] Sang-cheol, K.; Kwon, H.; Industrial and engineering chemistry, 4(3), 177-184, 1998.

Investigation of effect of operating conditions on activated carbon produced in optimum conditions using carbon dioxide and steam and Selection of the appropriate agent

H. Kamandari^{1,3}, H. Hashemipour-Rafsanjani^{2,3,*} and H. Najjarzadeh^{1,3}

1. MSc in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
3. Young Researchers Society, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Received: September 2012, Revised: November 2012, Accepted: December 2012

Abstract: In this study synthesis of activated carbon from pistachio shell as precursor by physical activation in rotary reactor using carbon dioxide and steam as oxidizing agents was investigated. The optimum conditions were obtained. The effects of activation temperature, dwell time, and gas flow rate on iodine number and Burn off were investigated in optimum conditions. After analysis and optimization, the activated carbon with the iodine number of 1452.14 mg/g and the Burn off of 43.86 at 866.5 °C, 26.2 min and 38 lit/min was produced. At 816.5 °C, 40 min, and 47.4 lit/min an activated carbon with the iodine number of 1464.52 mg/g and the Burn off of 21.83 was obtained. Finally, the experiments were carried out in optimal conditions. There was good agreement between experimental results and the predicted values obtained from the software. The optimum iodine number and burn off showed that steam as an activation agent was more appropriate than carbon dioxide.

Keywords: Activated carbon, Pistachio nut shell, Physical activation, Rotary reactor, Carbon dioxide, Steam