

تعیین شرایط بهینه در تولید زغال فعال از پوسته گردو به روش شیمیایی توسط اسید فسفریک

علی ترکان*^۱، سعید جبار زارع^۲، محمدرضا رحیم زاده^۳

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاداسلامی، نجف آباد، اصفهان، ایران

۲- مربی، دانشگاه آزاداسلامی، واحد نجف آباد، نجف آباد، ایران

۳- کارشناس، دانشگاه آزاداسلامی، واحد نجف آباد، نجف آباد، ایران

*AliTorkan1990@Gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۲)

چکیده

زغال فعال با کاربرد گسترده آن به عنوان جاذب سطحی از هر ماده پایه کربنی همچون پوسته گردو می تواند تولید گردد. پروسه تولید زغال فعال به روش فیزیکی یا شیمیایی می تواند باشد. در این بررسی از اسید فسفریک به عنوان عامل شیمیایی در فرآیند تولید زغال فعال از پوسته گردو استفاده شده است. به منظور تعیین شرایط بهینه فاکتور عدد ید به عنوان معیاری برای سطح آزاد زغال فعال مورد استفاده قرار گرفته است. مناسب ترین غلظت اسید فسفریک ۵۰ درصد و مناسب ترین نسبت آغشتگی ۰/۵ و در این شرایط بهینه برای فرآیند کربنی کردن مناسب ترین درجه حرارت و زمان به ترتیب $200^{\circ}C$ و ۴ ساعت و برای مرحله فعال سازی مناسب ترین درجه حرارت و زمان به ترتیب $500^{\circ}C$ و ۱/۵ ساعت تعیین گردید. سطح زغال فعال تولید شده در شرایط بهینه برابر $430 \text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم و سطح حفرات میکروسکوپی به ترتیب $107 \text{ mm}^3/\text{g}$ و $306 \text{ m}^2/\text{gr}$ تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی:

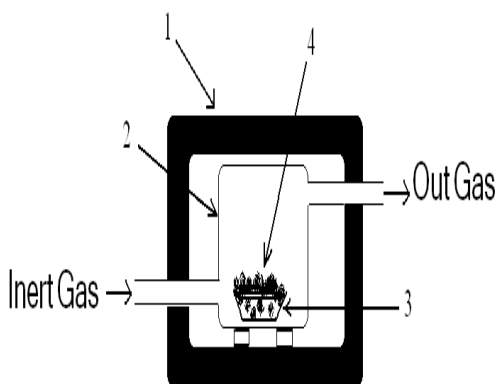
زغال فعال، روش شیمیایی، پوسته گردو، اسید فسفریک

۱- مقدمه

برای تولید زغال فعال باشد. تولید زغال فعال به دو روش فیزیکی و شیمیایی می تواند انجام گیرد. روش فیزیکی شامل دو مرحله کربنی کردن، و تصفیه در دمای پائین، و مرحله فعال سازی، تصفیه در دمای بالا می باشد. در مرحله کربنی کردن حرارت دادن به منظور انجام فرآیند پیرولیز انجام می گیرد در حالی که در مرحله فعال سازی حفرات ایجاد گردیده در مرحله اول گسترش یافته و هم چنین حفرات جدید ایجاد می گردند. در روش شیمیایی، تولید زغال فعال در یک مرحله و با انجام توام

زغال فعال نوعی زغال با ساختار متخلخل متشکل از حفرات میکروسکوپی و ماکروسکوپی و با سطح ویژه زیاد می باشد که به عنوان عامل جاذب سطحی یون ها و مولکول ها می تواند مورد استفاده قرار گیرد. از زغال فعال جهت تصفیه فاز مایع و گاز در صنایعی همچون متالورژی، داروسازی، تصفیه آب شهری، تولید نوشیدنی ها، تصفیه هوای فرودگاه ها و ... استفاده می شود [۱-۳]. هر ماده کربنی همچون چوب [۴]، پوسته نارگیل [۵]، ساقه پنبه [۶]، بامبو [۷] و غیره [۳] می تواند ماده اولیه ای

مطابق جدول (۱) استفاده شده است. نسبت آغشتگی وزن عامل شیمیایی به وزن پوسته گردو می‌باشد. به منظور بررسی فاکتورهای مختلف موثر بر فرآیند تولید زغال فعال یعنی غلظت اسید، درجه حرارت کربنی کردن، زمان کربنی کردن، درجه حرارت فعال سازی و زمان فعال سازی نمونه‌ها در نسبت‌های مختلف آغشتگی درون قایقک در محفظه مطابق شکل (۱) که قابلیت کنترل درجه حرارت، زمان ورود گاز بی اثر وجود دارد، قرار گرفته است.



