

تولید کربن فعال از ضایعات چوب صنایع به روش شیمیایی

سید مصطفی نوعی باغبان، محمد سلطانیه، رضا کاظم نژاد

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

Email: sm_nowee@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق نمونه‌هایی از کربن فعال با استفاده از ضایعات چوبی کارخانه چوب و کاغذ مازندران توسط فعالسازی شیمیایی و با به کارگیری کلرید روی به عنوان عامل شیمیایی تهیه شد. در این نمونه‌ها چند عامل به صورت متغیر در نظر گرفته شد تا حالت بهینه برای تولید به دست آید؛ پارامترهای متغیر زمان واکنش، نسبت اختلاط چوب و عامل شیمیایی و اندازه ذرات چوب به کار رفته، بودند. در نتایج به دست آمده از تعیین مشخصات نمونه‌ها دیده شد که نسبت اختلاط با عامل شیمیایی تأثیر بسزایی بر خواص جذبی و سطح داخلی کربن فعال به دست آمده داشت، در حالی که زمان واکنش و اندازه ذرات چوب تأثیر کمتری بر روی خواص محصول داشتند. در تحقیق انجام شده ملاحظه شد که ضایعات چوبی کارخانه چوب و کاغذ مازندران قابلیت تبدیل شدن به کربن فعال با کیفیت بالا را دارد؛ و این در حالی است که در نمونه‌های به دست آمده تا سطح داخلی $2202 \text{ m}^2/\text{gr}$ و قدرت جذب ید به میزان $1351 \text{ mg}/\text{gr}$ دست یافته شد.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال؛ فعالسازی شیمیایی؛ چوب؛ جذب سطحی

مقدمه

مکانیکی را بالا می‌برد. کربنهای فعال تجاری که به طور وسیعی مصرف دارند دارای سطح داخلی ویژه $800 \frac{\text{m}^2}{\text{gr}}$ هستند. این سطح داخلی عمدتاً شامل حفره‌های ریز که قطر کمتر از 2 nm دارند می‌شود. در حقیقت یک تکه از کربن فعال از شبکه پیچیده‌ای از حفره‌ها که به سه دسته حفره ریز (با قطر کمتر از 2 nm)، حفره متوسط (با قطر بین 2 nm و 50 nm) و حفره‌های درشت (با قطر بیش از 50 nm) طبقه‌بندی می‌شوند. حفرات بزرگ کمتر به عنوان سطح مؤثر عمل می‌کنند بلکه غالباً معبری برای ماده جذب شونده هستند تا به داخل حفرات متوسط و ریز نفوذ کند و عملیات جذب صورت گیرد.

عنوان کلی کربن فعال شامل بازه وسیعی از مواد با پایه اصلی کربن است که پس از طی فرایند فعالسازی دارای شبکه بسیار متخلخل و سطح داخلی زیاد هستند. این مواد به دو دسته تقسیم می‌شوند:

- ۱- نوع دانه ای که دارای قطر حفرات کوچک اما سطح داخلی زیاد هستند
- ۲- نوع پودری که حفرات آنها بزرگتر است اما سطح داخلی کمتری دارند.

خواص جذبی کربن فعال عمدتاً به علت سطح داخلی زیاد آنها، درجه بالای واکنش دهی سطوح، اثرات عمومی جذب و اندازه مطلوب و مناسب حفرات می‌باشد که سطوح داخلی را قابل دستیابی می‌کند و نرخ جذب و قدرت

بازدهی بیشتر و کمترین مقدار خروج مواد فرار می‌شود. هرچند دیده شده که تشکیل حفره‌های ریز در محصول مستقل از ترکیب ماده اولیه و نرخ حرارت دادن می‌باشد.

هدف اصلی از فرایند فعالسازی افزایش حجم، اندازه و قطر حفراتی است که در طول پیرولیز ایجاد شده‌اند و نیز بوجود آوردن تخلخل جدید است. در فعالسازی کربنهای غیرآلی خارج می‌شوند و صفحات آروماتیکی در مرحله اول در معرض فعالیت عامل فعالسازی قرار می‌گیرند و سپس منتهی به پیشرفت ساختار حفره‌های ریز می‌شود. در مراحل بعدی واکنش رویداد مهم عریضتر شدن حفره‌های موجود است و یا با تکمیل فرایند سوختن دیواره‌های بین حفرات مجاور از بین می‌رود و ایجاد حفره‌های بزرگتر می‌کند. در نتیجه اندازه سوختن (burnoff) کربن در ماده معیاری از پیشرفت فرایند فعالسازی است. کربن فعال با حفره‌های ریز هنگامی به دست آمده که درصد سوختن کمتر از ۵۰٪ باشد و هنگامی که این درصد بالاتر از ۷۵٪ باشد، کربن فعال ما دارای حفرات درشت می‌باشد [۱].

