

بررسی اثر زمان احیا و نوع احیاگر بر راندمان احیا کربن فعال در روش احیا شیمیایی

تورج محمدی^۱ - سعید رجب زاده کهنمویی^۲*

۱- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران

torajmohammadi@yahoo.com

چکیده:

امروزه ترکیبات آلی فرار (VOC) به عنوان یکی از شناخته شده ترین آلاینده های محیط زیست محسوب می گردند. حذف این ترکیبات از پسابها با استفاد از جاذبهای سطحی بسیار متداول می باشد. جاذبهای سطحی بعد از اشباع باید احیاء شوند تا جهت جذب در مرحله بعد آماده گردند. در کار حاضر احیا کربن فعال آلوده به فنل (به عنوان یک نمونه بسیار شاخص از ترکیبات آلی فرار مورد استفاده در مقالات) مورد مطالعه قرار گرفته است. از بین کلیه روشهای ارائه شده حلال شویی و استفاده از مواد واکنشگر با تاکید بر زمان احیاء مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج حاصله با هم مقایسه شده است.

واژه های کلیدی: ترکیبات VOC، کربن فعال، احیاء، فنل

مقدمه:

تصفیه پسابهای صنعتی به عنوان یکی از مهمترین آلاینده های محیط زیست در سالهای اخیر اهمیت بسیار زیادی پیدا کرده است. ترکیبات آلی فرار (VOC) به عنوان یکی از آلاینده های محیط زیست که در پساب بسیاری از صنایع من جمله پالایشگاه ها و پتروشیمی ها موجود می باشد مورد توجه خاصی قرار گرفته است. روشهای مختلفی جهت حذف ترکیبات VOC از پساب صنایع پیشنهاد گردیده است لیکن جذب سطحی در صورتی که غلظت آلاینده زیاد نباشد به عنوان یک روش بسیار مناسب، آسان، شناخته شده و ارزان قیمت قابل به کار گیری می باشد [۶-۱].

در داخل کشور، احیاء کربن فعال به عنوان یک راه حل مناسب جهت کاهش چشمگیر واردات این ماده توصیه می گردد.

روشهای احیاء کربن فعال:

در مجموع پنج روش بسیار کلی مطابق شکل ۱ جهت احیاء کربن فعال وجود توضیح در رابطه با هر یک از روشها مزایا، معاب و موارد کاربرد هر یک از روشها به تفصیل در مرجع [۷] آورده شده است.

روش احیاء شیمیایی می تواند به عنوان یک روش جایگزین برای روش احیاء دمایی کربن فعال که یک روش قدیمیتر است، مورد استفاده قرار گیرد. یکی از امتیازات بسیار شاخص احیاء شیمیایی اتلاف ناچیز کربن فعال برای هر سیکل احیاء می باشد. این مزیت باعث می شود تا کربن فعال

کربن فعال به عنوان یک جاذب سطحی بسیار متداول، شناخته شده، قابل دسترس و ارزان قیمت در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار میگیرد. با توجه به نیاز بسیار زیاد صنایع داخلی به کربن فعال و تولید بسیار کم و نامرغوب این ماده

روند انجام آزمایشات:

کربن فعال مورد استفاده را قبل از استفاده به مدت ۶ ساعت با آب مقطر در حال جوش می شویم و سپس آن را به مدت ۲۴ ساعت در دمای 105°C خشک می نمایم و آن را در یک ظرف پلاستیکی سربسته نگه داری می نمایم. ۰/۵ گرم از کربن فعال را در داخل یک ظرف پلاستیکی مرزیم و به آن ۱۰۰CC محلول ۱۰۰۰ppm فنل اضافه می نمایم و اجازه می دهیم تا کربن فعال به مدت ۲۴ ساعت فنل را جذب نماید. این مدت زمان جذب برای آنکه کربن فعال به ۸۰٪ مقدار اشباع خود برسد کافی است. غلظت فنل پس از جذب توسط کربن فعال مورد آنالیز قرار می گیرد و سپس عملیات احیا انجام می گیرد. کل روند ذکر شده بار دیگر برای کربن فعال احیا شده تکرار می گردد.

محاسبه راندمان احیا (RP):

برای محاسبه راندمان احیا از فرمول ۱ استفاده گردیده است

$$RP = \frac{\left(\text{Amount of adsorbed phenol on regenerate d activated carbon} \right)}{\left(\text{Amount of adsorbed phenol on fresh activated carbon} \right)} \quad (1)$$

باید ذکر گردد که شرایطی از قبیل دما، زمان جذب، غلظت فنل و مقدار محلول فنل برای جذب اولیه و جذب بعد احیا کاملاً یکسان باشد. معادله ۱ را در یک شکل دیگر نیز می توان بیان کرد:

$$RP = \frac{C_0 - C_R}{C_0 - C_F} \quad (2)$$

در معادله فوق C_0 غلظت فنل قبل از جذب (۱۰۰۰ ppm)، C_R غلظت فنل پس از جذب توسط کربن فعال احیا شده و C_F غلظت فنل پس از جذب با کربن فعال تازه می باشد.