شکل (۱): شماتیک کوره مورد استفاده در تولید زغال فعال:
۱- کوره الکتریکی، ۲- محفظه آزمایش، ۳- بوت، ۴- نمونه

بر اساس نوع پارامتر مورد بررسی سیکل حرارتی بر روی نمونه‌ها انجام گرفته و برای بررسی اثر پارامترهای موثر بر فرآیند تولید زغال فعال از مقایسه عدد ید مطابق استاندارد ASTM-D4607 و سطح ویژه به عنوان فاکتورهای تعیین کننده سطح جاذب و برای بررسی شکل سطح زغال فعال از بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است.

فرآیند کربونیزاسیون و فرآیند فعال سازی در حضور عامل شیمیایی انجام می‌گیرد [۳]. پوسته گردو از جمله مواد اولیه کربنی برای تولید زغال فعال می‌باشد که اگرچه میزان تولید سالیانه آن قابل توجه بوده ولی استفاده حرارتی از سوزاندن آن بیشتر مورد نظر بوده است. بررسی‌هایی تاکنون در جهت ساخت زغال فعال از این ماده اولیه به روش فیزیکی و شیمیایی صورت گرفته است. در روش فیزیکی تولید زغال فعال از پوسته گردو شرایط بهینه دمای 800°C و زمان ۱۵ دقیقه [۸] و با سطح ویژه $2305\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفرات $1/15\text{ cm}^3/\text{gr}$ [۹] گزارش شده است. در روش شیمیایی تولید زغال فعال از پوسته گردو فعال سازی با KOH با غلظتهای ۵۰ و ۷۵ درصد [۱۰] با CaCl_2 و ZnCl_2 دمای بهینه 400°C و زمان بهینه فعال سازی ۱ ساعت [۱۱]، با ZnCl_2 تولید زغال فعال با سطح ویژه $780\text{ m}^2/\text{gr}$ [۱۲ و ۱۳] و همین طور در حضور ZnCl_2 تحت فشار 30 KPa و دمای 450°C تولید زغال فعال با سطح ویژه $800\text{ m}^2/\text{gr}$ و حجم حفرات $1/176\text{ cm}^3/\text{gr}$ [۱۴] گزارش شده است. در این بررسی از اسید فسفریک به عنوان عامل شیمیایی در تولید زغال فعال از پوسته گردو استفاده شده است که تعیین شرایط بهینه از نظر درصد اسید، دمای فرآیند کربنی کردن، زمان فرآیند کربنی کردن، دمای فعال سازی و زمان فعال سازی اهداف مورد نظر می‌باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

برای تولید زغال فعال از پوسته گردو به روش شیمیایی توسط اسید فسفریک از پوسته گردو با خواص فیزیکی و شیمیایی

جدول (۱): خواص فیزیکی و شیمیایی پوسته گردو برای تولید زغال فعال بر حسب درصد وزنی

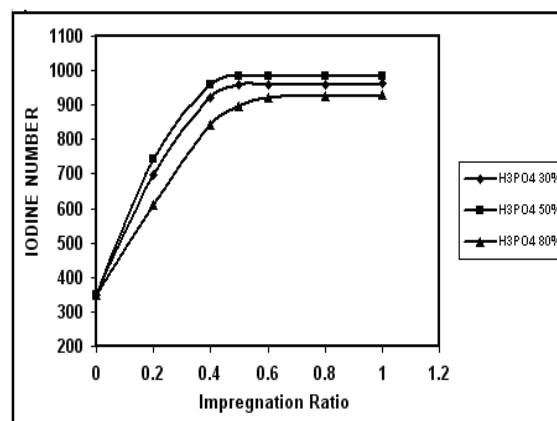
آنالیز	سلولز	همی سلولز	لیگنین	مواد قابل استخراج	خاکستر	رطوبت	دانه بندی
پوسته گردو	۳۶/۹	۱۷/۹	۲۴/۸	۸/۸	۲/۶	۹	$100\mu\text{m}$

