تهیه کربن فعال از چوب تنه نخل خرما به روش تجزیه حرارتی و بررسی خصوصیات فیزیکی و جذبی آن

مینا طهرانی زاده[۱]، احمد غضنفری مقدم[۲] و حسن هاشمی پور رفسنجانی[۳]

۱ و۲ – به ترتیب دانشجوی کارشناسی ارشد و استاد گروه مهندسی ماشین های کشاورزی دانشگاه شهید باهنر کرمان؛ ۳ – استاد گروه مهندسی شیمی دانشگاه شهید باهنر کرمان

m_tehrani87@yahoo.com

چکیده

کربن فعال، کربنی دارای میکرومنافذ بالا به همراه مساحت سطح داخلی و تخلخل بالاست، و کاربرد زیادی در تصفیه و جذب آلاینده های زیستی دارد. در این تحقیق آزمایشات اولیه برای تولید کربن فعال از تنه نخل خرما با تجزیه حرارتی در خلأ انجام شد. کربن فعال با فرایند تجزیه حرارتی در سه دمای ۳۰۰، ۳۵۰ و ٤۰۰^{o}c تولید و خواص آن بررسی شد. رطوبت اولیه چوب ۷/۱٤٪ بر پایه وزن خشک بود. درصد کربن فعال به ترتیب در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰ و ٤۰۰^{o}c؛ ۱۸/٦۲، ۱۵/۵۳ و ۱٤/۲۳٪؛ و چگالی حجمی نمونه های حاصله ۰/۰۹۹، ۰/۰۸۲ و ۰/۰۷٤g/ml محاسبه شد. مقدار عدد یدی ۱۸۷، ۲۰۲ و ۲۱٤ و pH نیز به ترتیب و ۵/٦۵، ۵/۸۸ و ٦/۱۱ بدست آمد. پارامترهای مذکور برای نمونه ذغال خریداری شده نیز، اندازه گیری و داده ها باهم مقایسه شدند. نتایج حاکی از افزایش کیفیت کربن فعال تولیدی، با افزایش دمای تولید بود.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال، تجزیه حرارتی، تنه نخل خرما، عدد یدی

مقدمه

کربن فعال، کربنی دارای میکرومنافذ بالا به همراه مساحت سطح داخلی و تخلخل بالا است. کربن های فعال به عنوان جاذب های حیاتی در صنایع شناخته شده اند و کاربرد های گسترده ای با توجه به قابلیت جذب گازها و مایعات مزاحم دارند و می‌توان از آنها برای تصفیه و پاکسازی و حتی بازیافت موادشیمیایی استفاده نمود. کربن های فعال به دلیل ویژگی های منحصربه فرد و هم چنین قیمت پائین در مقایسه با جاذب های غیرآلی مانند زئولیت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می باشند. کربن های فعال شده به دلیل مساحت گسترده آن ها، ساختار منفذی، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال سازی مجدد سطح، یک ماده منحصربه فرد می‌باشند. کاربردهای عمده کربن اکتیو در صنایع آب برای از بین بردن رنگ، بو و مزه غیردلخواه از آب در تصفیه فاضلاب کارخانه ها و در پالایشگاههای

گاز، برای شیرین سازی گاز و در پتروشیمی ها و پالایشگاههای نفت ، در خالص سازی داروها و روغن های خوراکی و صنعتی، صنایع قند، صنایع دفاع و درتصفیه هوا و گازها به کار می رود. بازیافت حلال ها و مواد شیمیایی نیز از کاربردهای عمده کربن اکتیو است. کربن فعال شده از تجزیه حرارتی مواد کربنی از قبیل چوب، ذغال سنگ و هسته میوه ها یا پلیمرهای مصنوعی از قبیل ریون، پلی اکریلونیتریل یا فنولیک حاصل می‌گردد و در مراحل بعدی تحت عملیات فعال سازی قرار می‌گیرد. تجزیه حرارتی (Pyrolysis) موادکربنی، بدون حضور هوا، یکی از راه های تولید کربن فعال است، که باعث تخریب مولکول های غیرآلی می‌شود که یک ماده قیری شکل حاوی مواد گازدار خواهد بود و در نهایت یک جسم جامد کربنی از آن ایجاد خواهد شد. جسم تولید شده دارای تعداد زیادی حفره های بزرگ و دارای سطح ویژه‌ای در حد چندین مترمربع برگرم می باشد.