نتایج:

۱- احیا شیمیایی به روش حلال شویی

آلوده به دفعات زیاد احیاء شود و مجدداً مورد استفاده قرار گیرد [۸-۱۲].

در کار حاضر روش حلال شویی و استفاده از مواد واکنشگر شیمیایی از روش احیا شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است. در روش حلال شویی کربن فعال آلوده با یک حلال آلی که عمدتاً از ترکیبات فرار می باشد، شستشو داده می شود و حلال ماده آلاینده را از سطح کربن فعال جدا می نماید. مواد زیادی تا کنون به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفته اند که از آن جمله می توان به متانول، اتانول و پروپانول از الکلها، اسیدهای کربو کسلیک، آمینها، استرها، آلدئیدها و... اشاره نمود [۱].

در روش احیاء کربن فعال با انجام واکنش ماده جذب شده بر روی سطح جاذب در واکنش شیمیایی شرکت می کند. این روش احیاء خصوصاً موقعی اهمیت زیادی پیدا می کند که جذب شونده پیوند نسبتاً قوی با سطح کربن فعال ایجاد نماید که در این حالت با توجه به انجام واکنش شیمیایی و تولید یک ماده جدید اندرکنش سطح جاذب - ماده جذب شونده تغییر می کند و امکان احیاء ساده تر کربن فعال فراهم می گردد [۸،۱۳،۱۴].

مواد و لوازم مورد نیاز آزمایشات:

ZH30

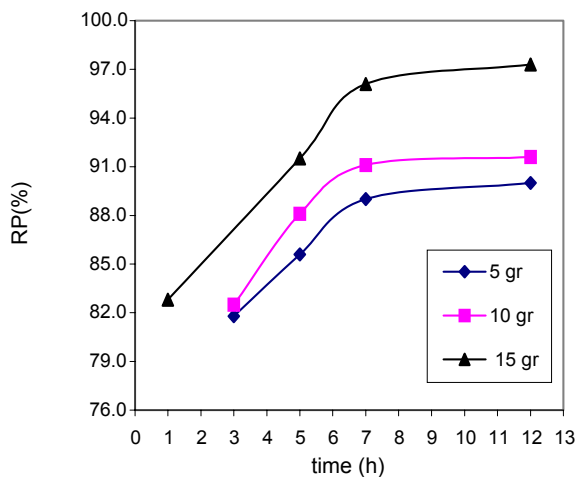
(Analytical Grade)

Merke

آنالیز غلظت ماده جذب شونده با دستگاه آنالیز نوری UV از مارک Nicolet ساخت کشور انگلستان مورد استفاده قرار گرفته است.

۱-۱- استن

مقادیر متفاوتی از حلال استن جهت احیا کربن فعال آلوده به فنل مورد استفاده قرار گرفته و نتایج در شکل ۲ آورده شده است.

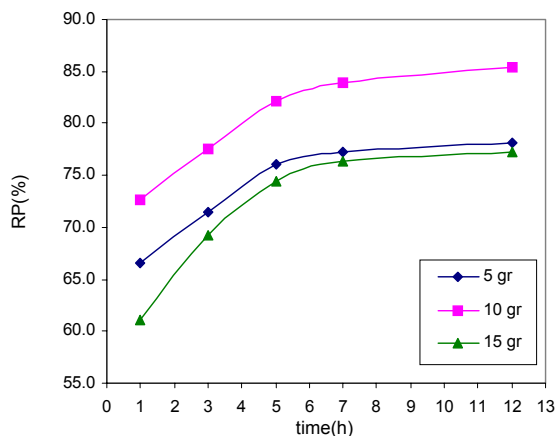


شکل ۳: درصد احیا کربن فعال با استفاده از متانول

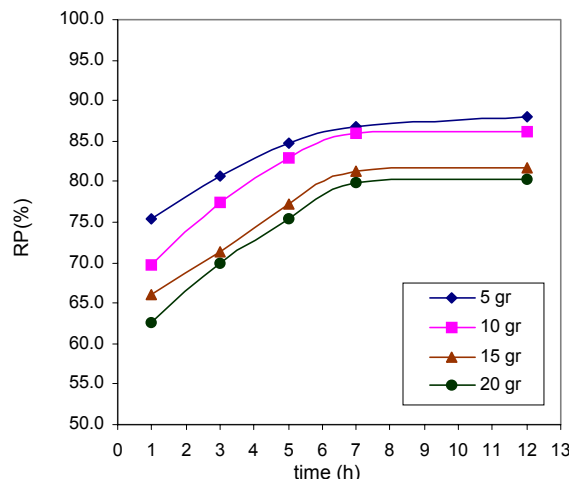
همانگونه که از شکل ۳ کاملاً واضح است با افزایش مقدار احیاگر راندمان احیا نیز افزایش می‌یابد به نظر می‌رسد در این حالت اندر کنش احیاگر - جاذب چندان مهم نیست و با در نظر گرفتن مسایل اقتصادی یک مقدار بهینه برای احیاگر انتخاب می‌شود. با استفاده از احیاگر متانول راندمان احیا بیشتری نسبت به استن قابل حصول است که این مطلب را می‌توان به کوچک بودن اندازه مولکول متانول نسبت به استن نسبت داد.