۳- نتایج و بحث

در بررسی اثر فاکتورهای مختلف بر فرآیند تولید زغال فعال مقدار معین پوسته گردو با دانه بندی معین پس از مخلوط شدن با اسید فسفریک با نسبت آغشتگی معین در حضور گاز خنثی حرارت داده می شود که با انجام فرآیند کربنی کردن و فعال سازی، زغال فعال تولید می گردد.

۳-۱- اثر درصد عامل فعال ساز

اسید فسفریک با غلظت ۳۵، ۵۰ و ۸۵ درصد وزنی به مدت ۲۰ دقیقه با ۳ گرم پوسته گردو با دانه بندی $100\mu\text{m}$ در نسبت های آغشتگی متفاوت مخلوط گردیده و سپس در دمای 200°C جهت کربنی کردن به مدت ۳ ساعت و در دمای 450°C جهت فعال سازی به مدت ۱ ساعت قرار گرفته است. سرعت گرم کردن مواد، $7^\circ\text{C}/\text{min}$ بوده است. در شکل (۲) تغییرات عدد ید بر حسب درجه آغشتگی در درصدهای مختلف اسید فسفریک نشان داده شده است.



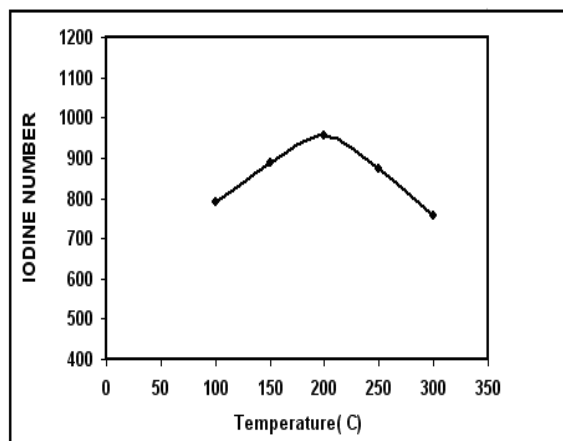
شکل (۲): تغییرات عدد ید بر حسب درجه آغشتگی در درصدهای وزنی مختلف اسید فسفریک

واکنش های کربونیزاسیون و فعال سازی بخاطر لزوم تبخیر رطوبت همراه با مواد اولیه، کیفیت زغال فعال تولید شده کاهش یافته است.

غلظت اسید فسفریک ۵۰ درصد وزنی در نسبت آغشتگی ۰/۵ بهترین شرایط سطحی را با توجه به عدد ید نشان داده است. بررسی سایر فاکتورهای موثر بر تولید زغال فعال با توجه به این شرایط انجام گرفته است.

۳-۲- اثر درجه حرارت فرآیند کربنی کردن

نمونه تهیه شده در شرایط بهینه در دماهای تصفیه پایین ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت و در دمای فعال سازی 450°C به مدت ۱ ساعت با سرعت گرم کردن $7^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار گرفته است. نتایج حاصل، تغییرات عدد ید بر حسب درجه حرارت کربنی کردن، در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل (۳): تغییرات عدد ید بر حسب درجه حرارت کربنی کردن برای اسید فسفریک ۵۰ درصد وزنی در نسبت آغشتگی ۰/۵

