

تهیه کربن فعال از زغالسنگ ایران برای مصرف در فرآیند تمیز سازی محیط زیست

حسن هاشمی پور رفسنجانی^۱، اسماعیل جمشیدی^۲، مسعود رستم آبادی^۳
۱: دانشگاه شهید باهنر کرمان، بخش مهندسی شیمی

hashemipur@yahoo.com

۲: دانشگاه صنعتی امیر کبیر، دانشکده مهندسی شیمی

۳: دانشگاه UIUC، ایلی نویز، آمریکا

چکیده

کربن فعال به دلیل خواص ساختمانی و جذبی ویژه کاربردهای زیادی در صنایع از جمله در حذف و جداسازی گازها و مایعات (مثل فرایندهای پاکسازی محیط زیست) دارد. در این مطالعه از زغالسنگها بعنوان مهمترین و مناسبترین مواد کربنی برای تهیه کربن فعال استفاده شده است. پس از انتخاب مناسبترین معدن زغالسنگ ایران، آزمایشات متعددی برای توسعه ساختمان حفره ای مناسب در زغال انجام شده است. در نهایت قدرت جذب هیدروژن سولفید توسط کربن فعال بدست آمده تعیین و امکان کاربرد آن در فرایندهای حذف گوگرد سنجیده شده است. مشاهده شده که نمونه انتخابی زغال سنگ از قابلیت بالایی در توسعه ساختمان حفره ای بالا و در نتیجه ایجاد سطح مخصوص بالا با تاکید بر حفره های ریز دارد. همچنین کربن فعال بدست آمده قدرت جذب بالای ترکیبات گوگردی را داراست.

واژه های کلیدی: کربن فعال؛ زغال سنگ؛ فعال سازی؛ تمیزسازی محیط زیست

مقدمه

اولویتهای صنعتی محسوب میگردد. اکثر مواد کربن دار مثل مواد سلولزی و گیاهی، ترکیبات پلیمری، زغالسنگ ها و غیره قابلیت تبدیل شدن به کربن فعال را دارند. از عوامل انتخاب نوع ماده اولیه خلوص، قیمت و در دسترس بودن آنها میباشد و در این میان زغالسنگ ها از بهترین مواد اولیه مورد استفاده میباشند [۳]. مقالات و گزارشات متعددی مبنی بر تولید کربن فعال از زغالسنگ های کشورهای مختلف دنیا و با رتبه های مختلف آن

کربن های فعال شده گروهی از مواد جاذب سطحی هستند که با سطح مخصوص و حجم حفرات داخلی بالا شناخته می شوند و بر این اساس در عملیات متعددی از جمله فرایندهای خالص سازی، جداسازی و بازیابی کاربرد دارند. از موارد مصرف مهم و نوین این گروه مواد، استفاده در فرایندهای تمیز سازی محیط زیست و نیز ذخیره سازی گاز طبیعی می باشد [۱ و ۲] که بخصوص در کشور ایران زمینه های اخیر از

این فرآیندها اهمیت موضوع را دو چندان نموده است [۱۱]. لذا آنچه در این مقاله به آن پرداخته شده شامل تلاش برای تهیه کربن فعال از زغالسنگ ایران به منظور استفاده در فرآیند تمیز سازی هوا می باشد. در راستای این هدف مطالعات در سه قسمت انتخاب مناسب ترین نمونه زغالسنگ کشور از میان نمونه های متعدد که دارای بهترین آنالیز و خواص اولیه باشد، تلاش جهت توسعه بالاترین خواص ساختمانی در محصول کربن فعال (مثل سطح مخصوص، حجم حفرات و توزیع حجم حفرات) طی فرآیند تولید و نهایتاً تعیین خواص جذبی محصول حاصله از عملیات جذب ترکیبات گوگردی از هوا مورد بررسی قرار گرفته است.

