

مقایسه خواص شیمیایی، ساختاری و جذب سطحی کربن فعال تولید شده به روش فعال سازی فیزیکی از پوست سخت گردو و هسته هلو

احسان صالحی^{۱*}، سلمان احمدی پویا^۱، مجید زارع زاده مهریزی^۲

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران
۲. گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۱ آذر ۹۵ دریافت پس از اصلاح: ۲۱ فروردین ۹۶ پذیرش نهایی: ۳۱ اردیبهشت ۹۶	پسماند کشاورزی به دلیل در دسترس بودن و هزینه مناسب پیش ساز مناسبی برای تولید کربن فعال است. از این رو، پوست گردو و هسته ی هلو برای تولید کربن فعال به روش فعال سازی فیزیکی انتخاب شد. برای بررسی جذب تعادلی ناپیوسته این جاذب ها از متیلن بلو استفاده شد و داده های تعادلی به دست آمده به وسیله چهار مدل همدمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبنین برازش گردید. ظرفیت جذب کربن فعال هلو حدود (mg/g) ۱۶ بیشتر از کربن گردو بود. همچنین مقایسه ساختار حفرات این دو کربن فعال توسط تصاویر SEM و تکنیک آنالیز تصویر صورت گرفت. گروه های عاملی سطح، بی نظمی فازی و شیمی سطح نیز به وسیله آنالیز های FTIR و XRD مطالعه گردید. نتایج به دست آمده نشان داد که کربن فعال هلو ساختاری نامنظم تر، توزیع اندازه حفرات یکنواخت تر، چگالی حفرات بیشتر و سختی مکانیکی بزرگتری دارد که دلایل برتری این نوع کربن فعال برای جذب به شمار می رود.
کلمات کلیدی: کربن فعال پوست گردو هسته هلو جذب سطحی	

۱- مقدمه

امروزه در صنایع مختلف نظیر صنایع غذایی، نفت و گاز و پتروشیمی، خودرو سازی، آب و فاضلاب و ... از مواد جاذب مختلفی برای زدایش آلودگی های محیطی و مواد رنگی، تصفیه پساب ها و فاضلاب ها و ساخت پایه کاتالیست ها استفاده می شود. پارامتر های مهمی نظیر سطح مخصوص، ظرفیت جذب، ساختار حفره ای و تخلخل، در دسترس بودن و ارزان بودن در انتخاب این مواد بسیار مهم و تاثیر گذار است. در این میان کربن فعال یکی از متداول ترین جاذب هاست که برای تصفیه پساب ها، حذف فلزات سنگین از آب و زدایش مواد رنگی در صنایع مختلف استفاده می شود [۴-۱].

عملکرد کربن فعال در کاربردهای مختلف توسط عوامل ساختاری و خواص شیمیایی آن تعیین می شود. خواص ساختاری شامل شکل حفرات، نوع و اندازه حفرات، میزان پیوستگی حفرات و توزیع اندازه آن ها و خواص شیمیایی شامل ویژگی های سطحی، نوع و دانسیته گروه های عاملی، میزان خاکستر، و ... می باشد. ویژگی های سطحی کربن فعال می تواند بنابر کاربرد مورد نیاز اصلاح شود [۵،۶]. یکی از این راه ها اکسیداسیون^۱ کربن فعال با عوامل اکسندنده اسیدی یا بازی می باشد. فعال سازی عمدتاً به دو روش فیزیکی (خشک) و شیمیایی (تر) صورت می گیرد [۶،۷].

فعال سازی فیزیکی طی دو مرحله توسط گاز هایی نظیر دی اکسید کربن، بخار آب، هوا و مخلوطی از این گازها انجام می شود. به این ترتیب که پس از پیرولیز^۲ مواد اولیه، واکنشی در دمای بالای ۶۰۰ درجه سانتیگراد میان گازهای اکسندنده و کربن فعال نشده صورت می گیرد که باعث باز شدن حفرات می شود. اما در فعال سازی شیمیایی یک عامل فعال ساز شیمیایی مانند K_2CO_3 ، H_2O_2 ، HNO_3 ، $ZnCl_2$ ، KIO_4 ، KOH و H_3PO_4 طی یک مرحله و با آغستن به مواد اولیه در دمای بسیار پایین تر حفرات را باز می کند [۱۱-۶]. در روش شیمیایی از مواد پر هزینه تر و در مقیاس کوچکتر نسبت به روش فیزیکی استفاده می شود. همچنین حذف مواد معدنی باقی مانده در روش شیمیایی نیاز به شستشو دارد که هم باعث آلودگی کربن فعال می شود و هم هزینه بر است [۱۱]. در مقابل، روش فیزیکی مزیت هایی نظیر شرایط عملیاتی مناسب تر (به خصوص دمای عملیاتی کمتر)، بازدهی بالاتر و توسعه یافتگی مناسب تر حفرات را دارا می باشد [۱۲].