فرایند تجزیه حرارتی را می توان به دو نوع کلی متداول (آرام) و سریع تقسیم بندی نمود. نوع آرام، بیشتر برای تولید ذغال به کار رفته و در آن، چوب یا بیومس مورد نظر را تا ۵۰۰°c حرارت می دهند و سرعت خروج گاز از چوب و سرعت حرارت دهی در این نوع، کمتر از نوع سریع است. تجزیه حرارتی سریع، فرایندی با دمای بالاست، که ماده مورد نظر را در غیاب اکسیژن به سرعت حرارت می دهند. در نوع سریع، ۷۵-۶۰٪ وزنی روغن، ۲۵-۱۵٪ وزنی ذغال و ۲۰-۱۰٪ وزنی گاز تشکیل می شود. از انواع دیگر تجزیه حرارتی می توان به کربنیزاسیون، flash-liquid، flash-gas، ultra، خلأ، هیدروپایرولیسیس و متانوپایرولیسیس اشاره کرد (مولن و همکاران، ۲۰۱۰).

مولن و همکاران (۲۰۱۰) ساقه و علوفه ذرت را تحت تجزیه حرارتی قرار دادند. بازده روغن به دست آمده از هر دو ماده، ۶۰٪ و بازده ذغال ساقه و علوفه به ترتیب ۱۸/۹٪ و ۱۷٪ بود. هم چنین ذغال به دست آمده از ساقه و علوفه ذرت دارای pH به ترتیب ۷/۸۱۶ و ۷/۱۵۷ بود. نتایج تحقیق نشان داد که نمونه های حاصله دارای کربن بالایی بوده و برای بهبود شرایط خاک کارایی بالایی را از خود نشان دادند. پنگ فو وهمکاران (۲۰۰۹) ساختار ساقه موز را در حین فرایند تجزیه حرارتی بررسی کردند. ذغال در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۹۰۰°c تهیه شد. نتایج نشان داد که بازده ذغال با افزایش دما تا ۴۰۰°c به سرعت کاهش یافته و افت حجمی و چروکیدگی ذغال نیز در دماهای بالای ۵۰۰ درجه سانتی گراد رخ می دهد. هم چنین با افزایش دما، کربن ذغال حاصله افزایش می یابد.

خرما به عنوان یکی از محصولات مهم صادراتی کشور است. در ایران نیز بیش از ۲۵ میلیون اصله نخل وجود دارد. گیاه خرما صرف نظر از واریته آن، نوعی نخل راست قامت است که ارتفاع آن به ۳۶-۳۰ متر می رسد. از تنه و چوب خرما در کارخانجات نئوپان سازی و کاغذ سازی و همین طور پوشش ساختمان ها و پل ها استفاده می کنند. چوب خرما به دلیل خواص ویژه و سستی آن یکی از مواد اولیه برای تهیه کربن فعال به شمار می رود. خسروانجم و غضنفری (۱۳۸۸) بر روی تنه نخل خرما تجزیه حرارتی در دمای ۴۰۰°c انجام دادند. در پایان درصد ذغال، روغن گیاهی و بیوگاز را به ترتیب ۲۴/۲٪، ۱۵/۳٪ و ۶۰/۵٪ گزارش دادند.

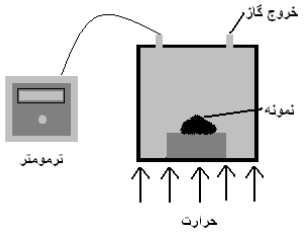
در این پژوهش سعی بر تعیین شرایط بهینه برای تهیه کربن فعال از تنه نخل خرما می باشد. به این منظور چوب در سه درجه حرارت ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰°c پایرولیسیس شده و آزمایشات اولیه ای بر روی کربن فعال و یک نوع ذغال مرکبات (به منظور مقایسه خواص کربن فعال و ذغال معمولی) انجام شد. تعیین چگالی حجمی ، pH و عدد یدی از جمله این آزمایشات بودند. پس از آن نتایج به دست آمده از نمونه های کربن فعال و ذغال با یکدیگر مقایسه شدند.

