

تولید کربن فعال میان حفره از مخروط درخت کاج ایرانی (*Pinus eldarica*) با استفاده از فعال سازی شیمیایی برای جذب سدیم دودسیل بنزن سولفونات

از محلول آبی

سهیل ولی زاده^۱

حبیب الله یونسی^{۲*}

hunesi@modares.ac.ir

نادر بهرامی فر^۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۲/۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۰۲

چکیده

زمینه و هدف: امروزه آلودگی های ناشی از فاضلاب های حاوی سورفاکتانت ها یکی از عوامل عمده و شایع آلودگی های محیط زیستی به شمار می روند. سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS)، از مهم ترین و عمده ترین انواع سورفاکتانت ها محسوب می شود. هدف از این مطالعه سنتز کربن فعال میان حفره از مخروط درخت کاج ایرانی (*Pinus eldarica*) با استفاده از فعال سازی شیمیایی به منظور حذف سورفاکتانت سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) از محلول آبی در سیستم ناپیوسته می باشد.

روش بررسی: برای سنتز کربن فعال از فعال سازهای اسید فسفریک، پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید با نسبت های اشباع سازی متفاوت استفاده گردید. فرایند کربنیزاسیون در کوره سرامیکی تحت جریان گاز نیتروژن با دبی گاز ۱۰۰ ml/min در دمای ۷۵۰°C، میزان حرارتی ۸ °C/min و به مدت ۳ ساعت انجام شد. بیشترین سطح ویژه در نمونه فعال سازی شده با اسید فسفریک با نسبت اشباع ۲:۱ معادل ۱۵۸۰ m²/g به دست آمد. در سیستم ناپیوسته کارایی نمونه های کربن فعال تولید شده برای جذب SDBS از محلول آبی مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که کربن فعال تولید شده با استفاده از فعال ساز پتاسیم کربنات با درصد اشباع ۱:۰/۷۵ دارای بیشترین ظرفیت جذب معادل ۹۷/۵۶ mg/g بوده است. برای بررسی سینتیک واکنش از مدل های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای استفاده شد که نتایج بیانگر این بود که مدل شبه درجه دوم با $R^2 > 0/982$ از برازش بهتری با داده های تجربی برخوردار است. آزمایش واجذب با استفاده از ترکیبات مختلف انجام گرفت، اسیدسولفوریک و اتانول به ترتیب با ۶۵/۶۷ و ۴۰/۰۳ درصد بیشترین میزان واجذب را نشان دادند.

واژه های کلیدی: کربن فعال، پیرولیز، سدیم دودسیل بنزن سولفونات، سینتیک، جذب ناپیوسته.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته مهندسی محیط زیست، گرایش آلودگی های محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس.

۲*-(مسوول مکاتبات): دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس.

Production of mesoporous activated carbon from cone of Iranian pine tree (*Pinus eldarica*) using chemical activation for adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate from aqueous solution

Soheil Valizadeh¹

Habibollah Younessi^{2*}

hunesi@modares.ac.ir

Nader Bahramifar³

Abstract

Background and Objective: Recently pollution due to sewage containing surfactants has become a major cause of environmental pollution. Sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) is one of the most important types of surfactants. The purpose of this study was to synthesize activated carbon (AC) from Iranian pine cones (*Pinus eldarica*) for the removal of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) from aqueous solution in batch systems.

Method: The activated carbon samples were prepared using three activation agents including phosphoric acid, potassium carbonate and potassium hydroxide with different impregnation ratios. Pyrolysis process was performed in a ceramic furnace under a nitrogen gas flow rate of 100 ml/min with a heating rate of 8°C/min for 3 hours in 750 °C. Maximum surface area was obtained using synthesized activated carbon with H₃PO₄ in impregnation of 2:1 with 1580 m²/g. The synthesized activated carbon with three activating agents was used in the batch system to remove the SDBS from aqueous solution.

Findings: The results showed that activated carbon produced by potassium carbonate with impregnation ratio of 0.75:1 has the highest absorption capacity of 97.56 mg/g. The experimental kinetic data were analyzed by pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models. The result indicated that pseudo-second-order with R²>0.982 provided a better description of adsorption data. Desorption experiments were carried out using different compounds. Sulfuric acid and ethanol showed the highest desorption rates of 65/67 and 40/03%, respectively.

Keywords: Activated Carbon, Pyrolysis, Sodium Dodecylbenzene Sulfonate, Kinetics, Batch Adsorption.

1- Msc Graduated of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University.

2- Professor of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University. * (*Corresponding Author*)

3- Assistance Professor of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University.

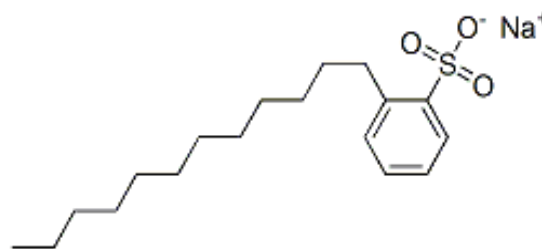
مقدمه

معدنی، آلومینا (۴)، زئولیت (۱)، سیلیکاژل، کاغذ صافی و کربن فعال (۵) انجام شده است.

کربن فعال دارای قابلیت‌های فراوانی شامل تصفیه فاضلاب، بازیافت حلال، حذف آلاینده‌های آلی از آب آشامیدنی، خالص‌سازی صنعتی، بازیافت مواد شیمیایی و استفاده‌های پزشکی می‌باشد و بارزترین مشخصه آن حذف انتخابی آلاینده‌هاست (۶). به‌علاوه کربن فعال در مواجهه با مواد اسیدی و نیز مواد سمی محیط‌زیست مقاوم است (۷). استفاده از پسماند کشاورزی و جنگلی به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌عنوان ماده خام برای تولید کربن فعال در سال‌های اخیر افزایش یافته است، زیرا علاوه بر تجدید پذیر بودن، این مواد ارزان قیمت و قابل دسترس نیز هستند (۸) و ایجاد ارزش اقتصادی می‌نمایند. در مقیاس آزمایشگاهی، محدوده وسیعی از مواد برای تولید کربن فعال مورد استفاده قرار می‌گیرد، مانند هسته‌های میوه، نیشکر، کاه برنج، ساقه ذرت، پوسته خرما، ساقه تنباکو، پوست فندق، پوسته نخود، لیگنین و خاک اره (۹).

در زمینه حذف SDBS مطالعات مختلفی با استفاده از جاذب‌های متفاوت انجام گرفته است. Heredia-Belteran و همکاران (۲۰۰۹)، از تانن برای جذب SDBS استفاده نمودند که نتیجه جذب معادل 0.96 mg/mg به دست آمد (۱۰). از طرفی Taffarel و همکاران (۲۰۱۰) (۱) از زئولیت اصلاح شده برای جذب SDBS استفاده کردند، که جذب در شرایط بهینه معادل 30.7 mg/g حاصل شد (۱). Wijanarko و همکاران (۲۰۰۶) از کربن فعال برای جذب SDBS استفاده کردند. نتایج با استفاده از ایزوترم فروندلیچ مورد آنالیز قرار گرفت که میزان جذب در محدوده $252.6 - 481.2 \text{ mg/L}$ به دست آمد (۲). Yang و همکاران (۲۰۰۷) از جاذب مونت موریلونیت برای جذب SDBS بهره گرفتند و به مقدار بهینه جذب معادل 60 mg/g دست یافتند (۱۱). Ozdemir و همکاران (۲۰۰۱) از جاذب پنی‌آیلین برای جذب SDBS بهره بردند و به مقدار بهینه جذب معادل 33 mg/g رسیدند (۱۲).