کربن فعال به دو صورت شیمیایی و فیزیکی است. در فرایند فعالسازی شیمیایی، کربن‌زاسیون و فعالسازی یک تک مرحله صورت می‌گیرد که همراه با تجزیه گرمایی ماده کربن‌داری است که با یک عامل شیمیایی آمیخته شده باشد. در روش فیزیکی فرایندهای کربن‌زاسیون و فعالسازی هر کدام در دو مرحله مجزا انجام می‌گیرد، که کربن‌زاسیون در غیاب هوا و اکسیژن و فعالسازی در حضور هوا یا بخار آب و یا دی‌اکسید کربن صورت می‌گیرد. اما فعالسازی شیمیایی معمولاً در مواردی استفاده می‌شود که ماده اولیه پایه چوبی داشته باشد. ماده اولیه در یک عامل شیمیایی به صورت محلولی غلیظ آمیخته می‌شود، در این مرحله تجزیه ماده صورت می‌گیرد. سپس آمیزه اکستروود می‌شود و در یک کوره دورانی در دمایی بین ۶۰۰-۴۰۰°C پیرولیز می‌شود. ماده پیرولیز شده سپس سرد و شسته می‌شود تا عامل شیمیایی جدا گردد و دوباره استفاده شود. در مرحله کوره عامل شیمیایی ماده اولیه را دی‌هیدراته می‌کند که باعث

شد هر ماده ارزانی که حاوی مقدار زیادی کربن باشد و کمترین درصد مواد غیرآلی را دارا باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه جهت تهیه کربن فعال به کار رود. در روشهای ابتدایی تولید کربن فعال بیشتر توجه به موادی چون چوب، ذغال نارس و ضایعات منابع گیاهی بود که شامل هسته میوه‌ها، پوسته آجیلها و خاک اره می‌شود. حال ضایعات صنایع پتروشیمی مانند انواع روغنهای صنعتی و نیز ضایعات لاستیکها از جهت زیست محیطی مورد توجه زیادی برای بازیافت و تبدیل به ماده باارزش و قابل استفاده‌ای چون کربن فعال قرار گرفته‌اند. در انتخاب ماده اولیه باید موارد زیر را در نظر گرفت: ۱- دارا بودن پتانسیل جهت دستیابی به کربن فعال با کیفیت بالا، ۲- وجود کمترین مقدار مواد غیرآلی، ۳- حجم و قیمت ماده اولیه، ۴- مدت زمانی که ماده اولیه را می‌توان نگهداشت، ۵- امکان عملی استفاده از ماده اولیه.

ساخت کربن فعال شامل دو مرحله اصلی است: ۱- کربنیزه کردن (پیرولیز) ماده اولیه غنی از کربن در دمایی زیر ۸۰۰°C در غیاب اکسیژن و ۲- فعالسازی محصول کربنیزه شده. در طول کربنیزه کردن بیشتر عناصر غیرکربنی مانند اکسیژن و هیدروژن به صورت گازهای فراری از قبیل دی‌اکسید کربن، آب، متان، متانول و غیره از ماده خارج می‌شوند و اتمهای کربن باقیمانده به صورت صفحه‌های مسطحی از حلقه‌های آروماتیک به هم پیوسته در می‌آیند. ترتیب قرار گرفتن این صفحات آروماتیکی نامنظم است در نتیجه فضاهایی خالی بین آنها به وجود می‌آید که منشأ پدید آمدن حفرات می‌باشند. در مرحله کربن‌زاسیون یا پیرولیز ساختار حفرات پیشرفته نیست و ظرفیت جذب ماده حاصله بسیار کم است، اصل تشکیل حفرات و سطح داخلی بسیار عظیم در مرحله فعالسازی صورت می‌گیرد.

در مرحله پیرولیز عوامل مهمی که کیفیت ذغال به دست آمده را تعیین می‌کنند، نرخ حرارت دادن و دمای نهایی و مدت زمان اقامت در این دما علاوه بر طبیعت ماده اولیه می‌باشند. نرخ حرارت دهی پایین منجر به تولید ذغال با

جدول ۱ اندازه ذرات عبور کرده از الکهای

استاندارد ASTM

ردیف	شماره الک	اندازه ذره (μ)
۱	25-30	707-595
۲	30-35	595-500
۳	35-40	500-420
۴	40-50	420-297

نسبت اختلاطهای مختلف که در جدول (۲) مشخصات آنها ارائه شده است آماده گردید.

جدول ۲ مشخصات نمونه‌های تهیه شده

شماره نمونه	اندازه ذره (μ)	جرم چوب (gr)	جرم ZnCl ₂ (gr)	نسبت اختلاط wood:ZnCl ₂
1100	420-500	150	150	1:1
1075	420-500	80	60	1:0.75
1050	420-500	80	40	1:0.5
1025	420-500	80	20	1:0.25
40m*	420-500	70	70	1:1
20m*	420-500	70	70	1:1
2530	595-707	70	70	1:1
3035	500-595	70	70	1:1
4050	297-420	70	70	1:1

* از این دو نمونه مجموعاً ۷۰gr چوب تهیه شد.

ابتدا محلولهای حاوی چوب برای مدتی در دمای محیط قرار داده شدند و آنگاه در کوره با دمای حدود ۱۰۰°C برای مدت چند روز خشک شدند. در این مرحله نمونه‌ها آماده برای واکنش بودند. دستگاهی که برای کربنیزاسیون نمونه‌ها طراحی شد دارای یک کوره با قابلیت افزایش دما تا ۷۰۰-۶۰۰°C بود که در داخل این کوره لوله‌ای از جنس پیرکس به طول ۷۵cm و قطر ۳۲mm قرار داشت و در حقیقت راکتور ما را تشکیل می‌داد.