مواد و روش‌ها

ابتدا مقداری چوب تنه نخل خرما، به قطعات کوچک مکعبی با ابعاد ۲/۵×۲/۵×۲/۵ سانتی متر خرد شد. سپس وزن مشخصی از قطعه چوب های خرد شده پس از وزن شدن (W_t)، به منظور تعیین درصد رطوبت درون آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. پس از گذشت مدت زمان ۷۲ ساعت و تبخیر رطوبت موجود در نمونه چوب، ، نمونه مجدداً وزن شده، (W_d)، و از رابطه زیر درصد رطوبت آن بر مبنای وزن خشک محاسبه شد:

$$\%wt = \frac{W_t - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

پس از تعیین رطوبت اولیه چوب، مقدار ۱۰ گرم از چوب تنه نخل خرما به صورت قطعاتی مکعبی با ابعاد متوسط ۱۰×۱×۱ سانتی متر، وزن شده و درون راکتور ساخته شده قرار داده شد. راکتور استفاده شده از جنس چدن و دارای دو سوپاپ می باشد.



شکل ۱- شماتیکی از راکتور و ترموکوپل دیجیتالی در حال انجام آزمایش

در راکتور به طور کامل با طناب نسوز آب بندی شده بود و نمونه در وسط آن طوری قرار گرفته بود، که از هر طرف حرارت یکسانی را دریافت کند. از مجرای یک سوپاپ آن ترموکوپل دیجیتالی (ATBIN -AT 800K 8952) وارد راکتور شده و از سوپاپ دیگر به گازها اجازه خروج داده شد. دما با سرعت متوسط ۱۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه، تا رسیدن به دمای نهایی ۳۵۰°c، افزایش یافته و در همان دما ثابت نگه داشته شد. با شروع حرارت دادن، هوای درون راکتور خارج شده و نمونه در شرایط خلأ قرار داشت. در حین آزمایش، داده های مربوط به تغییرات وزن نمونه ها به طور منظم توسط ترازوی دیجیتال ، با دقت ۰/۱ گرم ، اندازه گیری و به طور مداوم یادداشت شد. پس از یک ساعت حرارت دهی قطع شده و نمونه درون راکتور به آرامی سرد شد. پس از سرد شدن، کربن فعال حاصله وزن شده و درصد محصول از رابطه ۳ محاسبه شد. این آزمایش در دماهای ۳۵۰ و ٤۰۰°c نیز، به منظور بررسی اثر دما بر کیفیت کربن فعال تهیه شده تکرار شد.

$$\%AC = \frac{W_R}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

برای محاسبه چگالی حجمی[1] نمونه های کربن فعال تهیه شده، ابتدا با اندازه گیری ابعاد یک قطعه کربن فعال مکعبی با کولیس عقربه ای به دقت ۰/۰۱ میلی متر، حجم آن تعیین شده و جرم آن نیز با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ گرم، اندازه گیری شد. سپس چگالی حجمی نیز از رابطه ۲ که در آن v و m به ترتیب حجم و جرم نمونه می باشند، به دست آمد:

$$\rho_b = \frac{m}{v} \qquad (۳)$$

با اندازه گیری pH کربن فعال، می توان به میزان کارایی کربن فعال در جذب و هم چنین سرعت فعالیت آن پی برد. به این صورت که ظرفیت جذب را تحت شرایط pH می توان افزایش و یا کاهش داد. هم چنین pH بالا نشانه درصد خاکستر بالا بوده و این بدین معناست که کربن حاصله کیفیت پایینی را خواهد داشت. در نتیجه این امر، قابلیت انحلال پذیری کربن، کاهش می یابد. علاوه بر این pH ماده مورد نظر در جذب نیز مهم است. به طور مثال مواد اسیدی در pH پایین تر بهتر جذب می شوند. از این رو، pH نمونه های کربن فعال به دست آمده،به روش زیر، (کالدریس و همکاران، ۲۰۰۸) اندازه گیری شد :

برای تعیین pH نمونه مقدار ۰/۱ گرم از پودر کربن حاصله با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد. مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $۹۰^{o}c$ هم زده شده و پس از آن با کاغذ صافی ۱۱ سانتی متری فیلتر شد. پس از سرد شدن (رسیدن به دمای محیط)، با استفاده از دستگاه pH سنج (PH.MV.TEMP/METER SL-901)، pH محصول اندازه گیری شد. دستگاه مورد نظر، با تغییرات دما کالیبره شده و pH را به ما نشان می دهد.