امروزه آلودگی‌های ناشی از فاضلاب‌های حاوی سورفاکتانت‌ها یکی از عوامل عمده و شایع آلودگی‌های محیط زیستی به‌شمار می‌روند. سورفاکتانت‌ها به‌طور گسترده در صنایعی مثل صنایع غذایی، کاغذ، آب‌کاری، محصولات آرایشی، نساجی، نفت و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱). سورفاکتانت‌ها انواع مختلف آنیونی، کاتیونی و غیر یونی دارند. در بین سورفاکتانت‌ها، آلکیل بنزن سولفونات (ABS) یک سورفاکتانت آنیونی متداول به‌شمار می‌رود (۲). ABS ها انواع مختلفی را شامل می‌شوند که SDBS شاخه‌ای از مهم‌ترین و عمده‌ترین انواع آن محسوب می‌شود. وزن مولکولی این ماده 349 g/mol و ساختار مولکولی آن شامل یک حلقه بنزنی در یک سو و یک زنجیره خطی بلند در سوی دیگر آن می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار شیمیایی سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS)

Figure 1- Chemical structure of sodium dodecyl benzene sulfonate

SDBS به‌دلیل تجزیه‌ناپذیری بیولوژیکی و نیز دشوار و هزینه‌بر بودن حذف آن، به معضل بزرگی در تصفیه فاضلاب تبدیل شده است. هم‌چنین این آلاینده که عمدتاً در مواد شوینده استفاده گسترده‌ای دارد، با ورود به شبکه فاضلاب شهری، به‌راحتی وارد محیط زیست می‌شود (۲). ورود این مواد به طبیعت پیامدهای منفی بسیاری را به همراه دارد، زیرا یکی از محصولات تجزیه آن سولفونیل کربوکسیلات می‌باشد که به مدت طولانی در طبیعت باقی خواهد ماند (۳). مطالعات جذب سورفاکتانت‌ها عمدتاً بر روی سطوح جامد آب‌دوست مثل سیلیکون اکسید (سیلیکا)، رزین‌های پلیمری، اکسیدهای

۲۰ گرم از ماده اولیه خشک شده توزین گردید. سپس با اسید فسفریک صنعتی با نسبت‌های ۱:۱، ۱/۵:۱، ۲:۱، ۲/۵:۱، ۳:۱ و ۴:۱، و با پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید با نسبت‌های ۱:۲، ۱:۰/۵، ۱:۰/۷۵، ۱:۱، ۱:۱/۵ و ۲:۱ مخلوط شده و به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم زده شد، به طوری که فعال‌ساز به‌طور کامل درون ماده اولیه نفوذ کند. سپس در آن در دمای 105°C به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت تا خشک گردد. بعد از خشک شدن نمونه، فرایند کربنیزاسیون در کوره سرمایی ته‌نشست بخار شیمیایی تحت جریان نیتروژن با خلوص ۹۹/۹ درصد، جریان گاز 100 ml/min ، میزبان دمایی 8°C/min و دمای بیشینه 750°C به انجام رسید. بعد از فعال‌سازی، نمونه از رآکتور خارج و توزین گردید. به‌منظور جداسازی باقیمانده مواد فعال‌ساز و یا ترکیبات احتمالی ایجاد شده طی فرایند پیرولیز، نمونه تهیه شده از اسید فسفریک به‌طور متوالی با محلول سدیم هیدروکسید (1 mol/dm^3)، و نمونه تهیه شده از پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید به‌طور متوالی با محلول هیدروکلریک اسید (1 mol/dm^3)، و سپس با آب داغ و سرانجام با آب مقطر سرد شسته شده تا pH به محدوده ۶ تا ۷ برسد. سپس نمونه در دمای 105°C به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

آنالیز سدیم دودسیل بنزن سولفونات

برای رسم منحنی کالیبراسیون، محلول SDBS در غلظت‌های مختلف تهیه شد. ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول مادر SDBS (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) ساخته شد. به‌منظور تنظیم pH، از دستگاه pH متر (WTW- multiline p4) و نیز از NaOH و HCl یک مولار استفاده گردید. هم‌چنین اندازه‌گیری SDBS به روش UV-vis spectra (۱۳) انجام شد. ابتدا 50 mg/l محلول SDBS با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در محدوده $200\text{--}800\text{ nm}$ متر اسکن گردید و تنها یک پیک جذب در طول موج 224 nm نشان داد که به دلیل حضور حلقه بنزنی در ترکیب SDBS می‌باشد (۱۳). بنابراین اندازه‌گیری غلظت SDBS در محلول، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر شرکت Perkin elmer، مدل

با توجه به هزینه نسبتاً بالای تولید کربن فعال با کیفیت و دارای سطح ویژه بالا، استفاده از مواد اولیه ارزان و قابل دسترس در اولویت قرار گرفت. بنابراین تحقیق حاضر با هدف تولید کربن فعال از مخروط درخت کاج ایرانی (*Pinus eldaica*) با استفاده از سه فعال‌ساز اسید فسفریک (H_3PO_4)، پتاسیم کربنات (K_2CO_3) و پتاسیم هیدروکسید (KOH)، تعیین خصوصیات آن و کاربرد آن در جذب سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) در سیستم ناپیوسته، انجام شد. هم‌چنین با استفاده از داده‌های تعادلی جذب، سینتیک واکنش با استفاده از سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون‌ذره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. به‌علاوه قابلیت ترکیبات مختلف در فرآیند واجذب SDBS از کربن فعال بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

به‌منظور تولید کربن فعال، مخروط درخت کاج ایرانی (*Pinus eldaica*) به‌عنوان پیش‌ماده، از پارک ملت شهرستان درگز در استان خراسان رضوی جمع‌آوری گردید. سپس شستشو و بعد از خشک شدن به ذرات با اندازه ۲-۳ میلی‌متر تبدیل شد. در مرحله بعد با استفاده از آسیاب دورانی، پودر شده و از الک با مش ۶۰ میکرون عبور داده شد. در نهایت ماده اولیه پودر شده در آن در دمای 105°C خشک گردید.

مواد شیمیایی

سدیم دودسیل‌بنزن سولفونات ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$) از شرکت (Acros American)، فسفریک اسید (H_3PO_4)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ (HCl)، نیتریک اسید (HNO_3)، سولفوریک اسید (H_2SO_4)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)، استون ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) و ۲-پروپانول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) از شرکت مرک (Merck Germany)، پتاسیم کربنات (K_2CO_3) و پتاسیم هیدروکسید (KOH) نیز از شرکت شارلو (Scharlo Spanish)، خریداری گردید. هم‌چنین نمونه کربن فعال تجاری از شرکت Loba chemie, India تهیه شد.

روش بررسی

تولید کربن فعال

متناسب با تعداد سایت‌های اشغال نشده در سطح جاذب است.

مدل سینتیکی درجه اول به صورت معادله (۱) می‌باشد:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (K_1 * t) / 2.303 \quad (1)$$

که q و q_m ، میزان جذب رنگ در زمان t و زمان موازنه، و K_1 ثابت میزان جذب (min^{-1}) می‌باشند. بنابراین ثابت K_1 از شیب پلات $\log(q_e/q_e - q)$ بر زمان t به دست می‌آید.

مدل شبه درجه دوم

در مدل شبه درجه دوم فرض بر این است که جذب شیمیایی، کنترل کننده پدیده جذب است و سرعت اشغال سایت‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد سایت‌های اشغال نشده می‌باشد.

مدل سینتیکی درجه دوم به صورت معادله (۲) ارایه شده است:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

K_2 ، ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم (g/mg.min)، q_e و q ، میزان SDBS جذب شده در زمان موازنه (mg/g) و t زمان (min) می‌باشند. از رسم نمودار t/q بر t مقدار ثابت K_2 و هم‌چنین q_e محاسبه می‌گردد (۱۶). برای رسم نمودارها و تطابق داده‌ها با معادلات، نرم‌افزار SigmaPlot 12.0 مورد استفاده قرار گرفت.