بدان جهت که در طی فرایند می‌بایست نرخ افزایش دما، دمای نهایی و شدت جریان گاز نیتروژن کنترل شود، لذا از یک کنترلر دما که قابلیت برنامه‌ریزی داشت استفاده شد؛ ورودی به این کنترلر سیگنال‌های ارسالی از ترموکوپل موجود در کوره نزدیک جداره راکتور بود و کنترل بر روی این دما به وسیله تنظیم شدت جریان برق ورودی به المنت‌های کوره صورت می‌گرفت. ترموکوپلی

ذغالی شدن و تشکیل حلقه‌های آروماتیکی اسکلت کربنی شده و نیز ایجاد ساختاری متخلخل می‌کند. معمولترین عاملهای شیمیایی به کار رفته عبارتند از: اسید فسفریک، کلرید روی و اسید سولفوریک، هرچند موادی چون سولفید پتاسیم، هیدروکسید تیوسیانات پتاسیم، کربنات فلزات قلیایی، کلرید کلسیم و منیزیم نیز پیشنهاد شده‌اند. خاصیت کلی این عاملهای فعال کننده این است که آنها دی‌هیدرات کننده هستند و تجزیه شیمیایی پیرولیزی را تحت تأثیر قرار می‌دهند و از تشکیل قطران جلوگیری می‌کنند و همچنین تشکیل موادی چون اسید استیک، متانول و غیره را کاهش می‌دهند و بازده تولید کربن را بالا می‌برند. فعالسازی در دماهایی پایینتر از دمای فعالسازی فیزیکی انجام می‌گیرد در نتیجه توسعه و پیشرفت ساختار متخلخل در این حالت بهتر صورت می‌گیرد [۱].

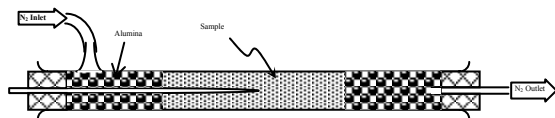
عوامل مهم در تعیین مشخصات محصول نهایی در فعالسازی شیمیایی عبارتند از: ۱- درجه آمیختگی، بدین معناست که نسبت اختلاط عامل شیمیایی به چوب چقدر باشد، ۲- نرخ گرما دادن مخلوط عامل شیمیایی و چوب، ۳- دمایی که در آن چوب و عامل شیمیایی در داخل کوره نگهداشته می‌شوند، ۴- ترکیب گاز استفاده شده در فرایند حرارت دهی.

آماده سازی دستگاه و کارهای آزمایشگاهی

جهت آماده‌سازی ماده اولیه برای واکنش چوب‌هایی که از ضایعات کارخانه چوب و کاغذ مازندران به عنوان نمونه ارسال گردید، ابتدا پس از آنکه برای دو روز در ۱۱۰°C خشک شدند در یک آسیاب نیمه صنعتی خرد شدند و سپس خرده چوبها به وسیله الکهای استاندارد ASTM دانه‌بندی شدند و چهار سری نمونه با اندازه ذرات (جدول ۱)، تهیه گردید.

عامل شیمیایی به کار رفته محلول کلرید روی حاصل از واکنش بین اسید کلریدریک و اکسید روی با غلظت ۴۰٪ وزنی بود. نمونه‌هایی از اندازه ذره چوب‌ها با

در هر بارگیری راکتور ابتدا و انتهای لوله با دانه‌های آلومینا که جاذب رطوبت هستند پر می‌شد تا اینکه محدوده‌ای که نمونه در لوله قرار می‌گیرد، اولاً دارای شرایط یکسان گرمایی باشد و ثانیاً از انسداد لوله جلوگیری شود. مقدار نمونه به کار رفته جهت انجام واکنش در هر بار 40g بود که از نمونه‌های 1025, 1050, 1075, 1100 هر کدام دو سری کربن فعال تهیه شد. نحوه بارگیری راکتور در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲ راکتور بارگیری شده

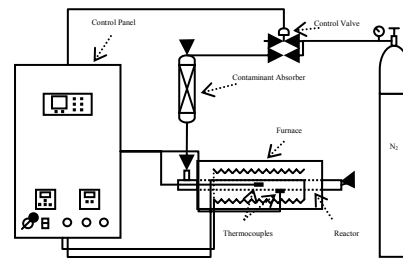
بعد از مرحله کربنیزاسیون نمونه‌ها شستشوداده می‌شدند و از عامل شیمیایی عاری می‌شدند. به همین منظور نمونه‌های به دست آمده از مرحله کربنیزاسیون برای سه یا چهار دفعه با آب مقطر داغ شسته شدند و پس از آن با آب سرد مقطر در حالی که از صافی عبور داده می‌شدند به دفعات و کرات شسته شدند. محصول باقی مانده بر روی کاغذ صافی در oven برای مدت چندین ساعت در دمای $100-120^\circ\text{C}$ قرار داده شد تا خشک شود.

نمونه‌های کربن فعال به دست آمده برای تعیین مشخصات سطح داخلی به پژوهشگاه صنعت نفت فرستاده شدند. برای نمونه‌های 1025, 1050, 1075, 1100 سطح داخلی BET و Langmuir، ایزوترم‌های جذب و دفع، توزیع اندازه حفره و نیز t-plot به وسیله جذب نیتروژن در دمای حدود 77K با استفاده از دستگاه ASAP2010 تعیین شدند و اما برای دیگر نمونه‌ها فقط سطح داخلی BET با استفاده از سه نقطه مشخص شد. اما برای کلیه نمونه‌ها تعیین عدد یدی طبق روش و استاندارد ASTM D4607 صورت گرفت. که نتایج حاصله متعاقباً ارائه و بررسی می‌شود.

نتایج و بحث

نتایج به دست آمده از خواص جذبی نمونه‌ها که توسط پژوهشگاه صنعت نفت انجام گرفته است به وسیله

نیز در وسط لوله راکتور تعبیه شده بود تا دمای داخل راکتور نیز مقایسه شود. برای کنترل شدت جریان گاز نیتروژن و ثابت نگه داشتن آن از یک کنترلر دبی متناسبی-انتگرالی-مشتقی (PID) استفاده شده است که مرتبط با یک شیر کنترل قرار داشت (شکل ۱).