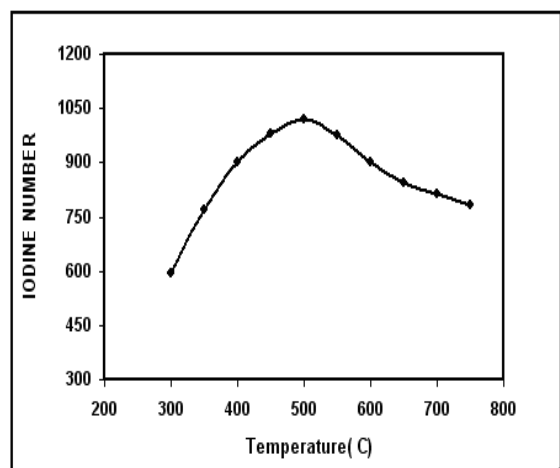
ملاحظه می گردد با افزایش درجه حرارت کربنی کردن عدد ید تا حدی از دما افزایش یافته و بعد از آن عدد ید کاهش یافته است. در اصل در فعال سازی مرحله کربنی کردن واکنش های تجزیه و دهیدراسیون در ماده اولیه باعث خروج مواد فرار می گردد و با ایجاد ساختار متخلخل سطح زغال افزایش می یابد. اگر این درجه حرارت از حد معینی کمتر باشد واکنش های

مطابق شکل مناسب ترین غلظت اسید، ۵۰ درصد و مناسب ترین نسبت آغشتگی، ۰/۵ می باشد. در غلظت بالای اسید بدلیل ویسکوز بودن مخلوط، مخلوط شدن ماده اولیه و عامل فعال ساز بخوبی انجام نگرفته است که نهایتاً بر کیفیت زغال فعال تولیدی، اثر گذاشته است در حالی که در غلظت پائین اسید به دلیل رقت بیش از حد معمول و بالطبع به تاخیر افتادن

منجر به مسدود شدن منافذ گردد که در هر دو حالت سطح ویژه زغال کاهش می‌یابد. در این صورت بایستی یک زمان بهینه وجود داشته باشد که در شرایط آزمایش این زمان ۴ ساعت تعیین گردید.

۳-۴- اثر درجه حرارت فعال سازی

نمونه تهیه شده در شرایط بهینه در دمای تصفیه بالای ۳۰۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۵۵۰، ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت فعال سازی گردیده است. نتایج بر حسب تغییرات عدد ید بر حسب درجه حرارت فعال سازی در شکل (۵) آورده شده است.



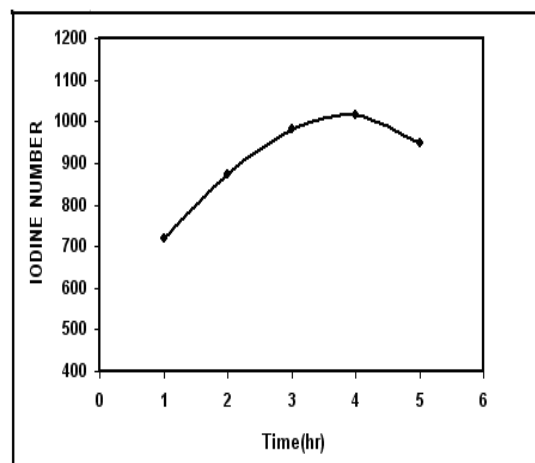
شکل (۵): تغییرات عدد ید بر حسب درجه حرارت فعال سازی برای اسید فسفریک ۵۰ درصدوزنی در نسبت آغشتگی ۰/۵ و دمای کربنی کردن 200°C و زمان کربنی کردن ۴ ساعت

در فرایند تولید زغال فعال، در مرحله کربنی کردن، فرایند کربونیزاسیون انجام می‌گیرد که با خروج مواد فرار ساختار متخلخل ایجاد می‌گردد در مرحله فعال سازی با حرارت دادن ساختار متخلخل اولیه، خلل و فرج با سوختن دیواره‌ها گسترش یافته و با ایجاد شکاف، روزنه‌های جدید در سطح داخلی ماده کربونیزه شده سطح ویژه بالایی ناشی از حجم بالای خلل و فرج ایجاد می‌گردد. در دمای پایین برای فعال سازی به علت سرعت سوختن کم و در دمای فعال سازی بالا به علت سرعت بالای

منجر به جداسازی مواد فرار آغاز نمی‌گردند و اگر این درجه حرارت از حدی بیشتر باشد بدلیل تشکیل قیر که بدلیل چسبنده بودن باعث مسدود شدن منافذ می‌گردد و حتی در مرحله فعال سازی نیز امکان بازیابی این منافذ مسدود شده نخواهد بود. بنابراین در نهایت در هر دو حالت سطح زغال فعال تولید شده کم می‌باشد. در شرایط کاری دمای بهینه برای مرحله کربنی کردن، 200°C تعیین گردید.