مدل نفوذ درون ذره‌ای

فرم خطی مدل نفوذ درون ذره‌ای (۱۷) نیز به صورت معادله (۳) بیان می‌شود که K_p ، میزان ثابت نفوذ درون ذره‌ای است ($\text{mg/g.min}^{-1/2}$) و مقدار C ایده‌ای را در ارتباط با ضخامت لایه بیان می‌کند:

$$q_t = K_p \cdot t^{1/2} + C \quad (3)$$

فرایند واجذب سدیم دودسیل بنزن سولفونات

برای تعیین بهترین ماده به منظور واجذب SDBS از سطح کربن فعال، از ۹ ترکیب مختلف استفاده شد. این مواد شامل کلریدریک اسید، سولفوریک اسید، اسید نیتریک، اتانول، استون، ۲- پروپانول، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم کربنات و سدیم هیدروکسید می‌باشند. ابتدا فرآیند جذب با استفاده از 50 g/l کربن فعال در 50 mg/l سدیم دودسیل بنزن سولفونات، به مدت ۳۰ دقیقه انجام پذیرفت. سپس کربن فعال موجود در محلول توسط کاغذ صافی

Lambda 25 Uv/Vis Spectrometer و در طول موج

۲۲۴ nm انجام پذیرفت

فرآیند جذب ناپیوسته

آزمایش‌ها در سیستم ناپیوسته با استفاده از نمونه‌های کربن فعال تولیدشده با هر سه فعال‌ساز، در شرایط کاملاً یکسان شامل pH خنثی برابر ۷، حجم محلول SDBS معادل ۱۰۰ میلی‌لیتر با غلظت 50 mg/l ، در حضور 0.5 گرم در لیتر کربن فعال و در دمای 25°C به مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. میانگین غلظت سورفاکتانت‌ها در فاضلاب‌های خانگی بین $1-10 \text{ mg/l}$ می‌باشد. با توجه به این که میزان تولید آن‌ها از کارخانه‌ها و صنایع تولیدکننده سورفاکتانت‌ها به ندرت به بیش از 50 mg/l می‌رسد (۱۴) و عمدتاً در محدوده $25-50 \text{ mg/l}$ می‌باشد، بنابراین در این مطالعه از غلظت 50 mg/l استفاده گردیده است.

برای انجام آزمایش، 100 میلی‌لیتر محلول SDBS با غلظت 50 میلی‌گرم بر لیتر در ارلن‌مایر 250 میلی‌لیتری ریخته شد و سپس pH و دما در مقادیر تعیین شده تنظیم گردید. بعد از اضافه کردن 0.5 g/l جاذب به این محلول، به منظور اختلاط جاذب و محلول SDBS از مگنت و هم زن مغناطیسی استفاده شد. در فواصل زمانی مشخص با استفاده از فیلتر سرنگی پروبیلنی 0.45 میکرومتر نمونه‌گیری به انجام رسید. در نهایت میزان SDBS باقی‌مانده در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج 224 nm قرائت شد.

سینتیک جذب

معادلات سینتیک جذب برای بررسی مکانیسم‌های کنترل کننده فرایند جذب مانند نفوذ، جذب سطحی، جذب درون مولکولی و جذب شیمیایی استفاده می‌گردند. در این مطالعه از سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای بهره گرفته شد.

مدل شبه درجه اول

اگر عامل کنترل کننده جذب، نفوذ در لایه مرزی جاذب باشد، سینتیک جذب معمولاً از مدل شبه درجه اول (۱۵) تبعیت می‌کند. بنابراین تغییرات در میزان جذب در مقابل زمان،

تجزیه لیگنین در دمای پایین (170°C - 160°C) شروع می‌شود و این فرآیند آهسته تا دمای 900°C ادامه می‌یابد. بخش دوم ترکیب بیوماس، که شروع به تجزیه می‌کند، همی سلولز و بعد از آن سلولز می‌باشد. کربونیزاسیون معمولاً در دمای کمتر از 800°C اتفاق می‌افتد. تجزیه این دو پلیمر در محدوده دمایی 400°C - 200°C روی می‌دهد. بنابراین مقدار بیشتر لیگنین منجر به کارایی بیشتر زغال می‌شود (۱۸). مخروط کاج به دلیل داشتن خاکستر کم، کربن بالا و خلل و فرج زیاد، پیش‌ماده‌ای مطلوب برای تولید کربن فعال محسوب می‌شود.

برای انجام آنالیز BET از دستگاه Quantachrome American NovaWin ۲ ساخت کشور آمریکا استفاده شد. برای انجام آنالیز SEM نیز ساختار منافذ و مورفولوژی سطح خارجی کربن فعال سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (China ۳۲۰۰ KYKY, EM) ارزیابی گردید. نتایج آنالیز BET و ویژگی‌های بافتی نمونه‌های کربن فعال در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های بافتی کربن فعال پودری تهیه شده از

مخروط درخت کاج

Table 2- - Textural properties of activated carbon powder prepared from cone of pine tree

| V _{meso} (%) | V _{total} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) | نمونه |
|-----------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ۱۹/۶۹ | ۰/۳۰۳ | ۶۳۸/۴ | (۱:۱) H ₃ PO ₄ |
| ۲۳/۹۳ | ۰/۷۷۰ | ۱۵۱۹ | :۱) H ₃ PO ₄ |
| ۲۷/۳۲ | ۰/۸۰۲ | ۱۵۸۰ | (۲:۱) H ₃ PO ₄ |
| ۲۴/۳۴ | ۰/۵۷۷ | ۱۰۵۹ | :۱) K ₂ CO ₃ |
| ۴۳/۵۲ | ۰/۷۷۵ | ۱۲۰۱ | :۱) K ₂ CO ₃ |
| ۳۴/۰۰ | ۰/۶۴۲ | ۱۰۸۰ | (۱:۱) K ₂ CO ₃ |
| ۲۱/۹۴ | ۰/۵۰۶ | ۹۳۲ | (۰/۵:۱) KOH |
| ۲۸/۵۷ | ۰/۶۴۹ | ۱۱۶۴ | :۱) KOH |
| ۳۸/۲۲ | ۰/۹۷۶ | ۹۲۴ | (۱:۱) KOH |

در نمونه‌های کربن فعال تولید شده با استفاده از فعال‌ساز اسیدفسفریک با افزایش درصد اشباع، سطح ویژه نیز افزایش می‌یابد، زیرا در غلظت‌های پایین اسید فسفریک، بافت مواد لیگنوسلولزی به‌خوبی تخریب نمی‌شود و تخلخل کربن فعال

جداسازی شده و در آون در دمای 70°C خشک گردید. فرایند واجذب با استفاده از کربن فعال خشک شده و 10 میلی‌لیتر محلول 2 مولار از هر یک از 9 ترکیب مختلف به مدت 30 دقیقه انجام شد. در پایان مرحله واجذب، میزان غلظت SDBS باقیمانده در محلول واجذب کننده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مورد سنجش قرار گرفت.

نتایج و بحث

تعیین ویژگی‌های کربن فعال

برای شناسایی ویژگی‌های پیش ماده، آنالیزهای مختلفی شامل آنالیز تقریبی، آنالیز عنصری و آنالیز ترکیبات انجام پذیرفت. برای شناسایی ویژگی‌های کربن فعال نیز آنالیزهای اندازه‌گیری سطح ویژه^۷ (BET) و میکروسکوپ الکترونی پیمایشی^۸ (SEM) به انجام رسید. قابل ذکر است که برای انجام این آنالیزها از نمونه‌های کربن فعال تولید شده از فعال‌سازهای اسید فسفریک (نسبت‌های اشباع ۱، ۱/۵ و ۲)، پتاسیم کربنات (نسبت‌های اشباع ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱) و پتاسیم هیدروکسید (نسبت‌های اشباع ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱) استفاده شد. جدول (۱) آنالیز نهایی، تقریبی و ترکیبی پودر مخروط کاج را نشان می‌دهد.