شکل ۱ شکل شماتیکی دستگاه استفاده

شده برای فعالسازی

پس از آماده‌سازی و تجهیز دستگاه و نیز آماده شدن نمونه‌های چوب آغشته به کلرید روی نوبت به انجام واکنش رسید. برای تعیین نحوه و شرایط واکنش با توجه به مطالعات انجام شده و کارهای صورت گرفته با به کارگیری کلرید روی به عنوان عامل شیمیایی [۲-۶] و چوب به عنوان ماده اولیه [۷-۱۰] کربنیزاسیون در شرایط زیر صورت گرفت:

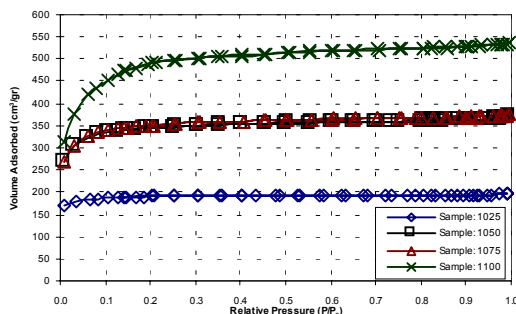
۱- دمای نهایی واکنش 500°C
انتخاب شد (با توجه به بهینه بودن این دما برای موارد استفاده ZnCl_2 و مقاومت لوله پیرکس تا دمای 550°C).

۲- شدت جریان گاز نیتروژن در کلیه مراحل واکنش ثابت نگهداشته شد.

۳- زمان اقامت نمونه در دمای نهایی برای کل نمونه‌ها به غیر از نمونه‌های 40m و 20m یک ساعت در نظر گرفته شد و این دو نمونه نیز به ترتیب با زمان‌های 40min و 20min در دمای نهایی نگهداشته شدند.

۴- خشک شدن نمونه پس از اتمام واکنش با قطع جریان برق المنک کوره و عبور دادن جریان نیتروژن تا رسیدن به دمایی تقریباً نزدیک به محیط ادامه می‌یافت.

بیشتر دارای تخلخل ریز^۲ می‌باشد. اما همانطور که از مقایسه نمودارهای شکل (۳) دیده می‌شود برای نمونه 1100 بیشترین جذب وجود دارد و مشخص می‌کند که تخلخل ساختار این نمونه بیشتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. نکته قابل توجه دیگر این است که دو نمونه 1050 و 1075 تقریباً از نظر خواص جذب و نوع حفرات شبیه به هم می‌باشند.



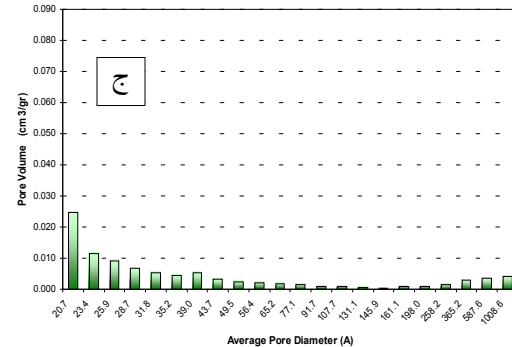
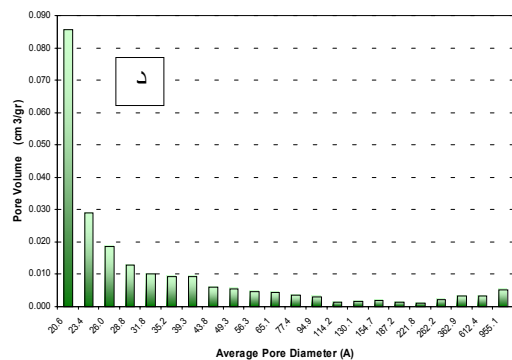
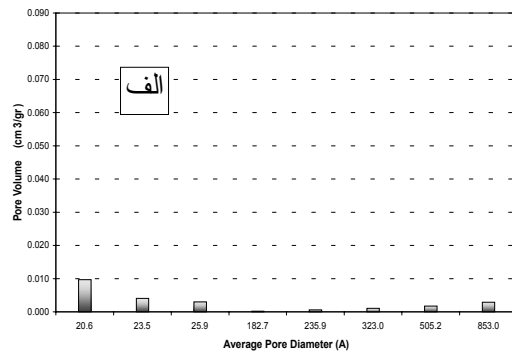
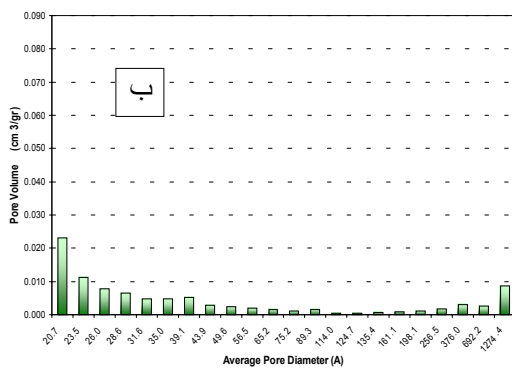
شکل ۳ مقایسه ایزوترمهای جذب برای نمونه‌هایی که در آنها نسبت اختلاط متغیر بود