۱-۳- اتانول

نتایج مربوط به احیا کربن فعال آلوده به فنل با اتانول در شکل ۴ ارائه گردیده است.



شکل ۴: درصد احیا کربن فعال با استفاده از اتانول



شکل ۲: درصد احیا کربن فعال با استفاده از استن

همانگونه که مشاهده می‌شود در عمل بعد گذشت ۵ ساعت تغییر قابل توجهی در راندمان احیا (RP) مشاهده نمی‌گردد. با در نظر گرفتن نکات اقتصادی و عملیاتی احیا بیشتر از ۵ ساعت توصیه نمی‌گردد. با افزایش مقدار احیاگر (استن) راندمان احیا کاهش یافته است، به نظر می‌رسد حلال استون تغییراتی در سطح کربن فعال ایجاد می‌نماید و یا در ماده چسباننده (binder) کربن فعال تغییراتی ایجاد می‌نماید که میزان این تغییرات با مقدار احیاگر مصرفی متناسب است. در این حالت حداقل مقدار احیاگر ممکنه ۵ گرم (۱۰ = جرم جاذب / جرم حلال) استفاده گردیده است.

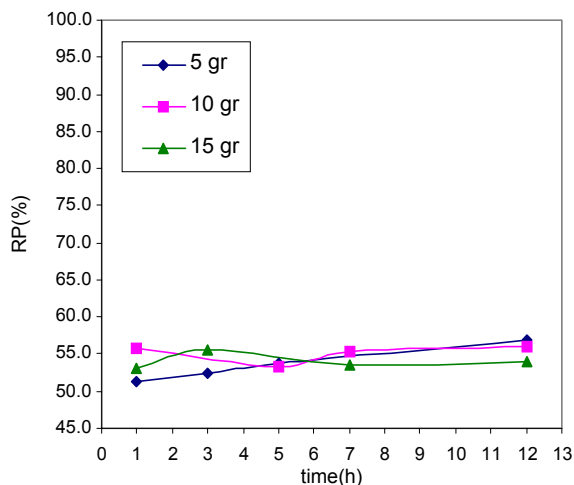
۱-۲- متانول

دقیقاً به صورت مشابه عملیات احیا برای احیاگر متانول تکرار گردیده و نتایج در شکل ۳ ارائه شده است. در این حالت بعد گذشت ۷ ساعت تغییر قابل توجهی در راندمان احیا (RP) مشاهده نمی‌گردد. با در نظر گرفتن نکات اقتصادی و عملیاتی احیا بیشتر از ۷ ساعت توصیه نمی‌گردد.

در این حالت به علت آنکه اسید استیک pH محلول را پایین می‌آورد و در این حالت فلز به صورت مولکولی (و نه به صورت آنیون فنولات) در سطح کربن فعال به صورت جذب شده باقی می‌ماند.

۱-۵- اسید کلریدریک

در یک سری دیگر از آزمایشات از اسید کلریدریک با غلظت ۲۵٪ حجمی استفاده شده است و نتایج در شکل شماره ۶ آورده شده است. همانگونه که دیده می‌شود با استفاده از اسید کلریدریک، راندمان احیا چندان قابل توجه نیست از طرزی دیگر با افزایش زمان و مقدار احیاگر تغییر محسوسی در راندمان احیا دیده نمی‌شود.



شکل ۶: راندمان احیا کربن فعال با استفاده از اسید

علت این امر تغییر بسیار قابل توجه خصوصیات سطحی کربن فعال پس از تماس با اسید کلریدریک می‌باشد. در کل استفاده از اسید کلریدریک جهت احیا کربن فعال توصیه نمی‌گردد.