بسیاری از مواد آلی غنی از کربن نظیر چوب [۱۳] و زغال سنگ [۲] به طور عمده به عنوان ماده پیش ساز کربن فعال تجاری مورد استفاده قرار گرفته اند. به دلیل گران بودن مواد پیش ساز و همچنین تجدید ناپذیر بودن این مواد، کربن فعال تولیدی نیز گران قیمت بوده و استفاده ی آن در مقیاس بزرگ صنعتی محدود می شود [۱۴]. بنابراین در سال های اخیر تلاش های فراوانی برای گسترش و توسعه مقرون به صرفه تولید کربن فعال صورت گرفته است. اخیراً طیف گسترده ای از پساب های صنعتی و ضایعات کشاورزی [۳] نظیر هسته هلو [۱۵،۱۶]، پوست درخت بامبو [۲۷]، پوست برنج [۲۶]، دانه انار [۱۵،۱۸]، پوست فندق [۱۵،۱۹]، پوست نارگیل [۲۰]، هسته زیتون [۲۱]، پوست قهوه [۲۲]، هسته آلو و زردآلو [۱۵،۲۳،۲۴]، هسته گیلان و دانه انگور [۲۵]، تفاله نیشکر [۲۶]، پوست درخت بامبو [۲۷]، پوست برنج [۲۶]، دانه انار [۲۸]، لجن فاضلاب [۲۹] و لجن صنایع غذایی [۳۰] به عنوان ماده پیش ساز کربن فعال مورد استفاده قرار گرفته اند. علاوه بر ضایعات کشاورزی از مواد پلیمری و معدنی نظیر تایر های فرسوده [۳۱] و روزنامه باطله [۳۲] نیز برای تولید کربن فعال با اهداف خاص و استفاده محدود استفاده شده است.

با وجود مقالات بسیار پیرامون کربن فعال با پیش ساز های گیاهی متفاوت، هنوز پژوهش عمیقی برای درک علل تفاوت ویژگی های جذب سطحی کربن فعال با پیش سازهای متفاوت انجام نگرفته است. در این تحقیق کربن فعال تولید شده در مقیاس صنعتی در داخل کشور به روش فعال سازی فیزیکی با پیش سازهای پوست سخت گردو و هسته هلو (به دلیل فراوانی این دو پسماند کشاورزی در کشور) پس از تعیین خواص بر اساس استاندارد ASTM با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته است. همچنین در این تحقیق آنالیز های FTIR و XRD و تصاویر SEM از هر دو نمونه تهیه شد که در شناسایی گروه های عاملی سطح، فازهای کربنی و ساختار حفرات نقش به سزایی داشتند. همچنین جذب ایستای تعادلی این دو نمونه کربن با استفاده از چهار مدل همدمای جذب سطحی مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفته است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

مواد خام مورد استفاده در این تحقیق پوست سخت گردوی باغ های شهرستان تویسرکان و هسته هلو مناطق اطراف می باشد که برای تولید کربن فعال مورد نظر با

1 Activation

2 Pyrolysis

جدول (۱): خصوصیات کربن های فعال تولید شده از پیش سازهای

هسته هلو و پوست گردو		
پارامتر	کربن فعال هلو	کربن فعال گردو
عدد پدی (mg/g)	۱۰۰۰-۱۱۰۰	۹۵۰-۱۰۰۰
سختی	۹۵٪	۸۵٪
چگالی (Kg/m ³)	۰/۵	۰/۴
خاکستر	۳٪	۷٪
رطوبت	<۱۰٪	<۱۰٪
pH	۶-۸	۸-۱۰
سطح مخصوص (m ² /g)	۱۱۸۰	۱۱۲۰
مش*	۸×۳۰	۸×۳۰

*مش ۸×۳۰ معادل قطر متوسط ۰/۵ تا ۲/۴ میلی متر است.

۲-۵- جذب سطحی ایستا (ناپیوسته)

در این آزمایش محلول هایی حاوی رنگ متیلن بلو به حجم ۵۰ ml و در محدوده غلظت اولیه ۵۰-۱۰۰۰ mg/l با pH=۷ در دمای محیط تهیه شد. در بسیاری از مطالعات نشان داده شده است که چند ساعت برای رسیدن به تعادل برای جذب متیلن بلو کافی است [۳۳-۳۵]. سپس مقدار ۰/۱ گرم از کربن فعال (جاذب) درون محلول قرار داده شد. محلول مورد نظر با دور ۱۰۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت همزده شد. بعد از صاف کردن محلول، غلظت تعادلی توسط دستگاه اسپکتوفتومتر فرابنفش^۲ تعیین شد. هر آزمایش تعادلی ۳ بار مورد تکرار قرار گرفت تا خطا به حداقل ممکن کاهش یابد. میزان جذب متیلن بلو و درصد حذف آن به ترتیب توسط روابط (۱) و (۲) محاسبه می شود:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

که در آن ها Q_e مقدار میلی گرم متیلن بلو به ازای هر گرم جاذب، V حجم اولیه محلول (L)، C_0 غلظت اولیه محلول متیلن بلو (mg/L)، C_e غلظت تعادلی متیلن بلو (mg/L)، W وزن کربن فعال (جاذب) استفاده شده (g) و R درصد حذف متیلن بلو است.

۲-۶- همدمای های جذب سطحی

همدمای های جذب سطحی توضیح می دهد که چگونه مولکول های جذب شده بین فاز های جامد و مایع در شرایط تعادلی توزیع می شوند. در این تحقیق تطابق چهار مدل همدمای جذب سطحی شامل لانگمویر^۳، فروندلیچ^۱، تمکین^۲ و دوبنین^۳ با داده های تجربی مقایسه شده است.

خصوصیات مندرج در جدول (۱) مورد استفاده قرار گرفت. کلیه خواص کربن فعال بر اساس روش های استاندارد ASTM در آزمایشگاه کنترل کیفیت شرکت تولیدی پارت شیمی اندازه گیری شده است.