۳-۳- اثر زمان فرآیند کربنی کردن

نمونه تهیه شده در شرایط بهینه در زمان های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت در دمای کربنی کردن 200°C و به مدت ۱ ساعت در دمای فعال سازی 450°C قرار گرفته است. در شکل (۴) تغییرات عدد ید بر حسب زمان کربنی کردن آورده شده است.



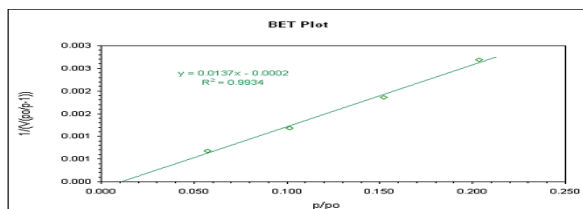
شکل (۴): تغییرات عدد ید بر حسب زمان کربنی کردن برای اسید فسفریک ۵۰ درصد وزنی در نسبت آغشتگی ۰/۵ و دمای کربنی کردن 200°C

در فرایند کربوراسیون، تصفیه در دمای پایین، از نظر سینتیکی درجه حرارت فاکتور اصلی موثر بر شروع واکنش‌ها می‌باشد. ولی در دمای بهینه باید زمان کافی به منظور کامل شدن واکنش‌ها داده شود تا واکنش‌گرها به طور کامل به محصولات تبدیل گردند و ساختار متخلخل مناسب ایجاد گردد. در زمان کم، امکان کامل نشدن واکنش‌ها وجود دارد در حالیکه زمان زیاد می‌تواند بدلیل شروع واکنش‌های مضر

در این شکل‌ها به وضوح حفرات سطحی و درونی در محصول تولید شده قابل مشاهده می‌باشد.

(الف)

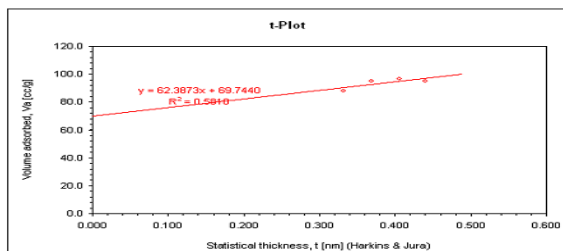
BET Surface Area: 325.195 sq.m/g		
C:	89.17	
Vm:	74.076	cc/g
Relative pressure	Volume Adsorbed	$\frac{1}{V(p_0 - p)}$
p/p ₀	V [cc/g]	
0.0570	88.265	0.00068
0.1012	95.099	0.00118
0.1524	96.952	0.00185
0.2033	94.990	0.00269



(ب)

Micropore Volume:	107.880	mm ³ /g
Micropore Area:	306.176	sq.m/g
Non-microporous Surface Area:	19.019	sq.m/g

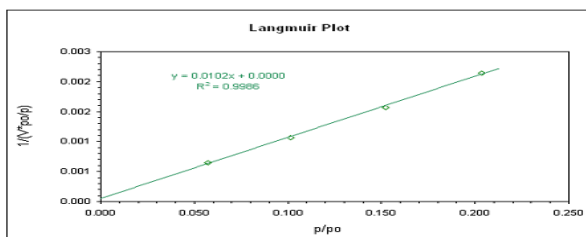
Relative pressure	Statistical thickness	Volume adsorbed
p/p ₀	t [nm]	V _a [cc/g]
0.0570	0.3308	88.265
0.1012	0.3688	95.099
0.1524	0.4055	96.952
0.2033	0.4390	94.990



(ج)

Langmuir Surface Area:	430.655	sq.m/g
C:	222.22	
Vm:	98.099	cc/g

Relative pressure	Volume Adsorbed	$\frac{1}{V(p_0 - p)}$
p/p ₀	V [cc/g]	
0.0570	88.265	0.00065
0.1012	95.099	0.00106
0.1524	96.952	0.00157
0.2033	94.990	0.00214