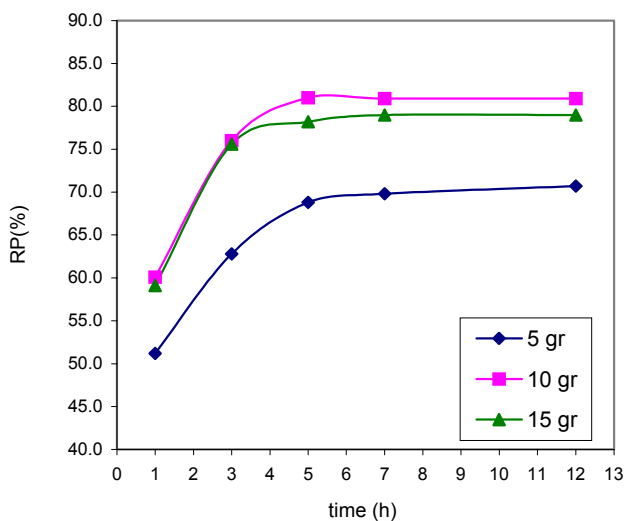
۱-۶- جمع‌بندی روش حلال شویی

نتایج احیا مربوط به حلالهای مختلف جهت مقایسه در شکل ۷ آورده شده است. لازم به ذکر می‌باشد که در هر یک از حلالها بهترین مقدار هر حلال انتخاب شده است. همانگونه که دیده می‌شود استفاده از متانول به مدت ۷ ساعت راندمان احیا قابل توجهی دارد (۹۸٪) با این حال اگر با در نظر گرفتن

همانگونه که از شکل ۴ واضح است بعد گذشت ۵ ساعت تغییر قابل توجهی در راندمان احیا (RP) مشاهده نمی‌گردد. با در نظر گرفتن نکات اقتصادی و عملیاتی احیا بیشتر از ۵ ساعت توصیه نمی‌گردد. با دقت به روند تغییرات راندمان احیا با مقدار احیاگر وجود یک مقدار بهینه برای احیاگر مشاهده می‌گردد این مقدار بهینه در ۱۰ gr از متانول (۲۰=جرم جاذب/جرم احیاگر) دیده می‌شود. راندمان احیا اتانول در مقایسه با استون کمتر است به نظر می‌رسد علت این امر حضور یک گروه هیدروکسیل در انتهای مولکول اتانول باشد که به علت بار منفی گروه هیدروکسیل (سطح کربن فعال نیز به مقدار جزئی دارای بار منفی است) ایجاد یک نیروی دافعه می‌شود و همین نیروی دافعه راندمان احیا را کاهش می‌دهد.

۱-۴- اسید استیک

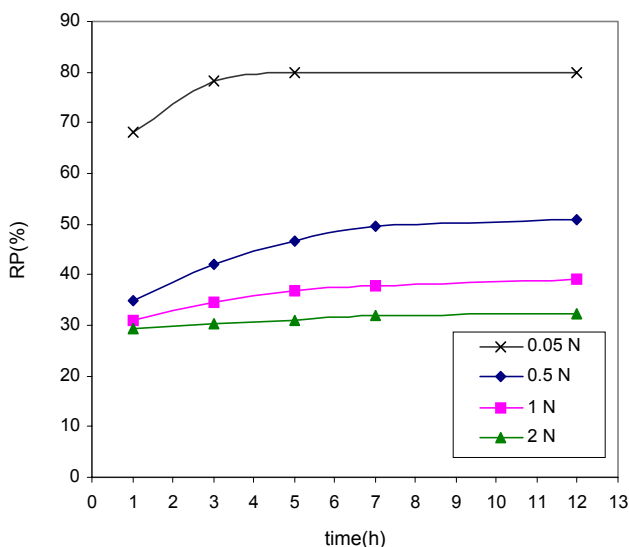
برای این قسمت از آزمایشات از اسید استیک ۳۰٪ حجمی استفاده شده است. نتایج آزمایش در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۵: درصد احیا کربن فعال با استفاده از اسید استیک

متشابه حالت احیا با استون یا اتانول زمان احیا بیشتر از ۵ ساعت توصیه نمی‌گردد و همچنین استفاده از یک مقدار بهینه ۱۰ gr (۲۰=جرم جاذب/جرم احیاگر) توصیه می‌گردد.

همانگونه که در شکل ۸ هم دیده می‌شود با کاهش غلظت محلول سود راندمان احیا افزایش می‌یابد.



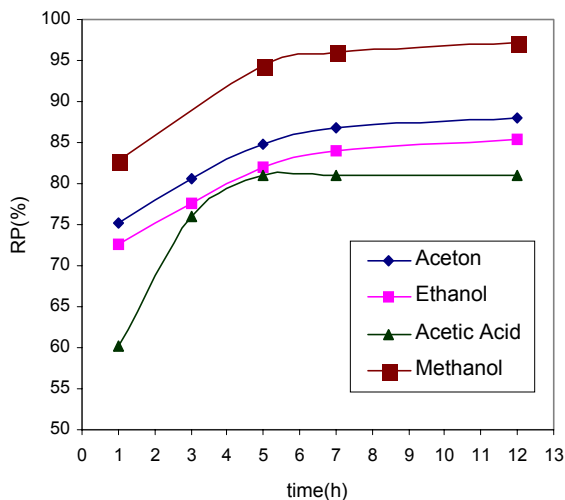
:

در این حالت کاتیون سدیم که کاتیون کوچکی است و دارای بار مخالفی با سطح کربن فعال می‌باشد که باعث می‌شود نفوذ این کاتیونها به راحتی انجام گیرد. کاتیونهای سدیم با فنل واکنش داده تولید سدیم فنل می‌نماید که حلالیت بسیار قابل توجهی در آب دارد و به راحتی از سطح کربن فعال جدا می‌شود، لیکن متصل شدن گروه‌های هیدروکسیل به سطح کربن فعال در این روش مانع از جذب مجدد فنل بر سطح کربن فعال می‌گردد و در نتیجه راندمان احیا کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت سود تعداد گروه‌های عاملی هیدروکسیل متصل به سطح کربن فعال افزایش می‌یابد و کاهش راندمان احیا بیشتر می‌گردد [۱۳].

۱-۲- پتاس

متشابه احیا با سود محلول پتاس را جهت کربن فعال آلوده به فنل استفاده می‌نماییم. نتایج این مطالعه در شکل شماره ۹ آورده شده است، همانگونه که دیده می‌شود در عمل بعد گذشت ۷ ساعت تغییرات راندمان احیا با زمان احیا

مسائل عملیاتی و اقتصادی اگر مدت زمان احیا کوتاه‌تر نیاز باشد استفاده از استون به مدت ۵ ساعت توصیه می‌گردد.



شکل ۷: مقایسه راندمان احیا احیاگرهای مختلف در روش حلال شویی

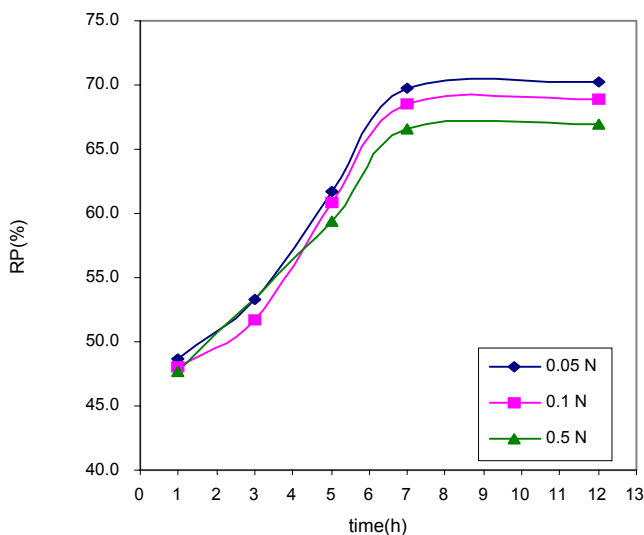
۲- استفاده از مواد واکنشگر شیمیایی

دو دسته از مواد برای احیا معرفی گردیده است، مواد کانی با خاصیت اکسید کنندگی و مواد با خاصیت واکنش اسید و بازی. دسته اول (مواد کانی با خاصیت اکسید کنندگی) برای احیا کربن فعال چندان مناسب ارزیابی نشده است [۱۳]. در این مقاله مواد با خاصیت اسید و بازی جهت استفاده گردیده و چون ماده جذب شده (فنل) خاصیت اسیدی دارد عمدتاً از مواد با خاصیت بازی استفاده شده است.

۱-۲- سود

در این قسمت از مطالعه ۱۰۰ cc سود با غلظت‌های متفاوت به ظروف حاوی ۰/۵ گرم کربن فعال آلوده به فنل جهت احیا کربن فعال آلوده می‌ریزیم. نتایج در شکل شماره ۸ آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد بعد گذشت ۳ ساعت تغییر قابل ملاحظه ای در راندمان احیا ملاحظه نمی‌شود. زمان احیا ۳ ساعت بادر نظر گرفتن مسایل عملیاتی و اقتصادی برای برجهای جذب- احیا بسیار مناسب می‌باشد.

همانگونه که دیده می‌شود در عمل بعد گذشت ۷ ساعت تغییرات راندمان احیا با زمان احیا قابل توجه نیست و با در نظر گرفتن مسایل اقتصادی و عملیاتی زمان احیا بیشتر از ۷ ساعت توصیه نمی‌گردد.



:

با افزایش غلظت نمک طعام در این حالت نیز کاهش راندمان احیا به مقدار جزئی مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد علت کاهش راندمان احیا در این حالت مشابه کاهش راندمان احیا با پتاس و سود می‌باشد یعنی در این حالت آنیون‌های کلر به سطح کربن متصل می‌شود و مانع از جذب مجدد فنل می‌شود و به همین دلیل و راندمان احیا کاهش می‌یابد.