۲-۲- کربونیزاسیون^۱

در فرآیند کربونیزاسیون (گرماکافت) اجزای غیرکربنی از قبیل هیدروژن، اکسیژن و مواد فرار به صورت گاز از مواد اولیه خارج می شوند و کربن های آزاد نیز به صورت گروهی منظم شده و بلورهای گرافیت را تشکیل می دهند. به دلیل وجود منافذ در بین بلورها، ساختار بلورها به صورت نامنظم است. این فرآیند در درجه حرارتی نزدیک به ۸۰۰ درجه سانتیگراد در کوره اول صورت می گیرد. پوست گردو و هسته هلو پس از کمک به احتراق اولیه به عنوان سوخت عمل نموده و حرارت لازم برای ادامه فرآیند گرماکافت را تامین می نمایند. ساختار منافذ کربن در دمایی حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد شکل می گیرد. اکثر این منافذ به وسیله ماده قیری شکل آزاد شده در حین فرآیند گرماکافت مسدود می شوند. به همین دلیل برای باز شدن این حفرات و استفاده نهایی به عنوان جاذب باید مرحله فعال سازی نیز متعاقباً انجام شود.

۲-۳- فعال سازی

در عملیات فعال سازی مواد کربنیزه شده در دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد با حضور عوامل اکسنده نظیر بخار آب و دی اکسید کربن در واکنش هایی شرکت می کنند که در آن کربن طی دو واکنش جداگانه با بخار آب و دی اکسید کربن مصرف شده و مونواکسید کربن و هیدروژن تولید می شود. همچنین طی واکنشی دیگر مونواکسید کربن که ماده ای سمی و خطرناک است با بخار آب مصرف شده و دی اکسید کربن و هیدروژن را تولید می کند. این واکنش ها با مصرف مقداری از کربن موجود و همچنین خارج نمودن مواد قیری شکل حاصل از گرماکافت، باعث باز شدن، گسترش و اتصال داخلی حفرات کربن می شوند و در نتیجه سطح داخلی جاذب افزایش می یابد.

۲-۴- ماده جذب شونده

در این تحقیق از متیلن بلو با فرمول شیمیایی (C₁₆H₁₈N₃SCl) و با وزن مولکولی ۳۱۹/۸۵ g/mol به عنوان جذب شونده استفاده شده است.

² UV spectrophotometer

³ Langmuir

¹ Carbonization

۲-۶-۱- همدمای لانگمویر

همدمای لانگمویر برای جذب تعادلی تک لایه بر روی یک سطح همراه با سایت های جذب مشابه و توزیع انرژی سطحی همگن ارائه شده است. معادله لانگمویر به شکل زیر ارائه شده است [۳۶]:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (3)$$

که در آن K_L (l/mg) ثابت لانگمویر، Q_m (mg/g) ماکزیم ظرفیت جذب و C_e (mg/l) غلظت تعادلی متیلن بلو است. همچنین بر اساس همدمای لانگمویر یک ویژگی مهم جذب سطحی توسط پارامتری بدون بعدی به نام ضریب جداسازی (R_L) بیان می شود که این پارامتر نشان دهنده ی میزان مطلوبیت جذب است [۳۷].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (4)$$

که C_0 (mg/l) بیشترین غلظت اولیه محلول متیلن بلو است. مقدار پارامتر R_L محاسبه شده نشان دهنده نوع همدمای می باشد به طوری که اگر $R_L = 0$ باشد همدمای بازگشت ناپذیر، $0 < R_L < 1$ همدمای مطلوب، $R_L = 1$ خطی و اگر $R_L > 1$ باشد، همدمای نامطلوب ارزیابی می شود.

۲-۶-۲- همدمای فروندلیچ

همدمای فروندلیچ با فرض انرژی سطحی ناهمگن برای توصیف جذب چند لایه ای با در نظر گرفتن برهمکنش بین مولکول های جذب شونده مناسب است. همدمای فروندلیچ توسط معادله زیر بیان می شود [۳۷]:

$$Q_e = K_F + C_e^n \quad (5)$$

که در آن K_L ((mg/g) (L/mg)^{1/n}) ثابت فروندلیچ و n ثابت فروندلیچ (ضریب ناهمگنی) است.

در این همدمای K_F و n به ترتیب معیاری از توانایی جاذب و شدت جذب می باشند. در این معادله n معیاری برای مشخص کردن نوع جذب است به طوری که اگر $n=1$ باشد جذب خطی خواهد بود، $n > 1$ فرآیند جذب فیزیکی مطلوب است و اگر $n < 1$ فرآیند جذب شیمیایی مطلوب است.

۲-۶-۳- همدمای تمکین

همدمای جذب تمکین شامل پارامتری است که به طور صریح اثر برهمکنش های متقابل بین مولکول های جذب

شونده و جاذب را نشان می دهد. این همدمای بر این فرض استوار است که گرمای جذب همه ی مولکول ها در یک لایه به همراه پوششی که حاصل از اثرات متقابل جذب شونده و جاذب است، به صورت خطی کاهش می یابد. این همدمای معرف جذبی است که دارای توزیع یکنواخت انرژی باشد.

همدمای تمکین توسط معادله زیر بیان می شود [۳۸]:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(AC_e) \quad (6)$$

که در آن دمای مطلق با T (K)، ثابت جهانی گاز ها با R و حسب $(J/mol.K)$ ، ثابت های تمکین با A (L/mg) و b_T (J/mol) نشان داده شده اند. در این همدمای b_T پارامتر مربوط به گرمای جذب است.