جدول ۱- آنالیز نهایی، تقریبی و ترکیبی پودر مخروط کاج

Table 1- Final, approximate and compound analysis of pine cone powder

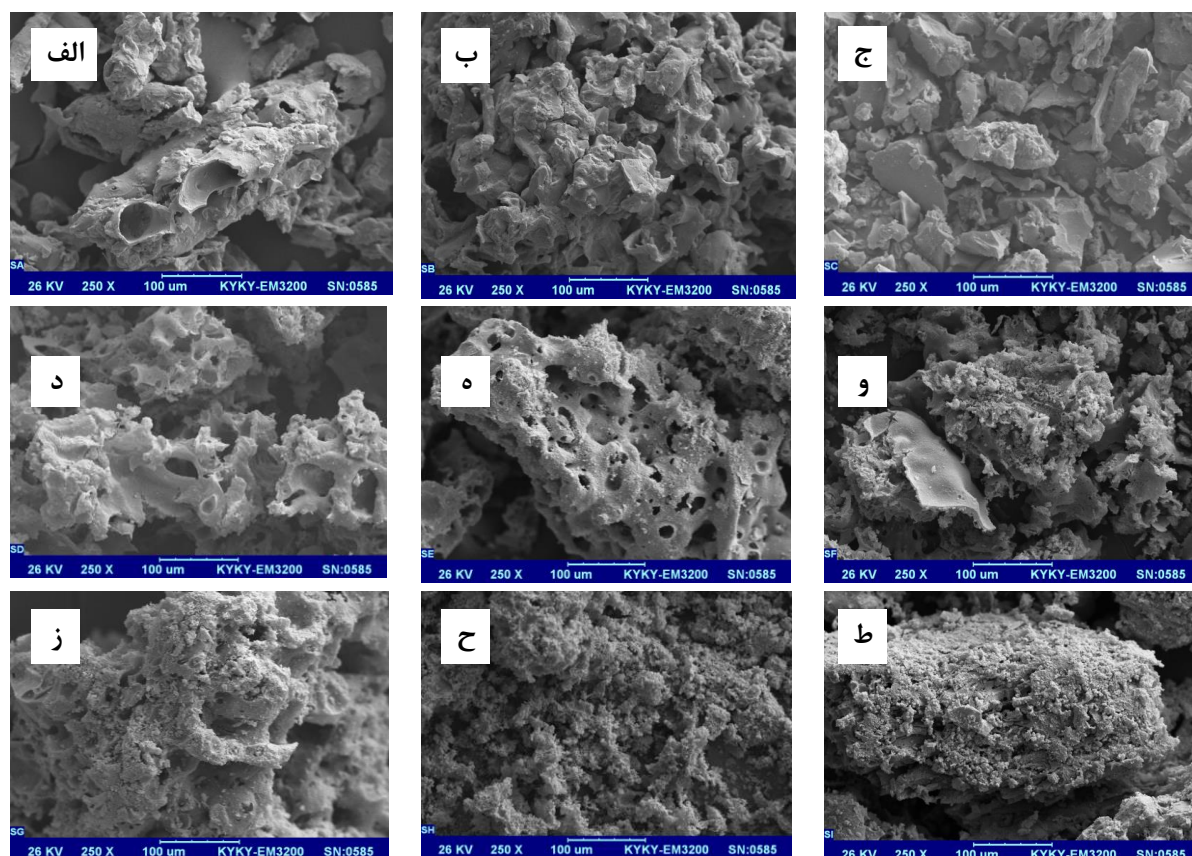
| آنالیز ترکیبات (درصد وزنی) | | آنالیز نهایی (درصد وزنی) | | آنالیز تقریبی (درصد وزنی) | |
|----------------------------|---------------|--------------------------|---------|---------------------------|------------------------------------|
| ۳۴/۸۴ | سلولز | ۴۲/۹۰ | کربن | ۱۰/۹۴ | رطوبت |
| ۱۶/۷۵ | همی سلولز | ۰/۷۹ | هیدروژن | ۶۴/۸۶ | مواد فرار |
| ۳۶/۴۰ | لیگنین | ۰/۸۱ | نیتروژن | ۶/۴۷ | خاکستر |
| ۱۲/۰۱ | مواد استخراجی | - | سولفور | ۱۷/۷۳ | کربن ثابت |
| | | ۵۵/۵۱ | اکسیژن | ۱۷/۷۷ | ارزش حرارتی (MJ.Kg ⁻¹) |

1-Brunauer- Emmet- Teller

2-Scanning Electron Microscope

اسید فسفریک باعث مسدود شدن بسیاری از حفرات می‌گردد. در نمونه‌های کربن فعال تولید شده با استفاده از هر دو فعال‌ساز پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید، میزان سطح ویژه تا نسبت اشباع ۰/۷۵ افزایش و بعد از آن کاهش می‌یابد، زیرا هر دو فعال‌ساز به دلیل وجود پتاسیم دارای مکانیسم تقریباً مشابهی می‌باشند. شکل (۲) نیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM) مربوط به نمونه‌های کربن فعال را نشان می‌دهد:

کمتر است، در حالی که در نسبت اشباع بالاتر با افزایش تماس مواد لیگنوسلولوزی با اسید فسفریک تخلخل کربن فعال تولیدی افزایش می‌یابد. به همین دلیل با افزایش درصد اشباع، میزان حجم کل حفره‌ها نیز افزایش می‌یابد. دلیل عدم افزایش خطی میزان سطح ویژه کربن فعال متناسب با نسبت‌های اشباع از ۱ تا ۲ این است که با وجود تماس بیشتر عامل فعال‌ساز و ایجاد حفرات بیشتر، فسفات ایجاد شده ناشی از استفاده بیش از حد



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از کربن فعال: (الف-ج) H_3PO_4 ، (د-و) K_2CO_3 ، (ز-ط) KOH .
Figure 2- Scanning Electron Microscope images of activated carbon: A-C. H_3PO_4 , D-F. K_2CO_3 , F-H. KOH

کربن فعال تولید شده با استفاده از اسید فسفریک با نسبت فعال سازی (۲:۱) بیشترین مساحت سطح را نشان داد.

جدول (۳) مقایسه نتایج حاصل از آنالیز BET را برای کربن فعال حاصل از پیش ماده‌ها و فعال‌سازهای مختلف که در سایر مطالعات انجام شده است نشان می‌دهد. در مطالعه حاضر نمونه

جدول ۳- مقایسه نتایج آنالیز BET برای نمونه‌های کربن فعال تهیه شده با پیش ماده ها و فعال سازهای مختلف

Table 3- Comparison of BET analysis results for activated carbon samples prepared with various precursors and activation agents.

| منبع | تعیین ویژگی ها | | دمای تولید کربن فعال | ماده فعال ساز (نسبت فعال سازی) | پیش ماده |
|--------|----------------|----------------|----------------------|--------------------------------------|-------------|
| | حجم کل | مساحت سطح ویژه | | | |
| ۹ | ۰/۸۹ | ۱۷۲۰ | ۵۰۰ | (۱/۵) H ₃ PO ₄ | ساقه پنبه |
| ۱۹ | ۰/۹۷۶ | ۱۸۷۵ | ۴۵۰ | (۱/۵) H ₃ PO ₄ | چوب |
| ۲۰ | ۰/۳۶ | ۱۶۳۵ | ۸۰۰ | (۱) KOH | تفاله زیتون |
| ۲۱ | ۰/۸۴ | ۱۵۳۵ | ۶۰۰ | (۱) ZnCl ₂ | هسته هلو |
| ۲۲ | ۰/۸۴ | ۱۵۶۶ | ۵۰۰ | (۱) ZnCl ₂ | هسته گیلاس |
| ۲۳ | ۰/۳۳ | ۸۳۵ | ۶۰۰ | (۳) K ₂ CO ₃ | چوب پنبه |
| ۲۴ | - | ۱۱۷۰ | ۸۰۰ | (۱) K ₂ CO ₃ | پوسته نخل |
| مطالعه | ۰/۸۰۲ | ۱۵۸۰ | ۷۵۰ | (۲) H ₃ PO ₄ | مخروط کاج |

است که با افزایش میزان پتاسیم هیدروکسید مصرفی، میزان گروه‌های OK- افزایش یافته و بنابراین مقداری از آن‌ها طی فرایند شست‌شو حذف نمی‌شود و باعث مسدود شدن حفرات و کاهش تخلخل می‌گردد.

اثر فعال سازها و نسبت‌های فعال سازی مختلف در حذف SDBS

نمونه‌های کربن فعال تولیدشده با استفاده از پیش‌ماده مخروط کاج و سه فعال ساز اسید فسفریک، پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید، با درصد اشباع‌های مختلف برای فرایند جذب ناپیوسته SDBS از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفتند. هم- چنین برای بررسی اثر کلی فرآیند فعال سازی بر روی ویژگی‌های کربن فعال، نمونه‌ای از کربن فعال هم بدون استفاده از فعال ساز (W/oAA) و فقط با استفاده از فرایند کربنیزاسیون تولید گردید. سپس کارایی و عملکرد آن‌ها و نیز کربن فعال تجاری (CAC) خریداری شده در جذب SDBS مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

مطابق شکل (۳) میزان کارایی جذب (qe) برای نمونه‌های کربن فعال مربوط به هر سه فعال ساز بیش از کربن فعال بدون استفاده از فعال ساز و کربن تجاری به دست آمد. این نشان‌دهنده