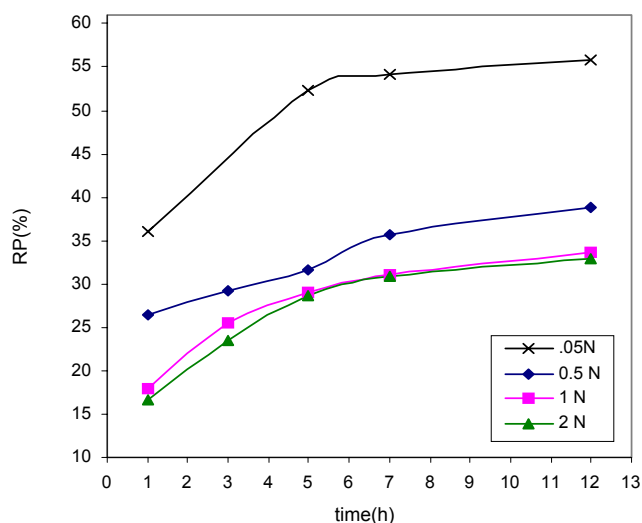
راندمان احیا با محلول نمک طعام نسبت به محلول‌های سود و پتاس پایین تر است، علت این امر بزرگی آنیون‌های کلر متصل به سطح کربن فعال می‌باشد.

۲-۴- جمع‌بندی روش استفاده از مواد واکنشگر

شیمیایی

نتایج احیا مربوط به مواد واکنشگر شیمیایی مختلف جهت مقایسه در شکل ۱۱ آورده شده است. لازم به ذکر می‌باشد که در هر یک از مواد واکنشگر شیمیایی بهترین غلظت هر

هنوز قابل توجه است از طرفی راندمان احیا نیز نسبت به محلول سود کمتر است به همین دلیل استفاده از محلول پتاس به عنوان احیاگر مناسب توصیه نمی‌شود. پایین بودن راندمان احیا و نیز طولانی بودن زمان احیا به بزرگ بودن کاتیون پتاسیم نسبت به سدیم ارتباط داد.

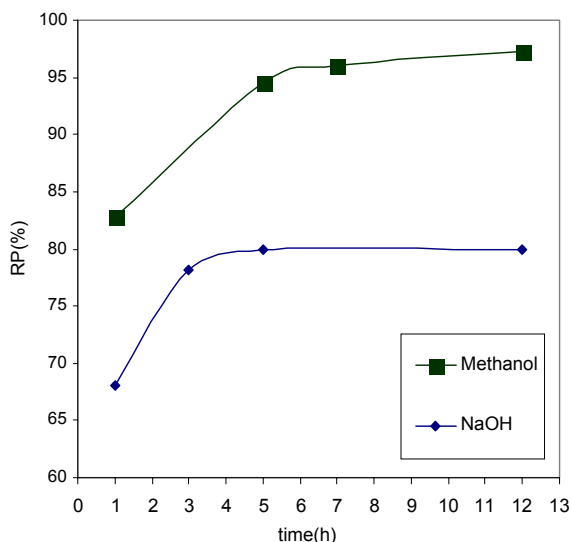


:

متشابه با حالت احیا با محلول سود با افزایش غلظت سود راندمان احیا کاهش می‌یابد که علت آن متصل شدن گروه‌های هیدروکسیل به سطح کربن فعال در این روش و مانع از جذب مجدد فنل بر سطح کربن فعال می‌باشد و در نتیجه راندمان احیا کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت پتاس تعداد گروه‌های عاملی هیدروکسیل متصل به سطح کربن فعال افزایش می‌یابد و کاهش راندمان احیا بیشتر می‌گردد [۱۳].

۲-۳- نمک طعام

در این قسمت از نمک طعام به عنوان یک ماده شیمیایی بسیار ارزان قیمت مورد استفاده قرار گرفته است. در این قسمت نیز متشابه احیا با محلول سود و پتاس، ۱۰۰ cc محلول با غلظت‌های متفاوت به ظروف حاوی ۰/۵ گرم کربن فعال آلوده به فنل اضافی می‌گردد. نتایج در شکل ۱۰ آورده شده است،



شکل ۱۲: مقایسه درصد احیا روش حلال شویی و استفاده از مواد واکنشگر شیمیایی

نتیجه گیری:

در کل با توجه به آزمایشات انجام شده نتایج ذیل قابل استنتاج است:

(آ) زمان احیا به عنوان یک پارامتر عملیاتی و اقتصادی بسیار مهم در احیا کربن فعال در نظر گرفته شود.

(ب) مقدار مناسب احیاگر برای روش حلال شویی و غلظت احیاگر مناسب برای مواد واکنشگر انتخاب شود.

(ج) به مسایل سطح در تفسیر و توجیه روند تغییرات راندمان احیا در کنار اندازه و نوع احیاگر مورد استفاده توجه شود.