در نمودارهای توزیع حجم و سطح حفرات در این نمونه‌ها به همان دلیل که قبلاً ذکر شد توزیع برای حفره‌های بسیار ریز و کمتر از ۲nm به دست نیامده است. به همین دلیل تفسیر توزیع اندازه حفره‌های ریز با توجه به این نمودارها مسیر نمی‌باشد و فقط برای حفرات درشتتر از ۲nm می‌توان بررسی نمود. از مقایسه این نمودارها دیده می‌شود که برای نمونه 1100 حجم حفره‌های ریز که متوسط قطر آنها ۲۰Å می‌باشد نزدیک به ۴۰٪ کل حجم حفرات در اندازه‌های دیگر را تشکیل می‌دهد که حدود $\frac{0.085}{\text{gr}} \text{ cm}^3$ می‌باشد در صورتی که برای 1075، 1050 و 1025 حجم حفرات با همین اندازه قطر حدوداً به ترتیب برابر $\frac{0.025}{\text{gr}}$ ، $\frac{0.023}{\text{gr}}$ و $\frac{0.009}{\text{gr}}$ می‌باشد و خود این دلیلی بر تأثیر به سزای نسبت اختلاط بر رشد حفره‌ها می‌باشد (شکل ۴).

جذب نیتروژن در دمای حدوداً ۷۷K و فشارهای نسبی (نسبت فشار به فشار اشباع نیتروژن) مختلف بوده است. در این دما فشار بخار نیتروژن تقریباً برابر فشار اتمسفریک می‌باشد. استفاده از نیتروژن به عنوان ماده جذب شونده به علت اینکه دمای کار بسیار پایین است جذب نیز به کندی و سختی صورت می‌گیرد، لذا استفاده از بخارات دیگر همچون بنزن بهتر می‌باشد؛ علاوه بر اینکه دمای تست بالا و در حدود دمای اتاق بوده به دلیل شکل حفرات در کربنهای فعال که غالباً مانند شکاف می‌باشند مولکول مسطحی چون بنزن بهتر در این حفرات نفوذ می‌کند. به همین علت است که در نمودارهای ایزوترم جذب و دفع برای چهار نمونه 1100، 1075، 1050 و 1025 در فشارهای نسبی زیر ۰/۱، نقاط به دست آمده تعداد معدودی بوده و در نتیجه اطلاعات در مورد حفره‌های ریز (زیر ۲nm) که عموماً جذب در آنها در فشارهای نسبی پایین صورت می‌گیرد، کم می‌باشد؛ این کمبود اطلاعات خصوصاً در داده‌های توزیع اندازه حفرات به روش BJH ارائه شده بیشتر مشهود می‌باشد.

۱- بررسی اثر نسبت اختلاط عامل شیمیایی

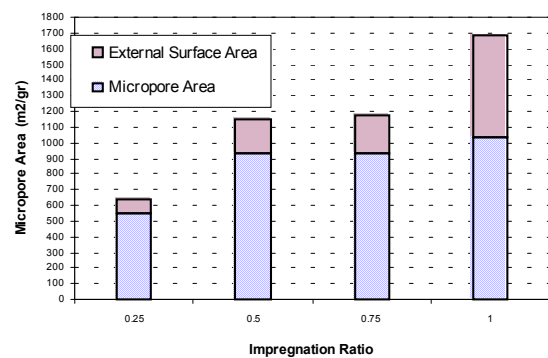
همانطور که قبلاً ذکر شد نمونه‌هایی که در این سری تهیه شدند با نسبت اختلاط ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ عامل شیمیایی به چوب خشک تهیه شدند و به ترتیب با اختصار 1025، 1050، 1075 و 1100 نشان داده می‌شوند. برای این نمونه‌ها نمودارهای جذب و دفع نیتروژن در ۷۷K به دست آمد (شکل ۳). در همه نمونه‌ها مشاهده شد که نمودار جذب از نوع I بود؛ این مطلب مبین اینست که شکل حفرات در این نمونه‌ها شکاف مانند می‌باشد و نیز به همین دلیل است که بین نمودارهای جذب و دفع اختلاف فاز چندانی نیست و یا به عبارت دیگر هیستریسیس^۱ نداریم. از طرفی دیگر در همه نمونه‌ها دیده شد که بیشتر جذب نیتروژن در فشار نسبی کمتر از ۰/۲ صورت گرفته است و با توجه به این نظریه که جذب در فشارهای نسبی پایین ابتدا در حفرات ریز صورت می‌گیرد، می‌توان دریافت که ساختار حفرات در این نمونه‌ها



شکل ۴ توزیع اندازه حجم حفرات (الف-1025، ب-1050، ج-1075 و د-1100)

از ۰/۵ به ۱ افزایش یابد تنها $100 \frac{m^2}{gr}$ به سطح حفره‌های ریز افزوده می‌شود در حالیکه سطح حفره‌های غیر ریز (با قطر بزرگتر از ۲nm) شروع به افزایش زیادی از نسبت اختلاط ۰/۷۵ دارد (شکل ۵).