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در تعیین کیفیت کربن فعال، عدد یدی می باشد. عدد یدی جهت تعیین میزان فعال بودن کربن مصرف نشده و یا کربن احیا شده استفاده می شود و از طریق جذب ید از محلولهای آبی قابل تعیین است. مقدار میلی گرم ید جذب شده به ازای واحد جرم جاذب بر حسب گرم (mg/g)، به عنوان عدد **یدی شناخته می شود**. عدد یدی نشانگر سطح فعال کربن می باشد، هرچه این مقدار بالاتر باشد، نشان دهنده درجه بالاتر فعالیت است؛ هم چنین ساختار ریز منافذ کربن را مشخص می کند. از عدد یدی برای کاربردهای فاز مایع استفاده می شود. در نتیجه این پارامتر نیز به منظور مقایسه و تعیین کیفیت کربن های تهیه شده به روش زیر، (سوزوکی و همکاران، ۲۰۰۷)، تعیین شد :

در تعیین عدد یدی از محلول های یدید پتاسیم 0.1N، تیوسولفات سدیم 0.05N و نشاسته ۱٪ استفاده شد. برای این کار ابتدا به ۱۰ سی سی از محلول یدی، ۲قطره محلول نشاسته اضافه شده و رنگ محلول از زرد به آبی تغییر کرد. محلول حاصل با تیوسولفات سدیم تیترات شده و مقدار مصرفی آن به عنوان شاهد یادداشت شد (B). سپس ۰/۲ گرم از پودر کربن به ۴۰ سی سی محلول یدی اضافه شده و به مدت ٤ دقیقه هم زده شده و پس از آن با کاغذ صافی فیلتر شد. ۱۰ سی سی از محلول فیلتر شده با تیوسولفات سدیم بی رنگ شده و مقدار مصرفی نمونه نیز یادداشت شد (A). عدد یدی از رابطه٤ محاسبه شد. در این رابطه M و N به ترتیب مولاریته و نرمالیته محلول ید و W_{AC} وزن کربن فعال می باشد. برای حصول پاسخ دقیق تر این آزمایش برای هر نمونه ۲ بار تکرار شده و میانگین داده ها ثبت شد.

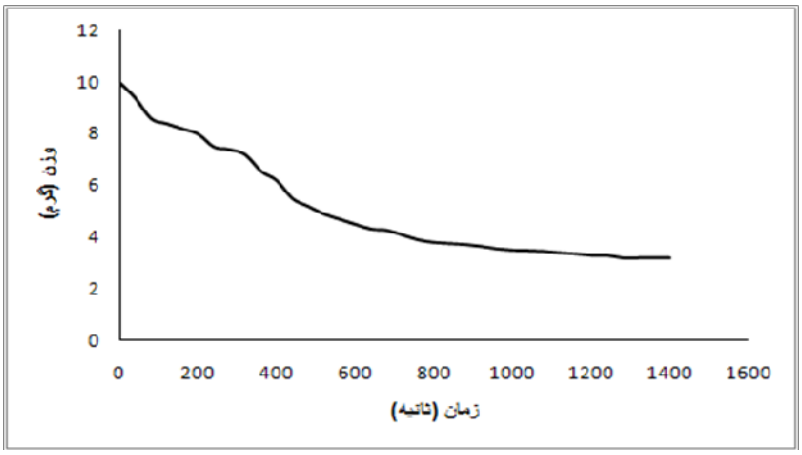
$$Iodine\ Value = M \times N \times {}^{40}/_{W_{AC}} \times B \times (B - A) \qquad (٤)$$

[1] Bulk Density

نتایج و بحث

در این تحقیق از چوب تنه نخل خرما در تهیه کربن فعال به کمک فرایند تجزیه حرارتی استفاده شد. برای تعیین محتوای رطوبت نمونه، ٤/٥ گرم از چوب وزن شده و به مدت ٧٢ ساعت درون آون با دمای $105^{o}c$ قرار داده شد. پس از خارج کردن نمونه از آون، وزن آن به ٤/٢ گرم تنزل پیدا کرده بود. به کمک رابطه (١)، رطوبت نمونه چوب، ٧/١٤٪ بر پایه وزن خشک محاسبه شد.

در طول فرایند تجزیه حرارتی در دمای $350^{o}c$، وزن نمونه به طور مداوم اندازه گیری شد. نمودار (١) با داده های این اندازه گیری رسم شده و نشانگر افت وزن نمونه در حین آزمایش است. با توجه به نمودار، کاهش وزن در ابتدای آزمایش سریع تر بوده و پس از آن با شیب کمتر و یکنواخت تری ادامه پیدا کرد. در زمان حدود ١٥٠٠ ثانیه نیز وزن نمونه چوب، تقریباً ثابت شد.