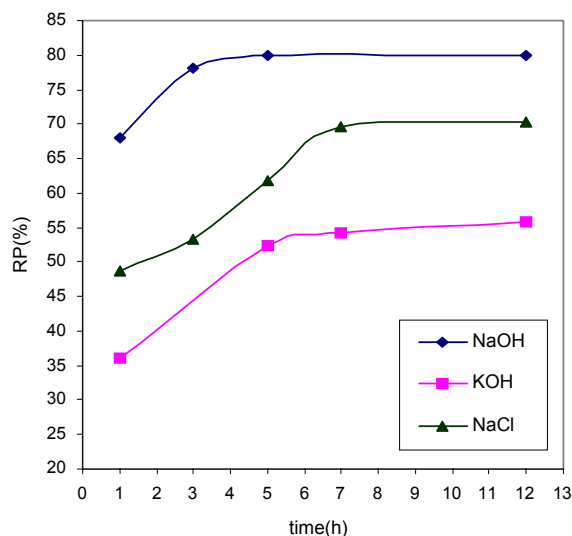
(د) انتخاب نوع احیاگر شیمیایی متناسب با راندمان احیا یا زمان احیا مطلوب در روش احیا شیمیایی.

(ه) مناسب بودن روش احیا شیمیایی با توجه به اینکه راندمان احیا بسیار بالایی قابل حصول است.

مراجع:

- [1] Suzuki, M, "dsorption engineering", elsevier, 1990
 [2] John, W., Barry Crittenden, "Adsorption technology and design", Butter Worth and Heineman, 1998

ماده واکنشگر شیمیایی انتخاب شده است. همانگونه که دیده می شود استفاده از محلول سود کاملاً رقیق نتایج بسیار خوبی دارد (راندمان احیا بالا و زمان احیا کوتاه).



شکل ۱۱: مقایسه درصد احیا احیاگرهای مختلف در روش استفاده از مواد واکنشگر شیمیایی

۳- مقایسه روش احیا حلال شویی و روش احیا با استفاده از مواد واکنشگر شیمیایی

در این قسمت نتایج احیا دو روش مطالعه شده (روش احیا حلال شویی و روش احیا با استفاده از مواد واکنشگر شیمیایی) با هم مقایسه گردیده است. در هر حالت بهترین نتایج هر دو روش مقایسه گردیده است.

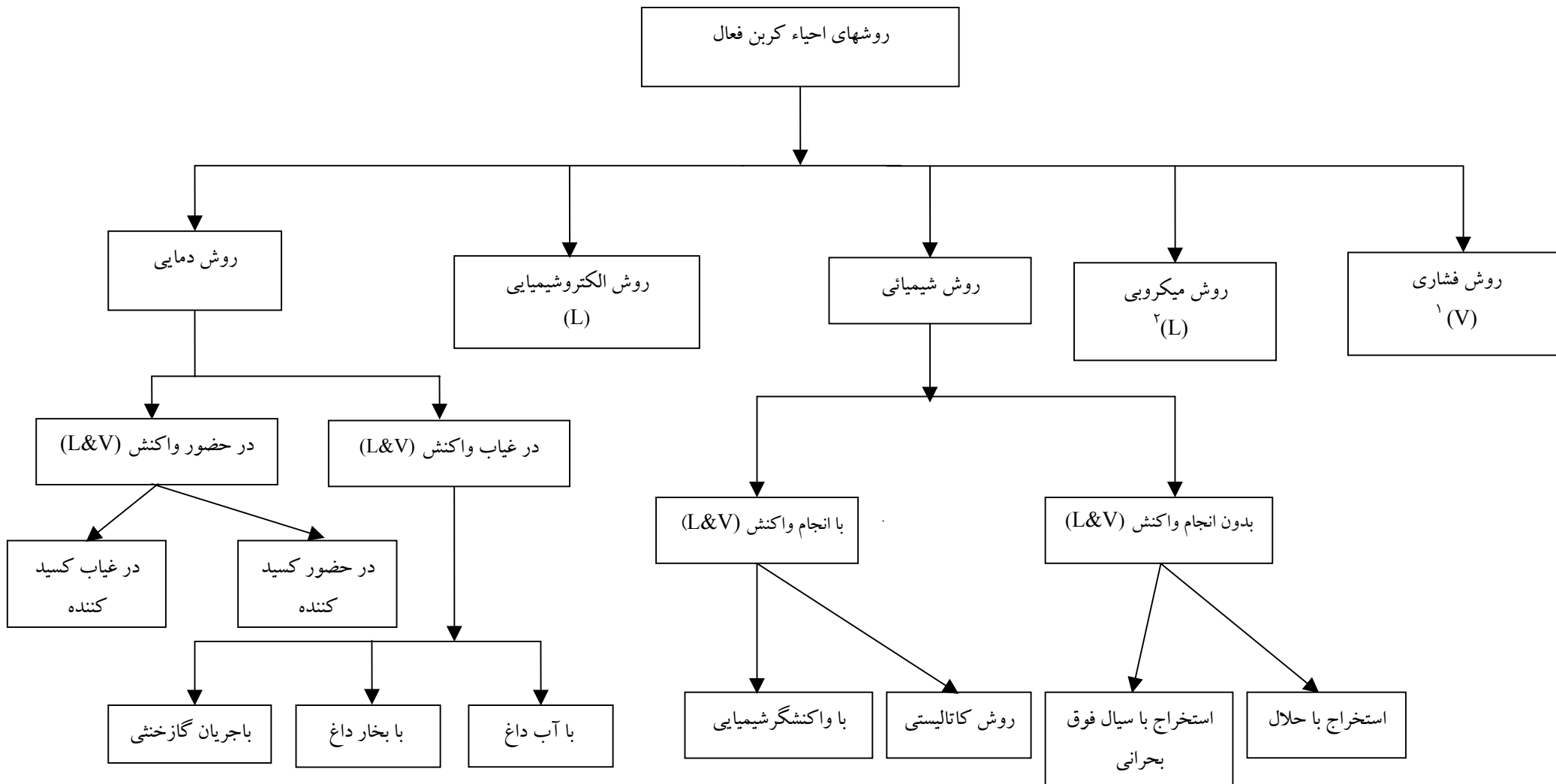
نتایج در شکل ۱۲ آورده شده است، همانگونه که مشاهده می شود استفاده از متانول با مدت زمان احیا ۷ ساعت، راندمان احیا بسیار بالایی دارد از طرفی با استفاده از سود بسیار رقیق و مدت زمان احیا کوتاه (۳ ساعت) علیرغم اینکه راندمان احیا اندکی پایینتر است و لیکن با در نظر گرفتن مسایل اقتصادی (ارزان بودن سود و اینکه محلول بسیار رقیق جهت احیا استفاده می شود) و عملیاتی استفاده از محلول سود توصیه می گردد.