۲-۶-۴- همدمای دوبنین - رادوشکویچ

معادله دیگری که برای تجزیه و تحلیل داده های تعادلی استفاده شد، همدمای دوبنین و رادوشکویچ است [۳۹،۴۰]:

$$Q_e = Q_s + e^{-Be^2} \quad (7)$$

و ثابت دوبنین-رادوشکویچ با Q_s (mg/g) نشان داده می شود. در این همدمای E پارامتری است که طبق رابطه زیر به دما ارتباط داده می شود:

$$E = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

همچنین در این همدمای ثابت B معرف متوسط انرژی آزاد E به ازای هر مولکول جذب شونده است، زمانی که آن مولکول از توده محلول به سطح جامد انتقال می یابد. این دو پارامتر توسط معادله زیر به هم ارتباط داده می شوند [۴۱]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (9)$$

که متوسط انرژی آزاد دوبنین - رادوشکویچ با E (J/mol) نشان داده می شود. همدمای دوبنین زمانی به کار برده می شود که هدف تخمین پارامترها و ویژگی های جاذب مانند تخلخل و انرژی آزاد باشد. این همدمای محدودیت های سطح همگن و ثابت بودن پتانسیل جذب را ندارد.

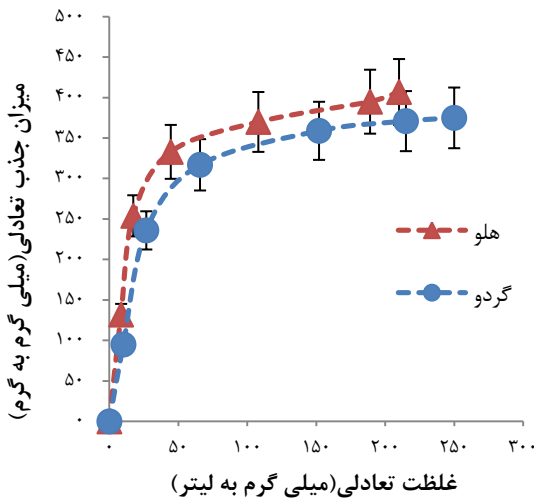
۲-۷- میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی یکی از بهترین راهکارها برای بررسی مورفولوژی داخلی ریزساختارها در ابعاد میکرونی و نانومتری است. در این پژوهش از سیستم میکروسکوپ الکترونی مدل Philips-X130 and Cambridge SEM استفاده شده است.

¹ Freundlich

² Temkin

³ Dubinin-Radushkevich



۲-۸- پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتوی ایکس X-Ray Diffraction روشی برای مطالعه ساختار بلوری مواد است. این روش بر پایه خاصیت موجی پرتوی ایکس استوار است. در اثر برخورد اشعه ایکس به کریستال ها که در آنها اتم ها با نظم مشخصی قرار گرفته اند، پدیده تفرق حاصل می شود. در حالی که اشعه ایکس در برخورد با مواد آمورف پراکنده می شود [۴۲]. در این مطالعه از دستگاه XRD مدل X'Pert PRO MPD PANalytical از دستگاه XRD استفاده شده است.

۲-۹- طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

روش Fourier Transform Infrared یا به طور خلاصه FTIR روشی بر پایه طیف سنجی مادون قرمز است. در روش طیف سنجی مادون قرمز، پرتو IR از نمونه عبور داده می شود و بخشی از آن توسط نمونه جذب و بخش دیگر عبور می کند. در این مطالعه از سیستم Nicolet 380 FTIR Spectrometer ساخت شرکت Thermo Nicolet استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- همدمای های جذب سطحی

شکل (۱) نمودار همدمای جذب سطحی متیلان بلو بر دو نوع کربن فعال هلو و گردو را نشان می دهد. پارامترهای مهمی مانند ظرفیت جذب Q_m و ضرایب همبستگی R^2 مربوط به هر مدل و همچنین سایر پارامترهای مربوط به هر همدمای در جدول (۲) ارائه شده است. بیشترین ضریب همبستگی مربوط به مدل لانگمویر می باشد که نشان از مطابقت خوب این مدل با داده های تعادلی دارد [۳۳]. مقایسه دقت همبستگی همدمای ها با داده های تعادلی به صورت زیر است:

$$\text{فروندلیچ} > \text{تمکین} > \text{دوبینین} > \text{لانگمویر}$$

بر اساس مقالات این تطابق نشان از جذب فیزیکی تک لایه با سایت های جذب همگن و همراه با توزیع یکنواخت انرژی بر سطح جذب دارد [۳۶]. ظرفیت جذب کربن فعال هلو نسبت به کربن فعال گردو مقداری بیشتر است. این امر به ساختار حفرات مناسب تر، انرژی سطحی بیشتر و گروه های عاملی مستعد تر کربن پایه هلو بر می گردد که در ادامه بیشتر مورد بحث قرار خواهد گرفت. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۱) سطح ویژه بیشتر کربن فعال هلو نسبت به گردو که در مقالات مشابه نیز به آن اشاره شده [۱۰، ۱۵]، می تواند دلیل دیگری برای بیشتر بودن ظرفیت جذب آن باشد.