پارامتر نسبت اختلاط بر روی سطح ویژه BET، Langmuir و عدد یدی نیز تأثیر مثبتی داشته است و دیده شد که سطح ویژه BET از نسبت اختلاط ۰/۵ تا ۰/۷۵ افزایش زیادی نداشته است ولی برای نسبت کمتر از ۰/۲۵ و بیش از ۰/۷۵ رشد تقریباً یکنواختی دیده شد؛ این نتایج با توجه به نتایج حاصل از t-plot نشان می‌دهد که افزایش کلی سطح برای نسبت اختلاط کمتر از ۰/۲۵ به علت رشد حفره‌های ریز و برای بیش از ۰/۷۵ به علت رشد حفره‌های غیر ریز می‌باشد و در بین نسبت ۰/۵ و ۰/۷۵ یک حالت گذرا داریم که تبدیل حفرات ریز به میانی و درشت باعث تقریباً ثابت بودن سطح کلی می‌شود (شکل ۶). عدد یدی که معرف مقدار جذب ید می‌باشد و با نظر به اینکه ید مولکول

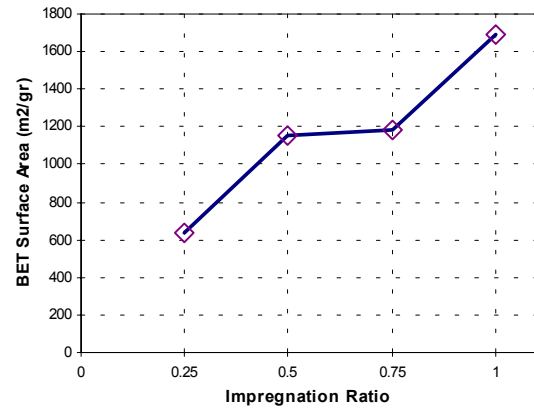


شکل ۵ نمودار سطح حفرات ریز و غیر ریز برای نمونه‌هایی با نسبت اختلاط متفاوت

از مقایسه نتایج به دست آمده از نمودارهای t-plot برای این نمونه‌ها که سطح حفرات ریز و مجموع حفرات میانی و درشت^۳ را نتیجه می‌دهد نیز ملاحظه می‌شود که افزایش نسبت اختلاط باعث رشد تخلخل می‌شود؛ اما افزایش این نسبت به بیش از نسبت ۰/۵ سطح حفره‌های ریز از حدود $550 \frac{m^2}{gr}$ به $931 \frac{m^2}{gr}$ ارتقاء می‌یابد و اگر همچنان این نسبت

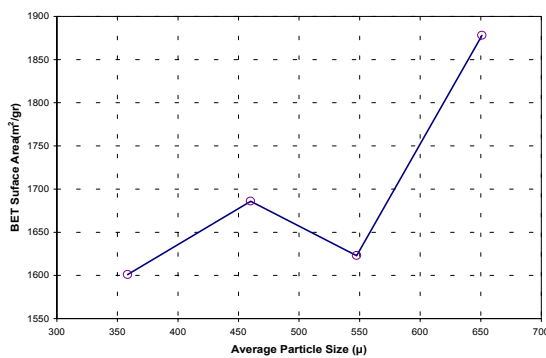
³ External Surface Area

درشتی است با افزایش نسبت اختلاط روند افزایشی را داشته است و تقریباً این افزایش یکنواخت بوده است (شکل ۷).



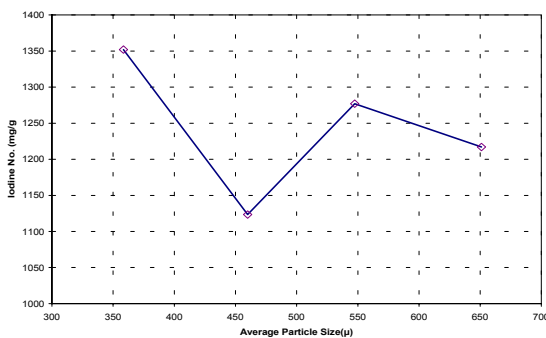
شکل ۶ اثر نسبت اختلاط بر سطح BET

چوب به حفرات درشتتر تبدیل می‌شوند و به همین دلیل عدد یدی بیشتر می‌شود (زیرا ید مولکول درشتی است)؛ اما با کوچکتر شدن ذرات چوب روند تغییر می‌کند و سطح BET زیاد و عدد یدی کم می‌شود؛ در این مرحله یک حالت گذرا را داریم زیرا تخلخل همچنان رو به رشد است و پدید آمدن حفره‌های ریز ادامه می‌یابد ولی پس از اینکه از ذرات ریزتر استفاده شده است دوباره روند به حالت اولیه برگشته و سطح BET کاسته می‌شود و همچنان قدرت جذب ید بالا می‌رود؛ این مطلب احتمالاً به این علت است که حجم حفره‌ها رشد زیادی در نمونه‌هایی که ذرات چوب کوچکتری در واکنش داشته‌اند پیدا می‌کند اما در نهایت سطح داخلی کمتری حاصل می‌شود (شکل ۸ و ۹).

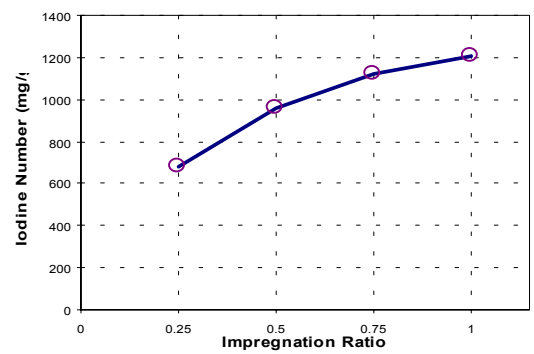


شکل ۸ اثر اندازه ذرات بر سطح BET

در ضمن با محاسبه درصد burnoff نمونه‌ها دیده شد که اندازه ذرات چوب به کار رفته در واکنش تأثیر زیادی بر این پارامتر نداشته است و فقط در حدود ۳-۲٪ اختلاف بین burnoff نمونه‌های بین سری تفاوت وجود دارد.