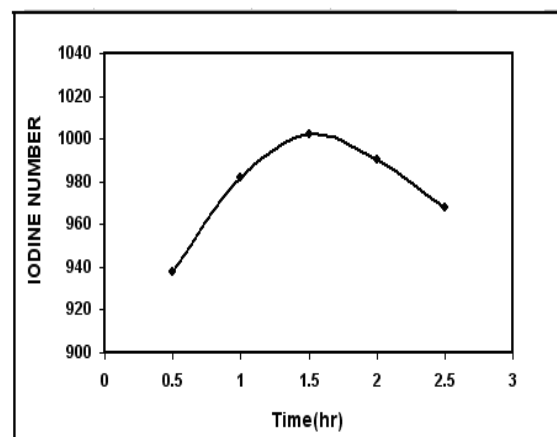


شکل (۷): نتایج حاصل از بررسی اندازه گیری سطح ویژه بر روی نمونه زغال فعال تولید شده در شرایط بهینه، (الف) اندازه سطح به روش BET (ب) اندازه حفرات، (ج) اندازه سطح به روش Langmuir

سوختن و اتصال خلل و فرج به یکدیگر میزان سطح ویژه کمتر از حد بهینه می‌باشد. در شرایط آزمایش درجه حرارت بهینه برای فعال سازی با توجه به عدد ید، ۵۰۰ °C تعیین گردید.

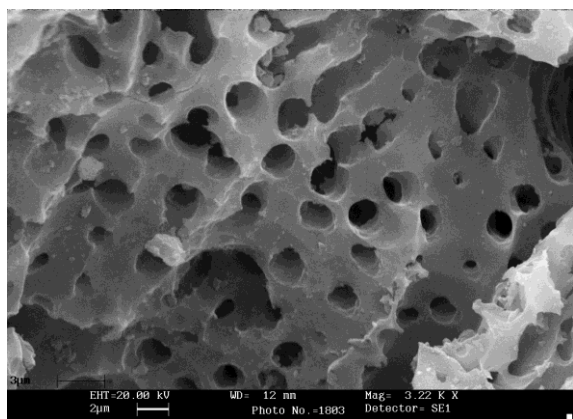
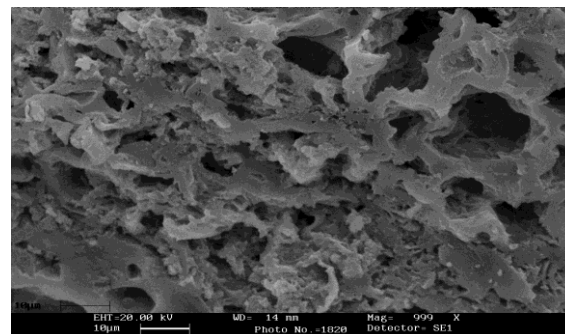
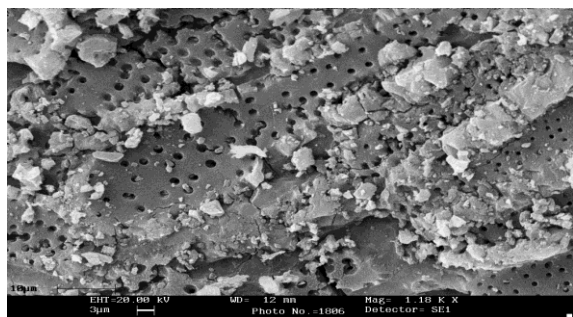
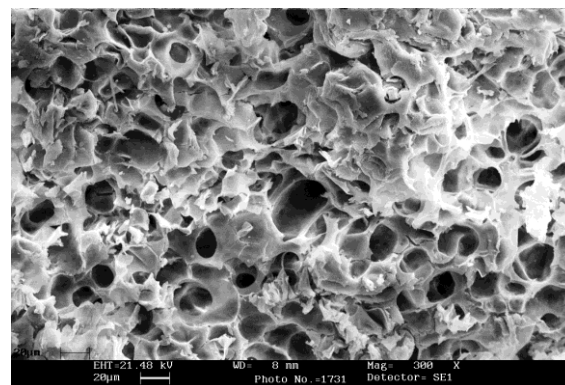
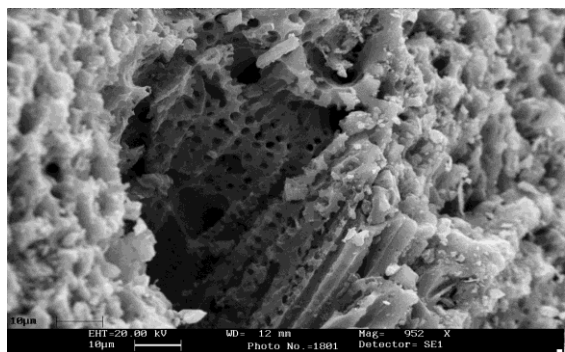
۳-۵- اثر زمان فعال سازی