activated carbon”,Catalysis Today
,V53,1999, P75-80

- [3] Bansal, R. C., Donnet, J. B., Sstockli, F., “Active Carbon”, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1988.
- [4] Dabrowski, A., “Adsorption from theory to practice”, Advances in Colloid and Interface Science, v 93, 2001, p 135-224
- [5] Douglas, Ruthven, M. “Encyclopedia of separation technology”, V1, Mc Graw-Hill, 1997
- [6] Philip A., Schweitzer, P.E., “Handbook of separation techniques for chemical engineering”, 3rd edition, Mc Graw-Hill, 1996
- [7] تورج محمدی، سعید رجب زاده کهنمویی، “ بررسی روشهای مختلف و انتخاب روش مناسب جهت احیاء کربن فعال آلوده به ترکیبات VOC” دانشگاه تهران، آبان ۱۳۸۱
- [8] Martin, R. J., Ng, W. J., “ Repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon ” Water Research, v 21, n 8, Aug, 1987, p 961-965
- [9] Newcombe, Gayle, Drikas, Mary, ” Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant ”, Water Research, v 27, n 1, Jan, 1993, p 161-165
- [10] Ferro-Garcia, M. Angeles, Rivera-Utrilla, Jose, Bautista-Toledo, Isidora ” chemical and thermal regeneration of an activated carbon saturated with chlorophenols “ ,Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v67, n2, Oct, 1996, p 183-189
- [11] Tamon, Hajime, Saito, Takashi, Kishimura, Masaaki, Okazaki, Morio, Toei, Ryoza, ”Solvent regeneration of spent activated carbon in wastewater treatment“ ,Journal of Chemical Engineering of Japan, v 23, n 4, Aug, 1990, p 426- 432
- [12] Magne, P., Walker, P. L. Jr., ”Phenol adsorption on activated carbons: Applications to regeneration of activated carbon polluted with phenol“ Carbon, v 24, n 2, 1986, p 101-107
- [13] Leng, Chi-Cheng, Pinto, Neville G., ” Investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon “ ,Industrial & Engineering Chemistry Research, v35, n6, Jun, 1996, p 2024-2031
- [14] Moshe Sheintuch, Yurii I. Matatov-Metal, ”Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of

جدول ۱: مشخصات کربن فعال مورد استفاده چینی ZH30

مساحت سطح	عدد پد	حجم کل منافذ	pH
$\sim 950 \text{ m}^2/\text{g}$	$> 950 \text{ mg/g}$	$\sim 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$	$\sim 7-9$



شکل ۱: روشهای مختلف احیاء کربن فعال

۱- روش قابل استفاده برای کربن فعال فاز بخار

۲- روش قابل استفاده برای کربن فعال فاز مایع