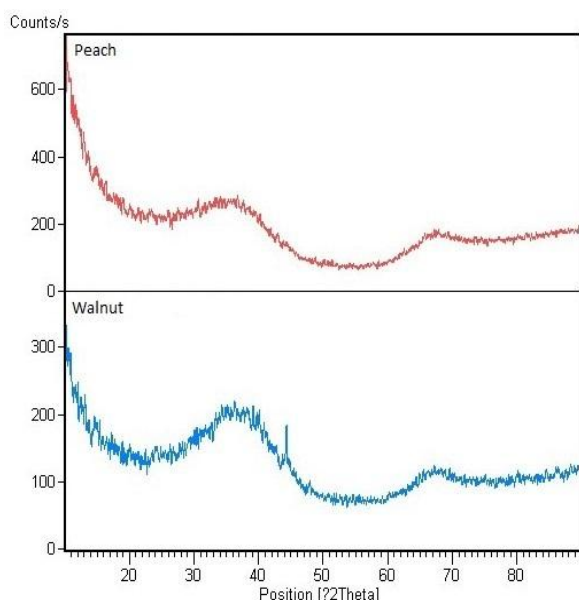
شکل (۱) نمودار همدمای داده های تعادلی جذب سطحی متیلان بلو بر کربن فعال هلو و گردو در دمای محیط

شایان ذکر است که ظرفیت جذب این دو نوع کربن فعال در مقایسه با کربن فعال های با پیش سازهای گیاهی دیگر بیشتر است [۱۵، ۲۰، ۲۱]. نسبت پارامتر R_L به دست آمده از مدل لانگمویر برای هر دو کربن نزدیک به صفر و در محدوده $0 < R_L < 1$ قرار دارد که نشان از جذب مطلوب متیلان بلو بر هر دو نوع کربن فعال دارد. همچنین این پارامتر برای هلو مقداری کمتر از گردو دارد که موید جذب مطلوب تر متیلان بلو روی کربن هلو نسبت به کربن پایه گردو است. همچنین مدل فروندلیچ کمترین میزان ضریب همبستگی را داراست که فرضیه جذب چند لایه همراه با توزیع نا همگن انرژی بر سطح جذب را تا حدی رد می کند. پارامتر n در مدل فروندلیچ برای هر دو نوع کربن فعال مقداری بزرگتر از یک دارد که نشان از ماهیت فیزیکی جذب سطحی دارد.

پارامتر b_T در مدل تمکین برای هر دو نوع کربن فعال مقداری مثبت دارد که نشان از گرمازا بودن واکنش جذب سطحی است. این پارامتر برای کربن هلو بیشتر از کربن گردو است. با توجه به ثابت بودن ماهیت پیوند در هر دو کربن، این موضوع اثبات می شود که تعداد و قدرت پیوندهای تشکیل شده بین مکان های فعال جذب و مولکول های جذب شونده در هلو نسبت به گردو بیشتر است. این یافته با نتایج به دست آمده از تست XRD مبنی بر ساختار نامنظم تر و قرارگیری کربن آزاد بیشتر در سطح کربن هلو نسبت به گردو همخوانی دارد. پارامتر E در مدل دوبینین نشان از انرژی آزاد شده طی فرآیند جذب دارد و می توان ماهیت فیزیکی یا شیمیایی جذب را از مقدار آن حدس زد. این پارامتر برای کربن هلو میزان بیشتری نسبت به کربن گردو دارد که مؤید شدت یا

جدول (۲) فرم خطی شده مدل های ایزوترم و ثوابت محاسبه شده

مدل ایزوترم	معادله	پارامتر گردو	R ²	پارامتر هلو	R ²
لانگمیر	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	Q _m =۴۰۰,۰۰۰ K _L =۰,۰۵۹۳۸ R _L =۰,۰۱۶۵۶	۰,۹۹۱۶	Q _m =۴۱۶,۶۶۰ K _L =۰,۰۹۳۷۵ R _L =۰,۰۱۰۵۵	۰,۹۹۵۵
فروندلیچ	$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$	n=۲,۵۹۲۶ K _F =۵۰,۹۶۳۰	۰,۸۴۸۶	n=۳,۳۳۳۳ K _F =۸۸,۶۹۴۶	۰,۸۴۲۲
تمکین	$Q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln A + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	A=۰,۰۴۵۵۰ b _T =۲۹,۶۵۷۳	۰,۹۴۱۵	A=۱,۰۷۳۶ b _T =۳۱,۷۳۲۸	۰,۹۳۰۳
دوبینین - رادوشکوویچ	$Q_e = Q_s \times e^{-B\varepsilon^2}$	Q _s =۳۴۵,۶۰۶۲ B=۲e-۵ E(j/mol)=۱۵۸,۱۱۰۰	۰,۹۶۴۸	Q _s =۳۷۲,۷۴۷۰ B=۱e-۵ E(j/mol)=۲۲۳,۶۰۶۷	۰,۹۶۷۷



شکل (۲) مقایسه نتایج پراش پرتو ایکس دو نوع کربن فعال

سطح اسکن شده محاسبه و ارزیابی شد. نتایج آنالیز میکرو ساختار با نمونه های مشابه گزارش شده در مقالات همخوانی دارد. به خصوص همگنی سطح و پراکنش حفرات با توزیع اندازه نسبتاً گسترده برای این دو نوع کربن فعال گزارش شده است [۱۰،۱۵]. قطر میانگین محاسبه شده تقریباً مقدار یکسانی برای هر دو نوع کربن نشان می دهد، هر چند برای کربن فعال هلو اندکی کمتر از کربن گردو است. این مقدار در محدوده اندازه ی ماکرو حفره قرار دارد. هر چه حفرات کوچک تر باشند سطح ویژه بیشتری دارند که این امر برای جذب سطحی مطلوب می باشد. بزرگتر بودن سطح ویژه تعیین شده توسط آزمون BET برای کربن هلو نسبت به کربن گردو (جدول (۱)) موید این مشاهده است. همچنین ضخامت دیواره محاسبه شده برای هر دو کربن فعال تقریباً یکسان است.