نمونه تهیه شده در شرایط بهینه در زمان‌های ۱/۵، ۲، و ۲/۵ ساعت در دمای ۵۰۰ °C نگهداری گردیده است. تغییرات عدد بد بر حسب زمان فعال سازی در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد اگر زمان کافی در این مرحله داده نشود به دلیل کافی نبودن سوختن دیواره‌ها و اگر زمان زیاد داده شود با اتصال خلل و فرج بدلیل سوختن زیاد از حد دیواره‌ها، سطح کاهش می‌یابد. زمان بهینه در این شرایط کاری ۱/۵ ساعت تعیین گردید.

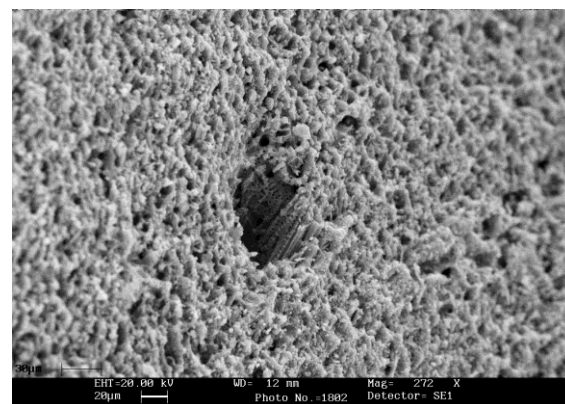


شکل (۶): تغییرات عدد بد بر حسب فعال سازی برای اسید فسفریک ۵۰ درصد وزنی در نسبت آغشتگی ۱/۵ و دمای کربنی کردن ۲۰۰ °C و زمان کربنی کردن ۴ ساعت و فعال سازی ۵۰۰ °C

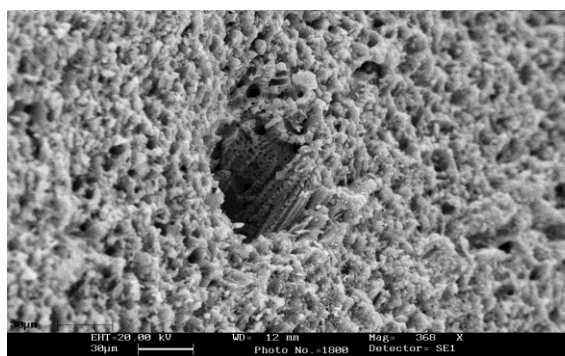
مطابق شکل (۷) سطح ویژه زغال فعال تولید شده اندازه گیری گردید که به روش BET برابر ۳۲۵ m²/gr و به روش Langmuir برابر ۴۳۰ m²/gr بوده و حجم و سطح حفرات میکروسکوپی به ترتیب ۱۰۷ mm³/g و ۳۰۶ m²/gr تعیین گردید. تصاویر حاصل از بررسی SEM برای نمونه خام پوسته گردو در شکل (۸) و برای نمونه بهینه زغال فعال تولید شده در شکل (۹) نشان داده شده است.



شکل (۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در بزرگنمایی‌های متفاوت از ساختار پوسته گردو



شکل (۹): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در بزرگنمایی‌های متفاوت از ساختار زغال فعال تولید شده از پوسته گردو به روش شیمیایی در حضور اسید فسفریک که تحت شرایط بهینه تولید شده است



۴- نتیجه گیری

- ۱- مناسب‌ترین غلظت محلول اسد فسفریک برای فعال سازی ۵۰ درصد وزنی با نسبت آغشتگی ۰/۵ می‌باشد.
- ۲- مناسب‌ترین درجه حرارت کربنی کردن برای تولید زغال فعال از پوسته گردو دمای $200^{\circ}C$ می‌باشد.