تجربیات

۱- انتخاب نمونه زغال سنگ: در کشور ایران معادن زغالسنگ در گستره وسیعی پراکنده میباشد بطوریکه در نقاط متعددی از کشور می توان معادن زغالسنگ را یافت ولی عمده معادن در سه منطقه البرز مرکزی، البرز شرقی و کرمان قرار گرفته اند. هر یک از این مناطق خود دارای معادن تقریباً مستقلاً بوده که خواص زغالسنگ های این معادن نیز

انتشار یافته که حاکی از اهمیت زغالسنگ در تولید کربن فعال می باشند [۴-۱۰] و این تلاشها نیز همچنان ادامه دارد [۱۱].

فرآیند تبدیل زغالسنگ به کربن فعال از مراحل عملیات حرارتی متوالی تشکیل شده است که اکسیداسیون اولیه، پیرولیز یا کربونیزاسیون و فعال سازی از آن جمله می باشد. کنترل شرایط عملیاتی هر یک از این مراحل می تواند بر خواص محصول اثر مشخصی بگذارد. هدف اصلی در مراحل عملیات تولید عبارت از ایجاد خواص ساختمانی مورد نظر (مثل سطح مخصوص، حجم حفرات و توزیع حجم حفرات) در شبکه کربنی محصول برای کاربرد خاص آن محصول می باشد.

با توجه به حجم تولید (و در نتیجه مصرف) سالانه کربن فعال در دنیا که بیش از نیم میلیون تن گزارش شده است [۱۲] و نیز نیاز رو به رشد صنایع کشور به این محصول (حداقل ۱۵۰۰ تن با رشد سالانه ۱۵٪) و نیز توجه به اینکه تقریباً کلیه نیازهای کشور توسط واردات مرتفع میگردد، اهمیت این تحقیق مشخص می شود. علاوه بر این، اهمیت یافتن روز افزون کنترل آلودگی محیط زیست و نیز رشد مصرف گاز طبیعی در کشور و نقش کربن فعال در

نمونه زغالسنگ تلقي مي گردد که مي تواند پتانسيل خوبي جهت تبديل به کربن فعال با خواص ساختمانی بالا را داشته باشد. جزئیات هر يك از آزمایشات فوق الذکر و نتایج مربوطه در مرجع ۱۱ ارائه شده است.

۲- عملیات تبدیل زغالسنگ به کربن فعال: نمونه برگزیده شده ابتدا توسط آسیاب ها و غربال هایی به دانه بندی مناسب (مش سایز ۴۵-۲۴+) در مي آیند. به منظور حذف خاکستر آزاد از ساختمان کربني زغال سنگ و در نتیجه کاهش درصد خاکستر نمونه، ذرات زغالسنگ توسط روش شستشو در محیط سنگین، شستشو داده شده و در نتیجه درصد خاکستر تا حتی الامکان کاهش مي یابد. نتایج آنالیز زغال سنگ هاي شسته شده که بعنوان ماده اولیه در عملیات تبدیل به کربن فعال مورد استفاده قرار خواهد گرفت در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲) آنالیز ترکیبات نمونه زغال سنگ ۹

| ترکیبات | درصد |
|------------|------|
| مواد فرار | 31% |
| کربن ثابت | 59% |
| رطوبت آزاد | 1.5% |
| خاکستر کلی | 8.5% |
| گوگرد کلی | 1% |
| FSI* | 5.5 |

متنوع و متفاوت از یکدیگر مي باشند. بر این اساس یازده معدن در سه منطقه یاد شده انتخاب و نمونه برداري شد که در جدول ۱ این معادن لیست گردیده اند.