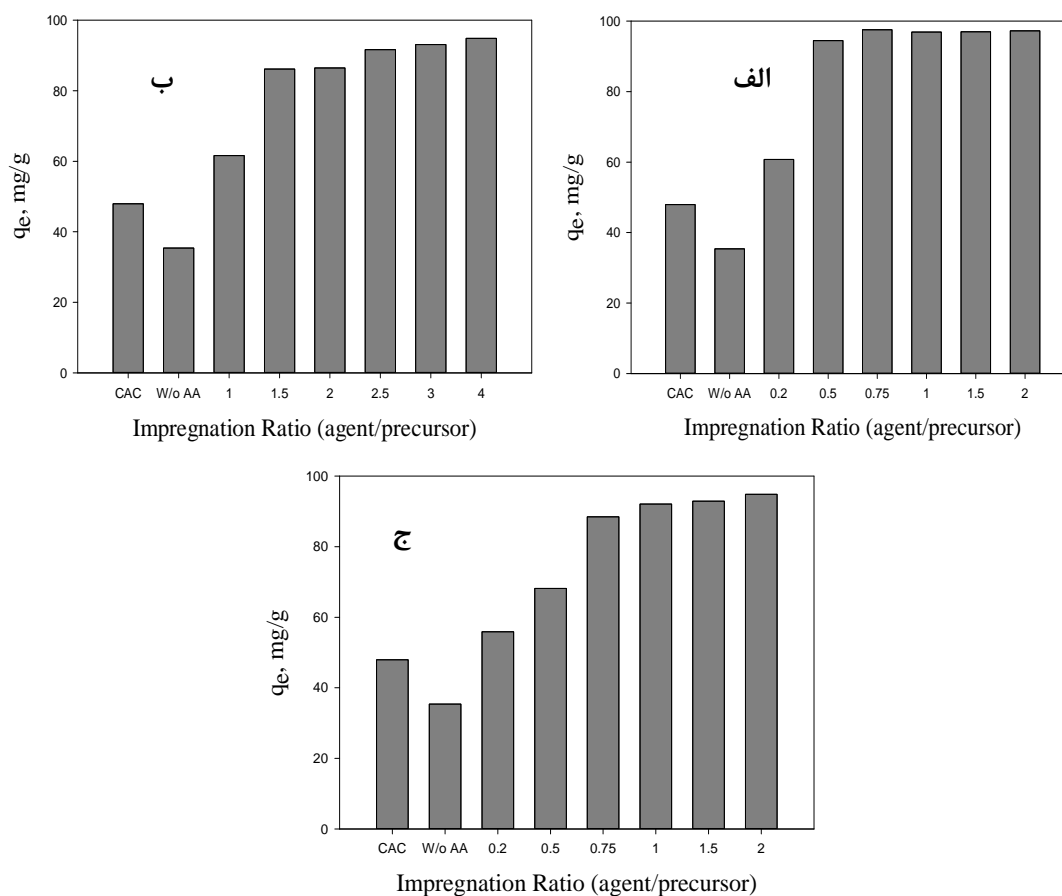
تصاویر SEM از نمونه‌های کربن فعال نشان می‌دهد که در نمونه‌های اشباع شده با اسید فسفریک (شکل ۲، الف-ج)، تغییر شکلی زیادی در ساختار فیبری مشاهده نمی‌شود که دلیل آن به وجود آمدن اتصالات ثابت در گام فعال سازی است. کربن فعال تولید شده با فعال ساز فسفریک اسید ترتیبی از کانال‌های موازی را نشان می‌دهند و دارای تخلخل زیاد و سطح ویژه بالایی می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد با افزایش نسبت اشباع فعال ساز به پیش‌ماده از ۱ تا ۲، تخلخل افزایش و اندازه ذرات کاهش می‌یابد، زیرا با افزایش اسید فسفریک، میزان و مقدار تماس آن با پیش‌ماده افزایش یافته و با تبخیر شدن در فرایند کربنیزاسیون، دیواره آن را تخریب نموده و تخلخل بیشتری حاصل می‌نماید. در نمونه‌های کربن فعال تولید شده با استفاده از فعال ساز پتاسیم کربنات (شکل ۲، د-و)، از بین رفتن ساختار فیبری پیش‌ماده باعث ایجاد حفرات بسیاری در سطح کربن فعال شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد، با افزایش درصد اشباع فعال ساز به پیش‌ماده از ۰/۵ تا ۰/۷۵، میزان حفرات افزایش یافته و اندازه آن‌ها به‌طور مشخصی کاهش می‌یابد و در نسبت یک تا حدود زیادی ساختار این حفرات از بین می‌رود. در نمونه‌های کربن فعال تولید شده توسط فعال ساز پتاسیم هیدروکسید (شکل ۲، ز-ط) نیز روال به این صورت است که تخلخل تا نسبت اشباع ۰/۷۵ افزایش یافته و بعد از آن کاهش می‌یابد. دلیل این امر هم آن

1- Without activation agent

2- Commercial activation agent

راندمان و کارایی بیشتری نسبت به کربن‌های فعال تولیدشده با استفاده از فسفریک اسید در جذب SDBS دارند، زیرا با نسبت‌های اشباع کمتری از میزان ظرفیت جذب بالاتری برخوردار هستند. شکل (۳) میزان ظرفیت جذب SDBS را برای نمونه‌های کربن فعال تولید شده در مقایسه با کربن فعال تجاری نشان می‌دهد.

اثر فرآیند فعال‌سازی بر افزایش میزان سطح ویژه و حجم کلی حفرات می‌باشد. از طرفی این افزایش سطح ویژه و حجم حفرات باعث افزایش سرعت واکنش SDBS و کربن فعال شده و در نهایت میزان سرعت حذف آن را از محلول آبی افزایش می‌دهد. هم‌چنین نتایج فرآیند جذب ناپیوسته و بررسی مقادیر ظرفیت جذب (q_e) نشان می‌دهد که کربن‌های فعال تولیدشده با استفاده از دو فعال‌ساز پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید



شکل ۳- میزان ظرفیت جذب SDBS توسط الف. اسید فسفریک، ب. پتاسیم کربنات و ج. پتاسیم هیدروکسید (غلظت

محلول ۵۰ mg/l، مقدار جاذب ۰/۵ g/l، pH=7، دمای ۲۵°C و زمان ۱۲۰ دقیقه)

Figure 3- adsorption capacity of SDBS by A. Phosphoric Acid, B. Potassium Carbonate and C. Potassium Hydroxide (concentration of solution 50 mg / l, adsorbent amount 0.5 g / l, pH=7, temperature 25 ° C and time 120 minutes)

بیشترین کارایی جذب (R) و ظرفیت جذب (q_e) به ترتیب با (۵۵/۸۹٪ و ۵۶/۷۷ mg/g) و (۹۴/۴۶٪ و ۹۷/۵۶ mg/g) برای کربن فعال تولیدشده با پتاسیم هیدروکسید با نسبت اشباع ۰/۲ و کربن فعال تولیدشده با پتاسیم کربنات با نسبت اشباع ۰/۷۵

مقایسه نتایج جذب نشان داد که کربن فعال تولیدشده با پتاسیم کربنات دارای کارایی بیشتری در مقایسه با کربن فعال تولیدشده با استفاده از دو فعال‌ساز دیگر و نیز کربن فعال تجاری می‌باشد. در بین کربن‌های فعال تولیدشده، کمترین و

افزایش می‌یابد. نتایج آزمون اندازه‌گیری سطح ویژه این روند را تأیید می‌کند، زیرا میزان سطح ویژه کربن فعال تولیدشده با اسید فسفریک در نسبت‌های اشباع ۱، ۱/۵ و ۲، به ترتیب ۶۳۸، ۱۵۱۹ و $1580 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد. همچنین مطابق شکل (۳) در کربن فعال تولیدشده با پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید میزان ظرفیت جذب به ترتیب تا نسبت اشباع ۰/۷۵ به طور چشمگیری افزایش یافته و بعد از آن این روند مشاهده نمی‌شود. نتایج آنالیز اندازه‌گیری سطح ویژه، تأییدکننده این روند می‌باشد. جدول (۴) مقایسه نتایج به دست آمده از جذب SDBS در این مطالعه را با نتایج حاصل از سایر مطالعات نشان می‌دهد.