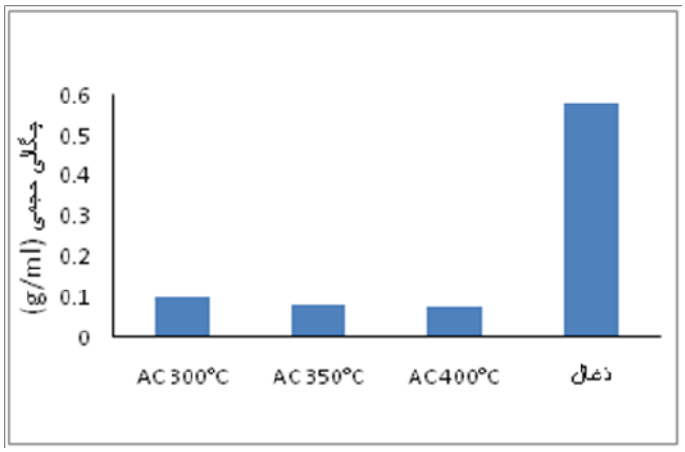
نمودار ١ – افت وزن نمونه در برابر زمان در طی فرایند تجزیه حرارتی در دمای $350^{o}c$

درصد کربن فعال به دست آمده از هر آزمایش از رابطه (٣) تعیین شد. نتایج حاصله در جدول (١) آمده است. با توجه به نتایج با بالا رفتن دمای تولید ، درصد کربن تولیدی کاهش می یابد. با افزایش دما ، تعداد بیشتری از پیوندها شکسته شده؛ گازهای سنگین تر نیز اجازه تبخیر و خروج پیدا می کنند. با افزایش گازهای خروجی و تبخیر مواد فرار ، حفره های بیشتری در کربن ایجاد شده ، تخلخل و خواص جذبی آن نیز بهبود می یابند.

جدول ١– مقایسه خواص کربن فعال به دست آمده در سه دمای تولید و ذغال

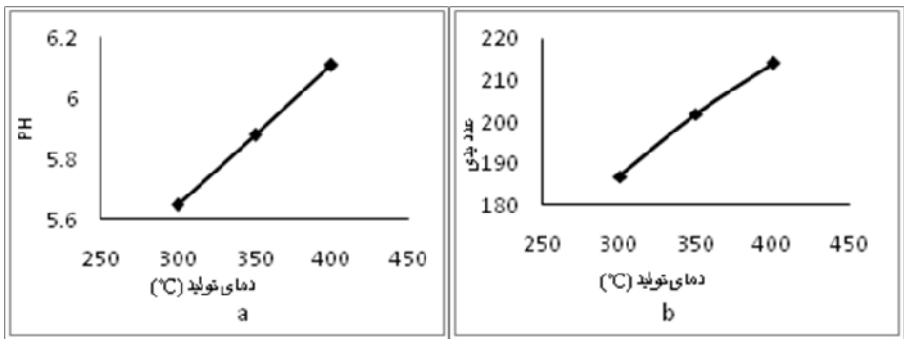
خواص	درصد کربن فعال	چگالی حجمی	عدد یدی	PH
کربن فعال در دمای $300^{o}c$	١٨/٦٢	٠/٠٩٩	١٨٧	٥/٦٥
کربن فعال در دمای $350^{o}c$	١٥/٥٣	٠/٠٨٢	٢٠٢	٥/٨٨
کربن فعال در دمای $400^{o}c$	١٤/٢٣	٠/٠٧٤	٢١٤	٦/١١
ذغال	–	٠/٥٨	٧	٦/٦٢

چگالی حجمی نیز یکی دیگر از پارامترهای مشخص کننده ساختار فیزیکی کربن فعال است. کاهش چگالی، مبین افزایش حجم حفره ها و تخلخل نمونه مورد آزمایش می باشد. داده های اندازه گیری چگالی در جدول (۱) آمده است. این داده ها در نمودار (۲) نیز با هم مقایسه شده اند. با افزایش دمای فرایند، چگالی حجمی نمونه ها کاهش می یابد. این امر مشخص کننده این مطلب است که با افزایش دمای تولید، مواد فرار بیشتری خارج شده و کربن فعال با کیفیت تری به دست خواهد آمد. هم چنین در مقایسه با ذغال، اختلاف محرزی با نمونه ها وجود دارد. این اختلاف به دلیل شرایط آزمایش (انجام تجزیه حرارتی در خلأ و مدت زمان آزمایش) است. اختلاف در این پارامتر ، نشانگر تفاوت در خواص این دو محصول است.