شکل ۹ اثر اندازه ذرات بر عدد یدی



شکل ۷ اثر نسبت اختلاط بر عدد یدی

۲- اثر اندازه ذرات چوب

نمونه‌هایی که در این سری تهیه شدند در چهار بازه اندازه ذره بودند که مشخصات آنها در جدول (۲) ارائه شده است. در این نمونه‌ها نسبت اختلاط ۱ انتخاب شد زیرا با توجه به نتایج به دست آمده در قسمت قبل این نسبت در مجموع حالت بهینه را داشت.

مشخصاتی که برای این سری نمونه به دست آمد فقط سطح داخلی ویژه BET و عدد یدی بود. از بررسی نمودارهای BET و عدد یدی بر حسب متوسط اندازه ذره دیده شد که در ابتدا هرچه اندازه ذرات کوچکتر بود سطح داخلی کاهش می‌یافت و عدد یدی افزایش پیدا می‌کرد که می‌تواند دلیلی بر وجود تخلخل ریز بیشتر در ذرات با اندازه متوسط 650μ باشد که این حفره‌ها با کوچکتر بودن ذرات

۳-۵ اثر زمان فعالسازی

نمونه‌هایی با سه زمان فعالسازی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه که به ترتیب با نماد 20m، 40m و 1100 نشان داده می‌شوند به دست آمدند. این نمونه‌ها از چوبهای با اندازه ذره بین ۵۰۰-۴۲۰ μm و نسبت اختلاط ۱ با عامل شیمیایی تهیه شدند.

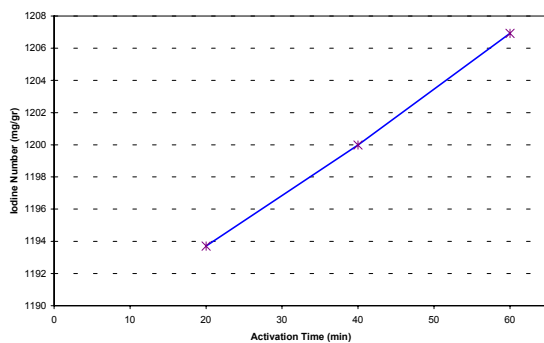
تأثیر این پارامتر بر burnoff همچون سری قبل زیاد نمی‌باشد (جدول ۳). به نظر می‌رسد که چون نرخ افزایش دمای ذغال از دمای محیط تا دمای نهایی واکنش (۵۰۰°C) بسیار کند می‌باشد و زمان رسیدن به دمای نهایی بسیار بیشتر از اقامت نمونه در دمای ۵۰۰°C می‌باشد و نیز اختلاف زمانهای واکنش کم و در حدود ۲۰ دقیقه می‌باشد در نتیجه تغییرات burnoff بسیار کم بوده است.

جدول ۳ درصد burnoff برای زمانهای مختلف زمان واکنش

نمونه	زمان واکنش (min)	وزن چوب به کار رفته (gr)	وزن نمونه نهایی (gr)	درصد burnoff
1100	60	24.52	9.82	60
40m	40	24.80	10.47	57.8
20m	20	24.78	11.2	54.8

است و هرچه زمان واکنش بیشتر شده است سطح داخلی به تنها رشد نکرده است بلکه کاهش نیز یافته است و برای زمان بین ۴۰ و ۶۰ دقیقه سطح BET تقریباً ثابت مانده است. ملاحظه می‌شود که افزایش burnoff که حاصل سوختن بیشتر کربن می‌باشد نیز باعث کاهش سطح حفره‌ها شده که می‌تواند دلیلی بر تبدیل حفرات ریز به حفرات درشتتر شود که حاصل آن کاهش سطح داخلی می‌باشد (شکل ۱۰).

با توجه به تفاسیر بیان شده می‌توان دید که با افزایش زمان فعالسازی عدد یدی نمونه‌های حاصل افزایش یافته است و یا به عبارت دیگر قدرت جذب کربن برای مولکولهای دشت از فاز مایع بیشتر شده است. نتایج حاصل در شکل (۱۱) نشان داده شده است.

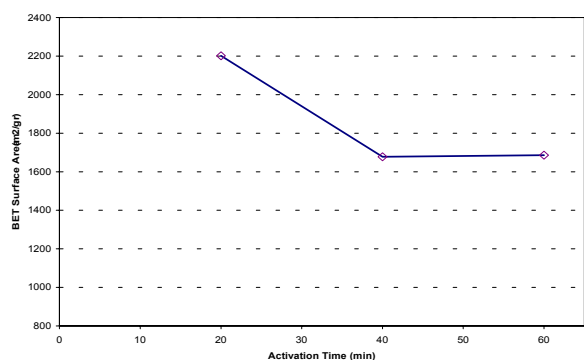


شکل ۱۱ اثر زمان فعالسازی بر عدد یدی

۴-۵ نتیجه گیری و پیشنهادات

در این پروژه و تحقیق تهیه کربن فعال از ضایعات چوبی و دستیابی به نتیجه‌ای که حالت بهینه را برای فرایند تولید ارائه کند، مورد نظر بوده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که دستیابی به کربن فعالی با سطح داخلی بسیار زیاد که در مقایسه با نمونه‌های تجاری و وارداتی از کیفیت مطلوبی نیز برخوردار می‌باشد میسر است. برای مقایسه در جدول (۴) چند نمونه تجاری و نمونه‌های به دست آمده در این تحقیق با خواص آنها ارائه شده است.