- [6] Ozdemir, M., Bolgaz, T., Saka, C. and Sahin, O., "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Cotton Stalks in a Two-Stage Process", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, No 92, 171-175, 2011.
- [7] Horikawa, T., Kitakaze, Y., Sekida, T., Hayashi, J and Kotoh, M., "Characteristics and Humidity Control Capacity of Activated Carbon from Bamboo", *Bioresource Technology*, No 101, 3964-3969, 2010.
- [8] Kazemipor, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M. and Reihani, H., "Removal of Lead, Cadmium, Zinc and Copper from Industrial Wastewater by Carbon Developed from Walnut, Hazelnut, Almond Pistachio Shell and Opriocot Ston", *Postharvest biology and Technology*, No 26, 265-273, 2002.
- [9] Nowicki, P., Pietrzak, R and Wachowska, H., "Sorption Properties of Active Carbons Obtained from Walnut Shells by Chemical and Physical Activation", *Catalysis Today*, No 150, 107-114, 2010.
- [10] Martinez, M.L., Torres, M.M., Cuzman, C.A. and Maestri, D. M., "Preparation and Characteristics of Activated Carbon from Olive Stons and Walnut Shells", *Industrials Crops and Products*, No 23, 23-28, 2006.
- [11] Kim, J.W., Sohn, M.H., Kim, D.S., Sohn, S.M. and Kwon, Y.S., "Production of Granular Activated Carbon from Waste Walnut Shell and its Adsorption Characteristics for Cu^{2+} ions", *J Hazard Mater*, No 17, 301-315, 2001.
- [12] Zabihi, M., Ahmadpour, A and Haghghi Asl, A., "Removal of Mercury from Water by Carbonaceous Sorbents Derived from Walnut Shell", *Journal of Hazardous Materials*, No 167, 230-236, 2009.
- [13] Zabihi, M., Haghghi Asl, A. and Ahmadpour, A., "Studies on Adsorption of Mercury from Aqueous Solution on Activated Carbons Prepared from Walnut Shell", *Journal of Hazardous Materials*, No 174, 251-256, 2010.
- [14] Yang, J. and Qiu, K., "Preparation of Activated Carbons from Walnut Shells via Vacuum Chemical Activation and Their Application for Methylene Blue Removal", *Chemical Engineering Journal*, No 165, 209-217, 2010.

۳- مناسبترین زمان کربنی کردن در دمای $200^{\circ}C$ برای تولید زغال فعال از پوسته گردو، زمان ۴ ساعت می باشد.

۴- مناسبترین درجه حرارت فرایند فعال سازی با توجه به کربنی کردن در دمای $200^{\circ}C$ و زمان ۴ ساعت در فرایند تولید زغال فعال از پوسته گردو، دمای $500^{\circ}C$ می باشد.

۵- مناسبترین زمان فرایند فعال سازی با توجه به کربنی کردن در دمای $200^{\circ}C$ و زمان ۴ ساعت و دمای فعال سازی $500^{\circ}C$ در فرایند تولید زغال فعال از پوسته گردو زمان ۱/۵ ساعت می باشد.

۵- مراجع

- [1] Afsari, M., Safdari, J., Towfighi, J. and Mallah, M.H., "The Adsorption Characteristics of Uranium Hexafluoride onto Activated Carbon in Vacuum Conditions", *Annals of Nuclear Energy*, No 46, 144-151, 2012.
- [2] Kim, S. H., Shan, H. K. and Ngo, H.H. "Adsorption Characteristics of Antibiotics Trimethoprim on Powdered and Granular Carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, No 16, 344-349, 2010.
- [3] Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., "Agricultural Residues as Precursors Activated Carbon Production-A Review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, No 11, 1966-2005, 2007.
- [4] Wang, T., Tan, S. and Liang, C., "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wood via Microwave Induced $ZnCl_2$ Activation", *Carbon*, No 47, 1880-1883, 2009.
- [5] Prauchner, M.J. and Rodriguez, F., "Chemical Versus Activation of Coconut Shell: A Comparative Study", *Microporous and Mesoporous Materials*, No 152, 163-171, 2012.