نمودار ۲ – مقایسه چگالی حجمی چوب ، ذغال و کربن های فعال به دست آمده در سه دمای مختلف

pH از شاخص های دیگر تعیین کیفیت کربن فعال است. بالا بودن این شاخص، نشانه درصد خاکستر محصول است. بسته به ماده مورد نظر برای جذب، مقدارهای متفاوتی از آن کاربرد دارد، مثلاً برای جذب مواد اسیدی بهتر است pH پایین تر باشد. pH های اندازه گیری شده نمونه ها در جدول (۱) آمده است. ارقام حاصله تفاوت زیادی با یکدیگر نداشته و pH آن ها حدود ٦ می باشد. با افزایش دمای فرایند، مواد فرار بیشتری از چوب خارج می شود. درصد خاکستر چوب ثابت بوده و با کاهش وزن نمونه بالا می رود، که در نتیجه آن pH نیز افزایش می یابد. از نمودار (a–۳) این تغییر به وضوح مشاهده می شود.



نمودار ۳ – تغییرات PH (a) و عدد یدی (b) کربن های فعال تولید شده بر حسب دمای تولید

عدد یدی پارامتری مناسب برای تعیین مساحت سطح داخلی کربن فعال و توانایی آن برای جذب است. با بالاتر رفتن عدد یدی، کیفیت کربن فعال افزایش می یابد. در نمودار (b-۳) تغییرات عدد یدی با دمای تولید نشان داده شده است. همان گونه که پیداست، افزایش دمای تولید مواد فرار خروجی را افزایش داده، خلل و فرج افزایش یافته، مساحت سطح نیز بالا می رود. با زیادتر شدن مساحت سطح، تماس کربن فعال با مواد جذبی بیشتر شده، توانایی بهتری برای جذب خواهد داشت. این نمودار نیز افزایش کیفیت کربن فعال با افزایش دمای تولید را بیان می کند. از مقایسه عدد یدی کربن های فعال و ذغال (جدول (۱)) نیز می توان به تفاوت زیاد در خواص آن ها پی برد. عدد یدی ذغال بسیار پایین بوده و این مقدار به معنی مساحت سطح داخلی کم و در نتیجه آن قابلیت جذب بسیار پایین است.

منابع و مآخذ

۱- خسروانجم. ف، غضنفری مقدم. ا، ۱۳۸۸. "بررسی فرایند تهیه ذغال از تنه نخل خرما به طریق تجزیه حرارتی". دومین همایش بیوتکنولوژی کشاورزی.

2- C.A. Mullen, A.A. Boateng, N.M. Goldberg, I.M. Lima, D.A. Laird, K.B. Hicks, 2010. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. BIOMSS AND BIOENERGY 34, 67-74
3- D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology 99, 6809-6819
4- D. Mohan, C.U. Pittman, Jr., P.H. Steele, 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: Acritical review. Energy & Fuels 20, 848-889
5- O. Ioannidou, A. Zabaniatou, 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, 1966-2005
6- P. Fu, S. Hu, L. Sun, J. Xiang, T. Yang, A. Zhang, J. Zhang, 2009. Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis. Bioresource Technology 100, 4877-4883
7- R.M. Suzuki, A.D. Andrade, J.C. Sousa, M.C. Rollemberg, 2007. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. Bioresource Technology 98. 1985-1991

Abstract

Activated carbons(ACs) are carbons of highly microporous form with both internal surface area and porosity. This has a big usage in filtration and absorbing environmental pollutants. In this research the primary experiments to produce ACs from date palm trunk was done by means of pyrolysis. ACs with process of pyrolysis were produced in three different temperatures such as 300, 350 and 400ºc and then its qualities were evaluated. The primary moisture of wood was %7/14 (db). The percentage of ACs in temperatures 300, 350 and 400ºc were 18.62, 15.53 and14.23 respectively; and bulk densities of the samples produced were %99, %82 and%74 g/ml calculated. The iodine number 187,202 , 214 and the pH is also respectively 5.65, 5.88 and 6.11 established. The mentioned parameter for purchased charcoal was measured and the data were compared together. The stating results show the developed of ACs quality with increase in the produced temperature.

Keywords : Activated carbon, Pyrolysis, Date palm trunk, Iodine number