به دست آمد. این نتایج با توجه به میزان سطح ویژه و درصد مزوحفرات در آنالیز سطح ویژه مورد تأیید قرار می‌گیرد. میزان کارایی جذب (R) و ظرفیت جذب (qe) برای W/oAA و CAC، به ترتیب ۳۴/۵۶ درصد و $37/35 \text{ mg/g}$ و $46/40$ درصد و $47/12 \text{ mg/g}$ به دست آمد. مقادیر حاصله برای W/oAA، کاهش بسیاری را نسبت به نمونه‌های فعال‌سازی شده نشان می‌دهد که این نشان‌دهنده اثر فرآیند فعال‌سازی در افزایش تخلخل و سطح ویژه کربن فعال و نهایتاً افزایش راندمان و ظرفیت جذب SDBS از محلول آبی می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در کربن فعال تولیدشده با اسید فسفریک میزان ظرفیت جذب تا نسبت ۱/۵ افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهد و بعد از آن تا نسبت ۴ با شیب بسیار کمی

جدول ۴- مقایسه بیشینه ظرفیت جذب (qe) به دست آمده در سایر مطالعات تحت شرایط آزمایش مختلف

Table 4- Comparison of maximum adsorption capacity (qe) obtained in other studies under different experimental conditions

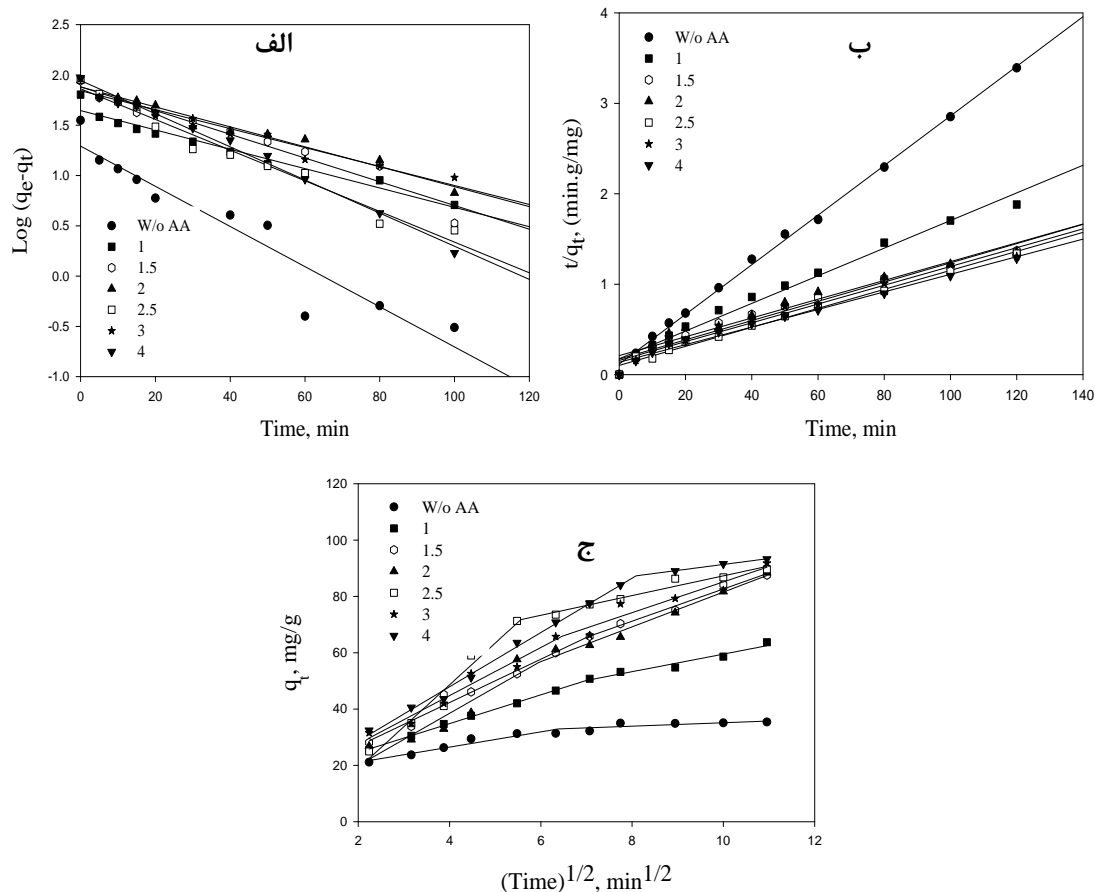
| منبع | ظرفیت جذب (g/g) | غلظت اولیه محلول (mg/l) | مقدار جاذب (g/l) | زمان تماس (دقیقه) | دما | pH | مساحت سطح ویژه (m^2/g) | نوع جاذب |
|--------|-----------------|-------------------------|------------------|-------------------|-----|-----|--|---------------------------------------|
| ۲۵ | ۳۰ | - | ۵ | - | ۷۰ | ۵/۵ | ۱۰/۵۵ | زغال سنگ |
| ۲۶ | ۴۶۸/۸ | ۲۵۰ | ۱ | ۳ | ۲۵ | ۷ | ۱۶۰۰ | کربن فعال |
| ۲۷ | ۱۵۸/۲ | ۲۵۰ | ۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۷ | ۱۴۰۰ | کربن فعال + |
| ۱۱ | ۶۰ | - | ۲۵ | ۱۲ | ۲۵ | - | ۶۰/۹ | مونت موریلونیت |
| ۱۰ | ۹۶۰ | ۱۰۳/۲ | ۰/۰۵ | ۲ | ۲۰ | ۴/۹ | - | تانن |
| ۱ | ۳۰/۷ | - | ۲/۵ | ۳ | ۲۰ | ۶ | - | زئولیت اصلاح شده با CTAB ^۱ |
| مطالعه | ۹۷/۵۶ | ۵۰ | ۰/۵ | ۲ | ۲۵ | ۷ | ۱۲۰۱ | کربن فعال |

1- Cetyl trimethylammonium bromide

سینتیک جذب

مربوط به مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای را نشان می‌دهد:

در این مطالعه، از سه مدل سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای پیش‌بینی ساز و کار جذب SDBS بر روی کربن فعال استفاده شد. شکل (۴) نمودارهای



شکل ۴- مدل‌های سینتیکی فرایند جذب SDBS بر روی کربن فعال تولید شده با H₃PO₄. الف. مدل شبه درجه اول، ب.

مدل شبه درجه دوم، ج. مدل نفوذ درون ذره ای

Figure 4 - The kinetic models of the SDBS adsorption process on activated carbon produced by H₃PO₄, A. pseudo-first-order model, B. pseudo-second-order model, C. intraparticle diffusion model

بیشتر از مقادیر به دست آمده برای دو مدل سینتیکی دیگر می‌باشد. بنابراین مدل شبه درجه دوم برآزش بیشتری را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد و جذب SDBS از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌نماید. این مورد بیانگر آن است که جذب SDBS به وسیله کربن فعال به واسطه فرآیندهای شیمیایی که مرتبط با اشتراک یا تبادل الکترون است، اتفاق می‌افتد. در واقع یون‌های موجود در محلول از طریق پیوند شیمیایی که معمولاً کووالانسی است به سطح جاذب متصل می‌شوند. نتایج حاصل از مطالعات Taffarel و همکاران (۲۰۱۰) (۱) و

برای هر یک از فعال‌سازها، مدل‌های سینتیکی ذکر شده مورد بررسی قرار گرفتند و پارامترهای مربوط به آن‌ها مطابق جدول (۵) محاسبه گردید. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، نتایج بررسی معادلات سینتیکی نشان می‌دهد که داده‌های جذب SDBS بر روی کربن فعال تولید شده از هر سه فعال‌ساز با مدل شبه درجه دوم مطابقت دارد زیرا میزان R₂ در نمونه‌های کربن فعال حاصل شده از اسید فسفریک، پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید به ترتیب در محدوده ۰/۹۹۷-۰/۹۵۱، ۰/۹۹۹-۰/۹۳۹ و ۰/۹۹۹-۰/۹۵۳ واقع شده است که

آن‌ها در مقایسه با نمونه‌های کربن فعال تولیدشده از فسفریک اسید مربوط می‌شود. زیرا قطر حفرات بزرگ امکان در دسترس قرار گرفتن سطح فعال بیشتری را در مدت زمان کوتاه‌تری فراهم می‌آورد. زمانی که قطر حفرات کوچک مدت زمان بیشتری را برای در دسترس قرار گرفتن تمام جایگاه‌های فعال برای جذب SDBS می‌طلبد، بنابراین سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