جدول ۱) مشخصات نمونه های زغال سنگ مطالعه شده

| کد نمونه | ناحیه زغال سنگ | معدن زغال سنگ |
|----------|----------------|---------------|
| ۱ | پابدانا | کرمان |
| ۲ | زیراب | البرز مرکزی |
| ۳ | همکار | کرمان مرکزی |
| ۴ | گل ایران | البرز مرکزی |
| ۵ | گلتوت | کرمان |
| ۶ | هشونی | کرمان |
| ۷ | سراپرده | کرمان |
| ۸ | طرزه | البرز شرقی |
| ۹ | اولنگ | البرز شرقی |
| ۱۰ | ممدویه | البرز شرقی |
| ۱۱ | قشلاق | البرز شرقی |

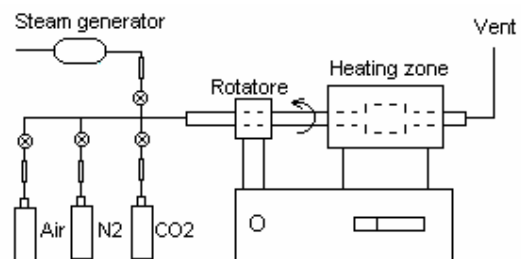
آزمایشات اولیه شامل آنالیزهای *proximate* و *ultimate* جهت شناسایی در صد ترکیبات و عناصر تشکیل دهنده زغال سنگ و نیز آزمایشات *XRF* جهت شناسایی رتبه زغال سنگ و *FSI* جهت تشخیص میزان تورم انجام گردید و با توجه به معیارهایی نظیر درصد خاکستر کم، درصد گوگرد کم، نسبت درصد کربن به هیدروژن و اکسیژن بالا، رتبه بالا و نیز مقدار تورم پائین نمونه ۹ را برای انجام آزمایشات مرحله تولید انتخاب گردید. این نمونه، مناسب ترین

زمان اکسیداسیون، دما و مدت زمان پیرولیز و دما، مدت زمان و نوع گاز مصرف شده طی فعال سازی می باشند. اکسیداسیون ذغالسنگ در حضور هوا و کربونیزاسیون نمونه ها در یک اتمسفر خنثی (مانند نیتروژن) انجام شده است. ذغال بدست آمده در انتهای مرحله کربونیزاسیون در اثر تماس با گازهای اکسید کننده ای مثل دی اکسیدکربن، بخار آب و هوا و در محدوده وسیعی از دما تحت شرایط فعال سازی قرار می گیرند. خواصی از محصول کربن فعال که در هر تست مورد توجه قرار گرفته است شامل درصد تبدیل کربن (نسبت وزن کربن فعال به ذغال منهای یک)، سطح مخصوص کربن فعال و توزیع اندازه حفرات آن میباشد. سطح مخصوص محصول توسط دستگاه *Monosorb* ساخت شرکت *Quantachrome* و توزیع اندازه خطرات توسط دستگاه *Autosorb* مدل *1-MP* ساخت همان شرکت که بر اساس ایزوترم جذب نیتروژن و هلیوم در دمای 77 K (دمای نیتروژن مایع) اندازه گیری می شوند، تعیین گردیده اند.

۳- **آزمایشات جذب گاز:** ترکیبات گوگردی از جمله ترکیباتی هستند که می توانند در اثر احتراق سوخت های فسیلی به مقدار زیاد وارد اتمسفر گردند، بعلاوه این

سیستم مورد استفاده در تبدیل زغالسنگ به کربن فعال، یک راکتور کوره دوار به صورت *Semi-batch* می باشد. منطقه واکنشی راکتور لوله ای از جنس کوارتز به قطر 25 mm و طول 100 mm می باشد.

جریان گاز بطور پیوسته در محیط واکنشی جریان داشته و با استفاده از یک توزیع کننده گاز، غلظت آن در طول راکتور ثابت نگه داشته می شود. درجه حرارت گاز و جامد نیز در طول منطقه واکنشی یکسان نگه داشته میشود. شکل سیستم مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱) سیستم مورد استفاده در آزمایشات تهیه کربن فعال

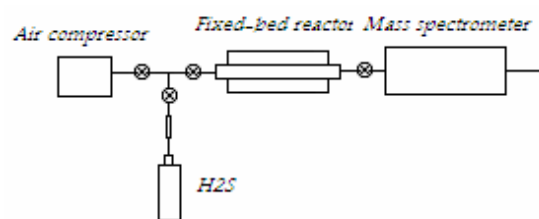
سیستم به گونه ای طراحی شده که امکان انجام مراحل تبدیل بطور متوالی در راکتور وجود داشته باشد. پارامترهای عملیاتی که طی هرمرحله می تواند بر روی خواص ساختمان نهایی محصول اثر گذاشته و در این مطالعه مورد توجه قرار گرفته شامل دما و مدت