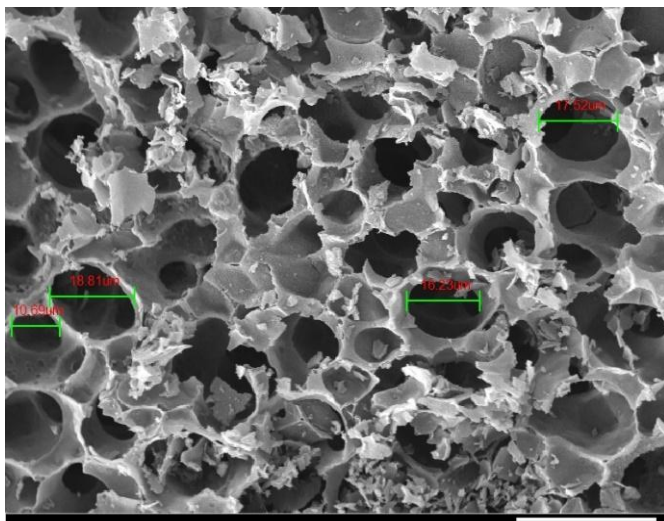
قدرت بیشتر واکنش جذب است. با توجه به کوچک بودن این پارامتر برای هر دو کربن ($E < 8$ (kJ/mol)، جذب فیزیکی ارزیابی می شود که در توافق با نتایج به دست آمده از مدل فروندلیچ است. با توجه به داده های مربوط به چهار مدل و داده های تعادلی (شکل ۱)، نمودار جذب تعادلی کربن هلو بالاتر از گردو قرار می گیرد که نشان دهنده ی بیشتر بودن ظرفیت جذب کربن هلو نسبت به کربن گردو است.

۳-۲- نتایج حاصل از تست پراش پرتو ایکس

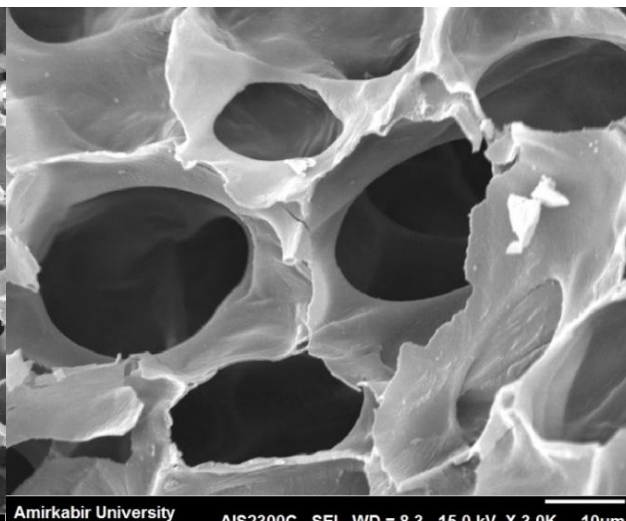
نتایج حاصل از تست XRD برای هر دو کربن در شکل (۲) ارائه شده است. بررسی کیفی این دو نمودار نشان می دهد که طیف های مربوط به کربن فعال هلو پهنا و گستردگی بیشتری نسبت به کربن فعال حاصل از گردو دارند. این امر نشان دهنده ساختار نامنظم تر کربن فعال پایه هلو نسبت به پایه گردو است. این ساختار نامنظم منجر به قرارگیری تعداد کربن آزاد بیشتری روی سطح شده که اساساً موجب افزایش انرژی، فعالیت و واکنش پذیری بیشتر سطح می شود. در نتیجه برهمکنش های سطحی میان جاذب و جذب شونده بیشتر و جذب متیلن بلو افزایش می یابد.

۲-۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

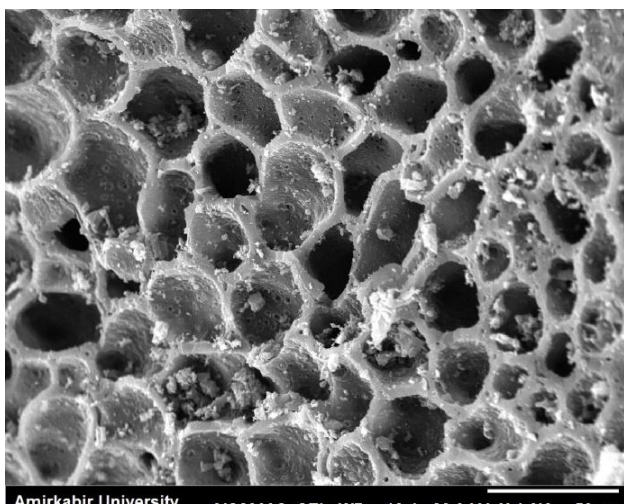
تصاویر SEM گرفته شده از دو نمونه کربن فعال در شکل های (۳) الف تا (۳) د نشان داده شده است. برای دستیابی به اطلاعات دقیق تر، این شکل ها توسط نرم افزار پردازش تصویر Image J مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل از آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی در جدول (۳) ارائه شده است. پارامتر هایی نظیر قطر میانگین حفرات، ضخامت متوسط دیواره و چگالی (متوسط) حفرات بر واحد