Zhang و همکاران (۲۰۰۶) (۲۹) نیز نشان دهنده تبعیت فرایند جذب SDBS از مدل شبه درجه دوم می‌باشند. بنابراین نتایج حاصل از این مطالعه را تایید می‌نمایند. ضریب ثابت K_2 در فرایند جذب با استفاده از نمونه‌های کربن فعال تولیدشده با پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید بیش از نمونه‌های کربن فعال تولیدشده از فسفریک اسید می‌باشد. این نشان‌دهنده سرعت بیشتر واکنش SDBS با کربن‌های فعال تولیدشده از این دو فعال‌ساز می‌باشد. دلیل این امر به قطر بیشتر حفرات

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جذب SDBS توسط

کربن‌های فعال تولید شده از سه فعال‌ساز

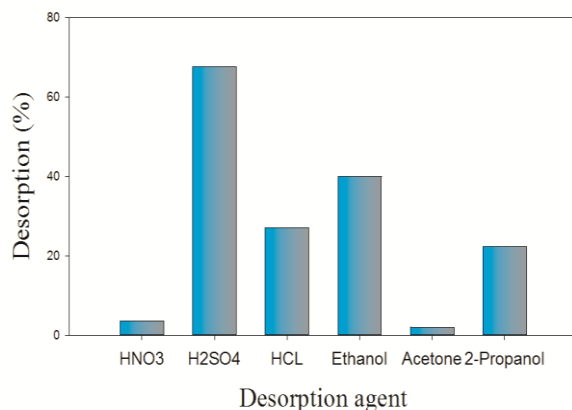
Table 5- Parameters of pseudo-first-order kinetics, pseudo-second-order, and intraparticle diffusion models for adsorption of SDBS by the activated carbons produced from three activation agents

| فعال ساز | نسبت اشباع | q_{exp} (mg/g) | مدل شبه درجه اول | | | مدل شبه درجه دوم | | | مدل نفوذ درون ذره‌ای | | |
|--------------------------------|------------|------------------|------------------------|--------------------|-------|------------------------|--------------------|-------|---|------------------|-------|
| | | | $K_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{mg/g})$ | R^2 | $K_2(\text{g/mg.min})$ | $q_e(\text{mg/g})$ | R^2 | $K_p(\text{mg.g}^{-1/2}.\text{min}^{-1/2})$ | $C(\text{mg/g})$ | R^2 |
| H ₃ PO ₄ | WA | ۳۲/۶۷ | ۰/۰۴۶ | ۱۹/۶ | ۰/۹۰۷ | ۰/۰۰۶۲ | ۳۴/۵۰ | ۰/۹۹۷ | ۱/۶۰ | ۲۱/۰۲۸ | ۰/۸۶۴ |
| | ۱ | ۶۱/۶۴ | ۰/۰۲۲ | ۴۴/۳ | ۰/۹۵۹ | ۰/۰۰۱۸ | ۵۶/۷۶ | ۰/۹۸۱ | ۴/۲۶ | ۱۸/۰۸ | ۰/۹۸۲ |
| | ۱/۵ | ۸۷/۴۰ | ۰/۰۲۷ | ۷۶/۲ | ۰/۹۵۰ | ۰/۰۱۲ | ۷۷/۳۷ | ۰/۹۶۹ | ۶/۸۷ | ۱۵/۱۳ | ۰/۹۸۸ |
| | ۲ | ۸۸/۱۴ | ۰/۰۲۳ | ۷۶/۱ | ۰/۹۷۰ | ۰/۰۰۰۷ | ۷۵/۸۵ | ۰/۹۵۱ | ۷/۴۲ | ۸/۸۶۹ | ۰/۹۶۸ |
| | ۲/۵ | ۸۸/۴۷ | ۰/۰۳۵ | ۷۳ | ۰/۹۷۰ | ۰/۰۰۰۸ | ۸۳/۸۸ | ۰/۹۹۰ | ۷/۴۱ | ۱۸/۵۱ | ۰/۸۷۳ |
| | ۳ | ۹۱/۶۶ | ۰/۰۲۲ | ۶۹/۹ | ۰/۹۵۶ | ۰/۰۰۰۹ | ۸۰/۱۶ | ۰/۹۷۱ | ۶/۹۷ | ۱۷/۲۲ | ۰/۹۶۹ |
| K ₂ CO ₃ | ۴ | ۹۳/۱۰ | ۰/۰۳۸ | ۸۸/۳ | ۰/۹۹۱ | ۰/۰۰۰۸ | ۸۶/۶۱ | ۰/۹۸۰ | ۷/۵۹ | ۱۸/۶۱ | ۰/۹۵۴ |
| | ۰/۲ | ۶۰/۹۵ | ۰/۰۱۵ | ۴۰/۶ | ۰/۸۵۴ | ۰/۰۰۳۳ | ۵۰/۲۱ | ۰/۹۳۹ | ۳/۳۶ | ۱۸/۹۴ | ۰/۸۹۵ |
| | ۰/۵ | ۹۲/۳۲ | ۰/۰۲۱ | ۶۱/۱ | ۰/۹۲۵ | ۰/۰۰۱۳ | ۸۱/۷۸ | ۰/۹۸۱ | ۶/۰۳ | ۲۷/۱۵ | ۰/۹۵۵ |
| | ۰/۷۵ | ۹۵/۳۰ | ۰/۰۴۷ | ۷۹/۶ | ۰/۹۷۶ | ۰/۰۰۱۴ | ۹۱/۹۴ | ۰/۹۹۴ | ۶/۲۱ | ۳۶/۲۳ | ۰/۹۰۵ |
| | ۱ | ۹۶/۹۲ | ۰/۰۳۳ | ۵۹/۱ | ۰/۹۶۸ | ۰/۰۰۱۸ | ۹۲/۰۵ | ۰/۹۹۵ | ۵/۴۵ | ۴۳/۲۷ | ۰/۹۱۴ |
| | ۱/۵ | ۹۸/۱۴ | ۰/۰۴۰ | ۶۲/۳ | ۰/۹۲۴ | ۰/۰۰۴۰ | ۹۵/۹۶ | ۰/۹۹۹ | ۳/۸۳ | ۶۲/۳۳ | ۰/۷۵۷ |
| KOH | ۲ | ۹۸/۹۳ | ۰/۰۷۷ | ۵۸/۱ | ۰/۹۶۳ | ۰/۰۰۵۴ | ۹۸/۰۵ | ۰/۹۹۹ | ۳/۴۱ | ۶۸/۵۸ | ۰/۷۰۹ |
| | ۰/۲ | ۳۵/۳۷ | ۰/۰۴۶ | ۱۹/۶ | ۰/۹۰۷ | ۰/۰۰۶۲ | ۳۴/۵۰ | ۰/۹۹۷ | ۲/۶۰ | ۱۲/۷۲۹ | ۰/۷۳۴ |
| | ۰/۵ | ۶۰/۹۵ | ۰/۰۱۵ | ۴۰/۶ | ۰/۸۵۴ | ۰/۰۰۳۳ | ۵۰/۲۱ | ۰/۹۳۹ | ۳/۳۶ | ۱۸/۹۴ | ۰/۸۹۵ |
| | ۰/۷۵ | ۹۲/۳۲ | ۰/۰۲۱ | ۶۱/۱ | ۰/۹۲۵ | ۰/۰۰۱۳ | ۸۱/۷۸ | ۰/۹۸۱ | ۶/۰۳ | ۲۷/۱۵ | ۰/۹۵۵ |
| | ۱ | ۹۵/۳۰ | ۰/۰۴۷ | ۷۹/۶ | ۰/۹۷۶ | ۰/۰۰۱۴ | ۹۱/۹۴ | ۰/۹۹۴ | ۶/۲۱ | ۳۶/۲۳ | ۰/۹۰۵ |
| | ۱/۵ | ۹۶/۹۲ | ۰/۰۳۳ | ۵۹/۱ | ۰/۹۶۸ | ۰/۰۰۱۸ | ۹۲/۰۵ | ۰/۹۹۵ | ۵/۴۵ | ۴۳/۲۷ | ۰/۹۱۴ |

واجذب SDBS از کربن فعال در سیستم ناپیوسته

مورد آزمایش اسیدسولفوریک با ۶۵/۶۷ درصد و بین الکل‌ها نیز اتانول با ۴۰/۰۳ درصد بیشترین میزان واجذب را نشان دادند. به دلیل این که میزان واجذب ترکیبات بازی (پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات) بسیار ناچیز بود ($\leq 1/5\%$) مقادیر آن‌ها ذکر نشده‌اند.