نتایج و بحث

مرحله فعال سازی: آزمایشات طی فرایند تولید کربن فعال نشان میدهد که کنترل شرایط عملیاتی مرحله فعال سازی نسبت به اثر مرحله ذغال سازی (مجموع مراحل اکسیداسیون و کربونیزاسیون) اثر بارزتری بر روی خواص محصول دارد. بر این اساس شرایط عملیاتی مرحله ذغال سازی در دمای 220°C و مدت زمان $3/5\text{ hr}$ اکسیداسیون و دمای 420°C و مدت زمان 1 hr کربونیزاسیون تثبیت گردید [۱۱]. در مرحله بعد با اعمال شرایط عملیاتی مختلف در طی فرایند فعال سازی و تعیین خواص محصول بدست آمده، اطلاعات مربوط به چگونگی توسعه بالاترین سطح مخصوص با تاکید بر حفره های ریز (*micropore*) و خیلی ریز (*Ultra micropore*) به جای حفره های متوسط (*mesopore*) و درشت (*Macropore*) استخراج گردید. جزئیات توسعه حفره های ریز در مرجع ۱۱ شرح داده شده است.

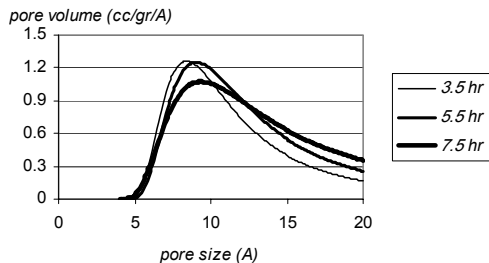
نتایج آزمایشات نشان می دهند که انجام واکنش در دماهای واکنشی بالاتر علیرغم انجام واکنش با سرعت بالاتر و نیز توسعه سطح مخصوص، از میزان سهم حفره های ریز در حجم کلی حفره ها می کاهد. به عبارت دیگر با افزایش دما توزیع اندازه حفرات پهن تر

ترکیبات از آلوده کننده های عمده گاز طبیعی (در موقع استخراج) می باشند. لذا فرایندهای دسولفوراسیون گازها که می تواند توسط کربن فعال انجام شود بعنوان یک فرایند تمیز سازی محیط زیست در این مطالعه مورد توجه قرار گرفته است. به این منظور قدرت جذب H_2S از هوا توسط نمونه کربن فعال تولید شده مطالعه گردیده است. آزمایشات جذب هیدروژن سولفید در یک راکتور بستر ثابت به قطر داخلی 10 mm و متصل به یک اسپکترومتر جرمی انجام شده است. گاز واکنشگر ورودی به راکتور، هوا با دبی 100 cc/min حاوی 100 ppm هیدروژن سولفید بوده که در دمای 25°C وارد شده و در همین درجه حرارت جذب سطحی انجام می گردد. شکل سیستم مورد استفاده در این قسمت در شکل ۲ نشان داده شده است.



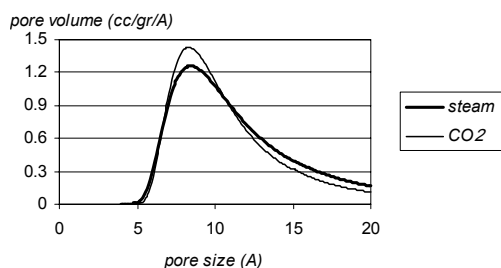
شکل ۲) سیستم مورد استفاده در آزمایشات جذب

بوجود خواهد آورد. شکل ۴ این موضوع را نشان می دهد.