برای کربنهایی که به دست آمدند حالت بهینه اگر سطح داخلی و وجود حفرات زیر مد نظر باشد، نسبت اختلاط عامل شیمیایی به چوب ۱ و اندازه ذرات بین ۵۰۰-۴۲۰ μm با زمان واکنش ۲۰ دقیقه بهترین محصول را نتیجه داد؛



شکل ۱۰ اثر زمان فعالسازی بر سطح BET

بررسی اثر زمان واکنش بر خواص جذبی و سطح داخلی نشان می‌دهد که رشد سطح حفرات در زمان ۲۰ دقیقه حداکثر بوده است و بین تمام نمونه‌های حاصل در این تحقیق بیشترین مقدار یعنی $\frac{2202}{gr} m^2$ را به خود اختصاص داده

بررسیهایی انجام شود از جمله این مواد می توان از پوسته آجیلها (که تولید زیادی نیز داریم)، لاستیکهای مستعمل که بسیار برای محیط زیست آلاینده می باشند، نام برد.

قابل ذکر است که در فعالسازی شیمیایی عوامل شیمیایی به کار گرفته شده برای محیط زیست آلوده کننده می باشند، تغییراتی که در طول فرایند بر روی این مواد صورت می گیرد به طور کامل شناخته شده نیست، لذا تحقیقات بیشتر بر روی این مسأله و بازیافت عامل شیمیایی از پساب مرحله شستشوی کربن فعال نیز لازم به نظر می رسد.

با تشکر از:

- شرکت چوب و کاغذ مازندران بابت حمایت مالی
- شرکت پارس پژهان بابت در اختیار قرار دادن امکانات آزمایشگاهی

مراجع

1. R. C. Bansal, J. Donnet & F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker Inc., New York, 1988
2. A. Ahmadpour & D.D. Do, Carbon, 1996, 34: 471-479.
3. A. Ahmadpour & D.D. Do, Carbon, 1997, 35: 1723-1732.
4. J. Kim, M. Sohn, D. Kim, S. Sohn & Y. Kwon, Journal of Hazardous Material, 2001, B85: 301-315
5. Jun'ichi Hayashi, Atsuo Kazehaya, Katsuhiko Muroyama & A. Paul Watkinson, Carbon, 2000, 38: 1873-1878.
6. Nasrin R. Khalili, Marta Campbell, Giselle Sandi & Janusz Golas, Carbon, 2000, 38: 1905-1915.
7. M. S. Solum, R. J. Pugmire, M. Jagtoyen & F. Derbyshire, Carbon, 1995, 33: 1247-1254.
8. M. Lopez, M. Labady & J. Laine, Carbon, 1996, 34: 825-827.
9. Néstor Tancredi, Tomás Cordero, José Rodríguez-Mirasol & Juan J- Rodríguez, Fuel, 1996, 75: 1701-1706.
10. H. Benaddi, D. Legras, J. N. Rouzaud & F. Beguin, Carbon, 1998, 36: 306-309.

این مطلب در شرایطی که نرخ افزایش دما $\frac{2}{\text{min}}^{\circ}\text{C}$ و عامل شیمیایی ZnCl_2 با دمای واکنش 500°C باشد، به دست آمد؛ اما ملاحظه شد کربنی که نسبت اختلاط آن ۱ و زمان واکنش یک ساعت بود و دارای ذراتی در اندازه $0.7-0.05\mu\text{m}$

جدول ۴ مقایسه چند نمونه کربن فعال از نظر خواص با نمونه های ساخته شده

نام ذغال فعال	مساحت سطح BET (m^2/gr)	حجم منافذ (ml/gr)	قطر منافذ A° (متوسط)	عدد پدی (mg/gr)	میزان خاکستر (درصد)
خانگیران	۸۲۴	۰/۴	۱۹/۶	۹۶۰	۷/۱
EUROCARB	۹۸۵	۰/۵	۲۰/۲	۱۱۱۲	۹/۰
SILCARB	۷۰۴	۰/۳۴	۱۹/۶	۱۰۳	۱۶/۱
NORT	۱۴۰۴	۰/۷۸	۲۲/۲	۱۱۸۶	۶/۴
1025	۶۳۴	۰/۳۰۲	۱۹/۰۴	۶۸۳	۸/۰
1050	۱۱۵۴	۰/۵۶۳	۱۹/۵۲	۹۶۰	۸/۳
1075	۱۱۷۹	۰/۵۷۵	۱۹/۵۰	۱۱۲۳	۴/۸
1100	۱۶۸۶	۰/۸۲۳	۱۹/۵۲	۱۲۰۷	۹/۵
40m	۱۶۷۸	-	-	۱۲۰۰	۲/۵
20m	۲۲۰۲	-	-	۱۱۹۳	۵/۰
2530	۱۸۷۸	-	-	۱۲۱۵	۴/۶۵
3035	۱۶۲۳	-	-	۱۲۷۷	-
4050	۱۶۰۱	-	-	۱۳۵۱	۷/۵

بود قدرت جذب بسیار بالای ید ($1351 \frac{\text{mg}}{\text{gr}}$) از محلول فاز

مابع را داشت که به نظر می رسد چنین کربن فعالی برای جذب از فازهای مابع مناسبتر باشد. اما با توجه به اینکه منابع بسیاری در ایران برای تهیه کربن فعال و نیازهای فراوانی که به این ماده جاذب وجود دارد هنوز عرصه گسترده ای برای تحقیق و بررسی بیشتر بر فرایند تولید آن وجود دارد و پیشنهاد می شود که تحقیقاتی نیز بر روی عوامل شیمیایی مختلف دیگر همچون اسید فسفریک و هیدروکسید پتاسیم و همچنین شرایط مختلف برای فعالسازی صورت گیرد و حتی می توان با توجه به ضایعات مختلف دیگر که در ایران تولید می شود و پتانسیل بالایی برای تولید کربن فعال دارند