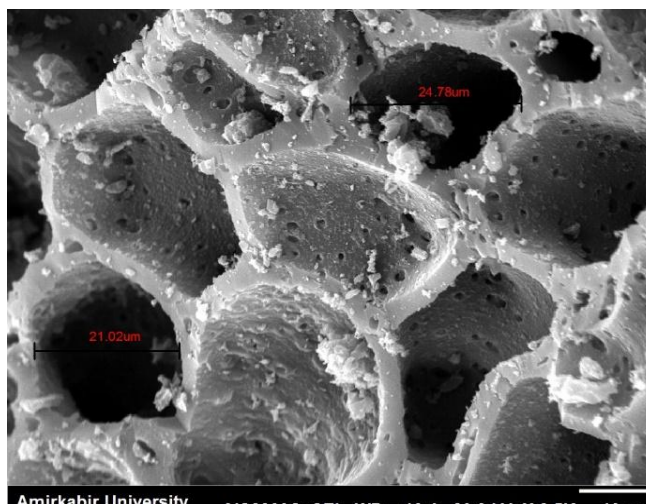
شکل (۳) ب- ساختار حفرات کربن گردو با بزرگنمایی ۱۰۰۰



شکل (۳) الف- ساختار حفرات کربن گردو با بزرگنمایی ۳۰۰۰



شکل (۳) د- ساختار حفرات کربن هلو با بزرگنمایی ۱۰۰۰



شکل (۳) ج- ساختار حفرات کربن هلو با بزرگنمایی ۲۵۰۰

جدول (۳) مطالعه آماری تصاویر میکروسکوپ الکترونی

پارامتر	کربن فعال گردو	کربن فعال هلو
قطر میانگین (μm)	۲۱,۷۵	۲۰,۳۸
انحراف معیار	۶,۷۸٪	۵,۷۳٪
ضخامت دیواره (μm)	۳,۸۰	۳,۷۰
چگالی حفرات بر سطح اسکن شده	۵۴	۶۸

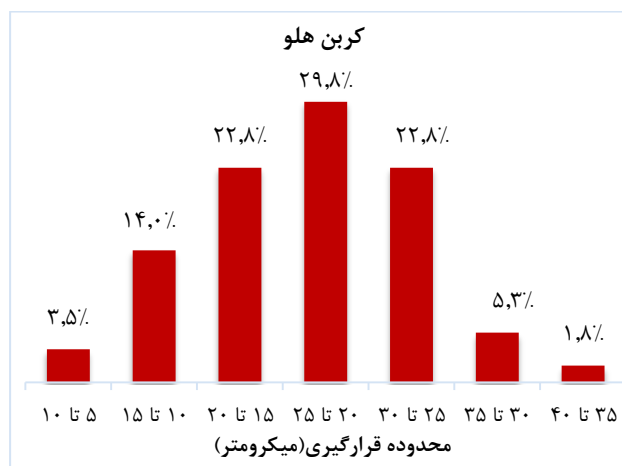
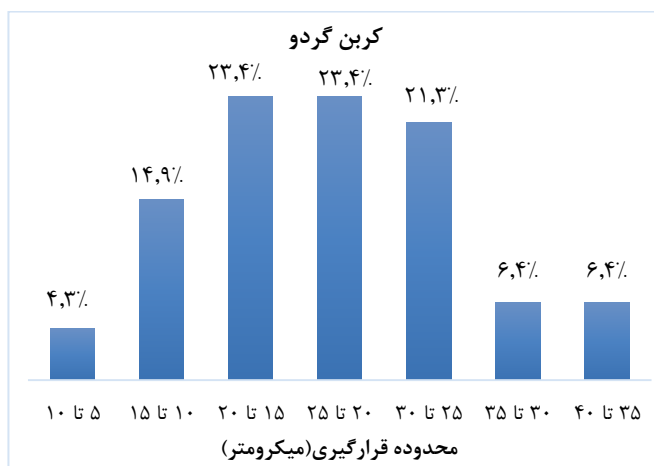
دارد. این ویژگی ها به علاوه برتری خواص ساختاری، شیمیایی و جذب سطحی، کاربرد کربن فعال هلو را برای عملیات جذب سطحی ناپیوسته و پیوسته توجیه پذیر تر می کند.

۲-۵- بررسی نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز
نتایج تست FTIR در شکل (۵) آورده شده است. بررسی ها نشان می دهد که در محدوده طول موجی $3100-2850 \text{ cm}^{-1}$ در کربن گردو چندین پیک وجود دارد که حاکی از پیوند های ارتعاشی کششی C-H از خانواده متیل و متیلن است.