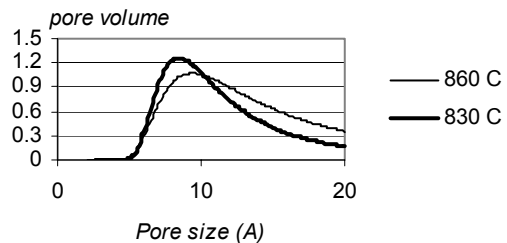
شکل ۴) توزیع اندازه حفرات در فعال سازی در زمانهای مختلف

در نهایت نیز در مورد اثر نوع گاز واکنش دهنده مشاهده گردیده است که از میان گازهای دی اکسیدکربن، بخار آب و هوا که معمولاً در فعال سازی کربن ها مورد استفاده قرار می گیرند، دی اکسیدکربن در شرایط سرعت کلی واکنش یکسان با بقیه گازها، توانایی توسعه حفره های ریز بیشتری را داراست. در شکل ۵ اندازه حفرات توسعه یافته توسط بخار آب و دی اکسید کربن مقایسه گردیده است.



شکل ۵) توزیع اندازه حفرات در فعال سازی با گازهای مختلف

میگردد. این موضوع در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳) توزیع اندازه حفرات در فعال سازی در دماهای مختلف

مدت زمان فعال سازی نیز پارامتر عملیاتی مهم دیگری است که میتواند بر شکل شبکه حفره های توسعه یافته اثر بگذارد. از آنجا که مدت زمان واکنش مستقیماً بر روی درجه پیشرفت واکنش و لذا بر درصد تبدیل کربن مؤثر است، می توان بجای مدت زمان، اثر درصد تبدیل کربن را بر خواص ساختمانی محصول مدنظر قرار داد. در هر حال با شروع فرایند فعال سازی دو پدیده ایجاد حفره ها و توسعه حفره های موجود توأم در افزایش سطح مخصوص و حجم حفره ها (و در نتیجه تخلخل) محصول نقش دارند ولی ایجاد حفره ها (که در ابتدای فرایند فعال سازی پدیده غالب است) نسبت به توسعه حفره های موجود (که با پیشرفت واکنش اهمیت بیشتری پیدا می کند)، توزیع تیزتری (Sharp) را در توزیع اندازه حفرات محصول

را بازیابی کرده و مورد استفاده قرار داد.

نتیجه گیری

در کشور ایران از یک سو به دلیل وجود منابع و مواد غنی از کربن بسیار اعم از ضایعات گیاهی و کشاورزی و زغالسنگ ها و از سوی دیگر وجود زمینه های مصرف گسترده کربن فعال در صنایع مختلف، توانایی های بیشماری جهت ورود بر این صنعت وجود دارد که متأسفانه تا کنون به این مهم توجه در خور نشده است. به دلیل این اهمیت، در مطالعه اخیر تولید کربن فعال از معادن زغالسنگ کشور بعنوان مهمترین منبع کربنی قابل تبدیل به کربن فعال مورد توجه قرار گرفت. براساس نتایج آزمایشات، مشاهده گردید که می توان محصولات کربن فعال هایی با خواص و ویژگی های بسیار متنوع و قابل رقابت با محصولات خارجی از زغالسنگ های ایران تهیه کرد [۱۱]. علاوه بر خواص ساختمانی قابل توجه محصول، مشاهده گردید که خواص جذبی آنها نیز با ارزش می باشد بطوریکه در فرایندهای متعددی از جمله حذف ترکیبات گوگردی از گازها، قابلیت جذب بالای H_2S توسط کربن فعال بدست آمده تائید گردید که این می

از مجموع مطالعات و بررسی ها در این مرحله نتیجه گیری شد که فعال سازی توسط دی اکسید کربن در دمای $860^{\circ}C$ به مدت $3/5$ hr بالاترین سطح مخصوص را با مناسب ترین توزیع اندازه حفرات برای نمونه زغال سنگ انتخاب شده در مرحله قبل را توسعه خواهد داد. توزیع اندازه حفرات این محصول که سطح مخصوص معادل 1250 m^2/gr دارد در شکل ۵ نشان داده شده است.