ظرفیت واجذب SDBS از سطح کربن فعال با استفاده از ترکیبات مختلف شامل اسیدکلریدریک، اسیدسولفوریک، اسید نیتریک، پتاسیم هیدروکسید، سدیم هیدروکسید، سدیم کربنات، اتانول، استون و ۲-پروپانول مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌گردد، از بین اسیدهای



شکل ۵- درصد واجذب SDBS با استفاده از ترکیبات واجذب کننده (غلظت محلول 50 mg/l، مقدار جاذب 0.5 g/l، دمای 25°C و زمان جذب و واجذب: ۳۰ دقیقه)

Figure 5- SDBS desorption percentage using detergent compositions (concentration of solution 50 mg / l, Adsorbent amount 0.5 g / l, temperature 25 ° C and adsorption and desorption time 30 minutes)

بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق، کاربرد کربن فعال میان حفره برای حذف SDBS از محلول آبی در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اثرات منفی متعدد SDBS در محیط زیست، فرآیند جذب سطحی آن بر روی سطح کربن فعال بسیار حایز اهمیت می باشد. کربن فعال از مخروط درخت کاج ایرانی (*Pinus eldarica*) و با استفاده از فعال سازهای اسید فسفریک، پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید در نسبت های اشباع مختلف تولید گردید.

نتیجه آنالیز BET نشان داد که کربن فعال تولید شده با استفاده از اسید فسفریک با نسبت اشباع ۲ با سطح ویژه 1580 m²/g از بیشترین مساحت سطح ویژه برخوردار است. نتایج فرآیند جذب ناپیوسته نشان داد که نمونه کربن فعال سازی شده با پتاسیم کربنات با نسبت اشباع ۰/۷۵ و ظرفیت جذب 56/97 mg/g دارای بیشترین ظرفیت جذب می باشد. میزان ظرفیت جذب کربن تولید شده بدون استفاده از فعال ساز و کربن فعال تجاری نیز به ترتیب 35/37 mg/g و 96/47 mg/g به دست آمد. اختلاف چشمگیر این مقادیر با ظرفیت جذب نمونه های تولید شده با استفاده از فعال سازهای شیمیایی، نشان از عملکرد و تأثیر به سزایی این فعال سازها در تولید کربن متخلخل دارد. بررسی مدل های سینتیکی نیز نشان داد که مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی بیش تر از

آزمایش بوده و برازش مطلوب تری را ارائه می دهد. بررسی کلی نتایج این مطالعه نشان داد که پودر تهیه شده از مخروط درخت کاج ایرانی (*Pinus eldarica*), پیش ماده مناسبی برای تولید کربن فعال با تخلخل و سطح ویژه بالا می باشد. همچنین فرآیند جذب سطحی با استفاده از کربن فعال تولید شده با فعال ساز پتاسیم کربنات، فناوری مناسبی برای حذف SDBS از فاضلاب به شمار می رود.

منابع

- 1- Taffarel, S.R., Rubio, J. 2010. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural Zeolite with CTAB. *Minerals Engineering*, 23(10), 771-779.
- 2- Wijanarko, A., Wulan, P. D. K. P., Chandra, W., Dianursanti, D., Song, S. K., Sudibandriyo, M., & Gozan, M. (2006). Adsorption of alkyl benzene sulfonate surfactant on activated carbon for biobarrier purpose.
- 3- Eichhorn, P., Rodrigues, S. V., Baumann, W., & Knepper, T. P. (2002). Incomplete degradation of

نتیجه آنالیز BET نشان داد که کربن فعال تولید شده با استفاده از اسید فسفریک با نسبت اشباع ۲ با سطح ویژه 1580 m²/g از بیشترین مساحت سطح ویژه برخوردار است. نتایج فرآیند جذب ناپیوسته نشان داد که نمونه کربن فعال سازی شده با پتاسیم کربنات با نسبت اشباع ۰/۷۵ و ظرفیت جذب 56/97 mg/g دارای بیشترین ظرفیت جذب می باشد. میزان ظرفیت جذب کربن تولید شده بدون استفاده از فعال ساز و کربن فعال تجاری نیز به ترتیب 35/37 mg/g و 96/47 mg/g به دست آمد. اختلاف چشمگیر این مقادیر با ظرفیت جذب نمونه های تولید شده با استفاده از فعال سازهای شیمیایی، نشان از عملکرد و تأثیر به سزایی این فعال سازها در تولید کربن متخلخل دارد. بررسی مدل های سینتیکی نیز نشان داد که مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی بیش تر از

- 10- Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., & Solera-Hernández, C. (2009). Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate from water by means of a new tannin-based coagulant: optimisation studies through design of experiments. *Chemical Engineering Journal*, 153, 56-61.
- 11- Yang, K., Zhu, L., & Xing, B. (2007). Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environmental Pollution*, 145, 571-576.
- 12- Özdemir, U., Özbay, B., Veli, S., & Zor, S. (2011). Modeling adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) onto polyaniline (PANI) by using multi linear regression and artificial neural networks. *Chemical Engineering Journal*, 178, 183-190.
- 13- Zhang, Z., Deng, Y., Shen, M., Han, W., Chen, Z., Xu, D., Ji, X., (2009). Investigation on rapid degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) under microwave irradiation in the presence of modified activated carbon powder with ferrous sulfate. *Desalination* 249, 1022-1029.
- 14- Zhang, C., Valsaraj, K.T., Constant, W.D., Roy, D., (1999). Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub-and supra-critical micelle concentrations (CMCs). *Water research* 33, 115-124.
- 15- Lagergren, S., (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 24, 1-39..
- 16- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters. *Science of the total environment*, 284, 123-134.
- 4- Fu, E., Somasundaran, P., & Maltesh, C. (1996). Hydrocarbon and alcohol effects on sulfonate adsorption on alumina. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 112, 55-62.
- 5- Gurses, A., Yalcin, M., Sozbilir, M., & Dogar, C. (2003). The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel processing technology*, 81, 57-66.
- 6- Gurses, A., Yalcin, M., Sozbilir, M., & Dogar, C. (2003). The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel processing technology*, 81, 57-66.
- 7- Chen, X., Jeyaseelan, S., & Graham, N. (2002). Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*, 22, 755-760.
- 8- Timur, S., Kantarli, I. C., Onenc, S., & Yanik, J. (2010). Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 129-136.
- 9- Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2012). Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy*, 37, 142-149.

- K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components. *Carbon*, 42, 672-674.
- 24- Adinata, D., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2007). Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. *Fuel processing technology*, 88, 599-605.
- 25- Mishra, S., & Kanungo, S. (2003). Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal. *Journal of colloid and interface science*, 267, 42-48.
- 26- Bautista-Toledo, M., Méndez-Díaz, J., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., & Ferro-García, M. (2008). Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: effects of solution chemistry and presence of bacteria. *Journal of colloid and interface science*, 317, 11-17
- 27- Bautista-Toledo, M. I., Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J. D., Sánchez-Polo, M., & Carrasco-Marín, F. (2014). Removal of the surfactant sodium dodecyl benzene sulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation. *Journal of colloid and interface science*, 418, 113-119.
- 28- Ho, Y.-S., & McKay, G. (2003). Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061.
- 29- Mi-Na, Z., Xue-Pin, L., & Bi, S. (2006). Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *Journal-society of leather technologists and chemists*, 90, 1.
- mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *Journal of colloid and interface science*, 286, 90-100.
- 17- Weber, W., & Morris, J. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31-60.
- 18- Mohamed, A. R., Mohammadi, M., & Darzi, G. N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1591-1599.
- 19- Heidari, A., Younesi, H., Rashidi, A., & Ghoreyshi, A. (2013). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 10, 1870-1878.
- 20- Moreno-Castilla C, Carrasco-Marín F, Lopez-Ramon M, Alvarez-Merino MA. (2001). Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon* 2001; 39:1415.
- 21- Uysal, T., Duman, G., Onal, Y., Yasa, I., & Yanik, J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 108, 47-55.
- 22- Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., & Gómez-Serrano, V. (2006). Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Applied Surface Science*, 252, 5967-5971.
- 23- Carvalho, A., Gomes, M., Mestre, A., Pires, J., & Brotas de Carvalho, M. (2004). Activated carbons from cork waste by chemical activation with