مرحله تمیز سازی : شکل ۶

نشاندنده منحنی *Breakthrough* جذب H_2S بروی کربن فعال تهیه شده از مرحله فعال سازی می باشد و همانطور که مشاهده می شود کربن فعال ۱۰۰٪ از H_2S ورودی را به مدت ۴ ساعت حذف کرده است و پس از آن، این قابلیت به ۵۰٪ کاهش پیدا کرده است. این نتایج همچنین نشان می دهند که حتی پس از ۲۰ ساعت نیز کربن فعال به حالت ظرفیت تعادل خود با H_2S موجود نرسیده است. نکته قابل توجه این است که از آنجا که عملیات جذب سطحی در شرایط دمای محیط انجام شده است، لذا مکانیسم جذب بصورت فیزیکی بوده و در نتیجه می توان به راحتی هم کربن فعال و هم H_2S

coal with CO₂ activation", AIChE J., Vol.44, P.1170, 1998

9. Lyubchik S. B., Benaddi H., Shapranov V. V., "Activated carbons from chemically treated anthracite", Carbon J., Vol.35, P.162, 1997

10. Walker P. L., Almagro A., "Activation of pre-chlorinated anthracite in carbon dioxide and steam", Carbon J., Vol.33, P.239, 1995

۱۱- حسن هاشمی پور، "بررسی تهیه کربن فعال از زغال سنگهای ایران"، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۱

12. Ruthven D. M., "Encyclopedia of separation technology", John Wiley, 1997

تواند موارد مصرف متعددی برای آنرا پیشنهاد نماید.

مراجع

1. Clark R. M., "Glannular activated carbon", Lewis publishers Inc., 1989

2. Quinn D. F., McDonald J. A., "Natural gas storage", Carbon J., Vol.30, P.1079, 1992

3. Patrick J. W., "porosity in carbon", Edward Arnold Inc., 1995

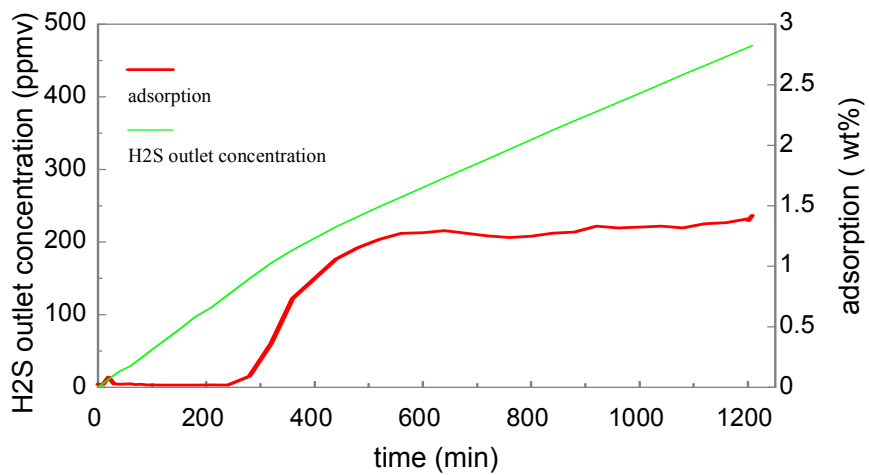
4. Sun J., Rostam-Abadi M., Lizzio A. A., Rood M. J., "Production of adsorbent carbon from Illinois coal for natural gas storage", International conference on coal science, 1995

5. Jagtoyen M., Derbyshire F., "Formed activated carbons from low rank coal", International conference on coal science, 1995

6. Sun J., Rood M., Rostam-Abadi M., Lizzio A. A., "Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal", Gas Sep. and Purif., Vol.10, P.91, 1996

7. Hayashi J., Watkinson A. P., Teo K. C., "production of activated carbon from Canadian coal by chemical activation", International conference on coal science, 1995

8. Teng H., Lin H., "Activated carbon production from low ash subbituminous



شکل ۶) منحنی Breakthrough جذب هیدروژن سولفید بر روی کربن فعال تهیه شده در شرایط ایتیمم