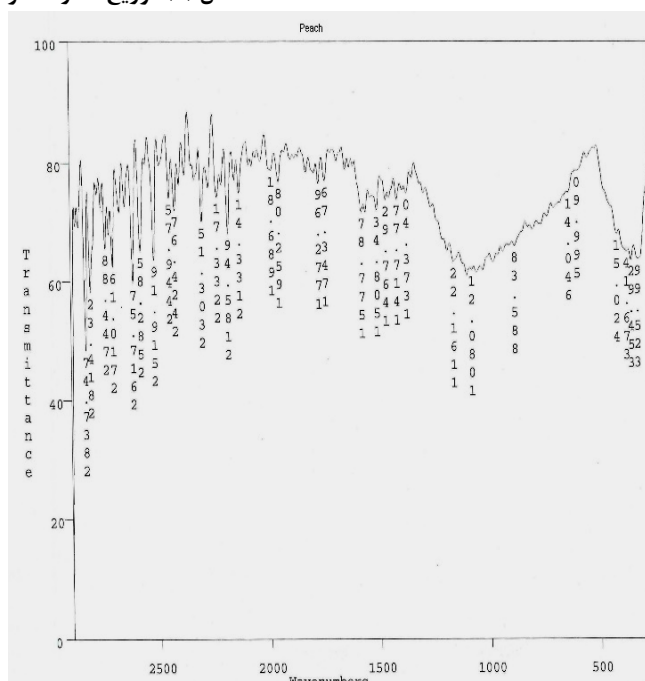
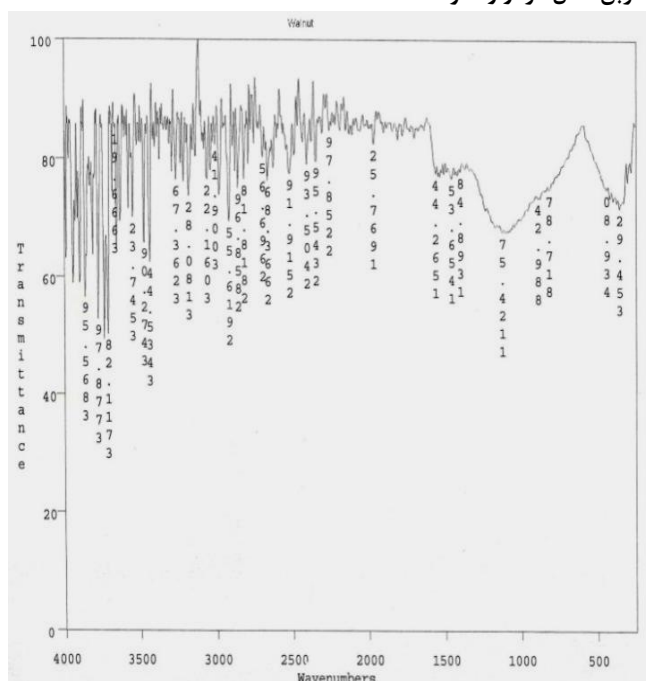
چگالی حفرات کربن هلو تا حدی بیشتر از کربن فعال با پیش ساز پوست گردو است. بررسی بیشتر شکل حفرات از روی تصاویر SEM نمایانگر این مطلب است که شکل حفرات در کربن هلو نسبت به کربن گردو نامتقارن تر بوده و درصد خاکستر کمتری نیز در کربن هلو مشاهده می شود.

همچنین با آنالیز تصاویر SEM نمودار توزیع اندازه حفرات برای دو نوع کربن رسم شد (شکل (۴)) و بررسی های آماری روی آن انجام گرفت. مقادیر انحراف معیار مربوطه در جدول (۳) داده شده که نشان از پراکندگی کمتر توزیع اندازه حفرات کربن هلو نسبت به کربن گردو دارد. این یافته از توزیع یکنواخت تر و همگن تر حفرات کربن هلو حکایت دارد.

سختی کربن فعال هلو بنا بر جدول (۱) بیشتر از سختی کربن گردو است. همچنین چگالی حفرات کربن فعال هلو طبق جدول (۳) نسبت به کربن گردو قدری بیشتر است که با سطح ویژه و ظرفیت جذب بالاتر این نوع کربن فعال توافق



شکل (۴) توزیع اندازه حفرات کربن فعال گردو و هلو



شکل ۵: طیف مادون قرمز مربوط به کربن فعال هلو (سمت راست) و گردو (سمت چپ)

OH از خانواده کربوکسیلیک و یا پیوند ارتعاشی کششی C-O از خانواده فنول باشد که باز هم شدت این پیک در کربن هلو بیشتر است. [۴۳]. در کربن هلو وجود پیک در حدود cm^{-1} ۱۰۸۰ حاکی از وجود پیوند C-O از خانواده فنول می باشد. همچنین در محدوده طول موجی cm^{-1} ۱۷۳۶-۱۸۰۰ وجود یک پیک ناشی از پیوند C-O از خانواده لاکتون و کتون و کربوکسیلیک آنیدریدها می باشد با این تفاوت که در کربن گردو در محدوده طول موجی cm^{-1} ۳۶۰۰-۳۲۰۰ وجود چندین پیک حاکی از پیوند های ارتعاشی کششی O-H از خانواده هیدروژنی و یا پیوند O-H از خانواده کربوکسیلیک اسید می باشد [۴۴]. در هر دو کربن در محدوده طول موجی cm^{-1} ۲۴۰۰-۲۳۰۰ وجود پیک ناشی از پیوند های $C\equiv N$

همچنین در این کربن در طول موج cm^{-1} ۲۶۹۹ وجود پیوند های ارتعاشی کششی C-H ناشی از خانواده آلدهید وجود دارد با این تفاوت که در کربن هلو در محدوده طول موجی cm^{-1} ۲۱۰۰-۲۲۶۰ چندین پیک وجود دارد که حاکی از وجود پیوند ارتعاشی کششی $C\equiv C$ از خانواده آلکین ها است. در محدوده طول موجی cm^{-1} ۱۴۰۰-۱۶۲۰ در هر دو کربن وجود پیک هایی ناشی از پیوند های ارتعاشی کششی C-C و C=C از خانواده حلقه های آروماتیکی و یا ناشی از پیوند C-O-H از خانواده کربوکسیلیک اسید می باشد [۴۳]. پیک موجود در این محدوده برای کربن هلو شدت کمی بیشتر دارد. در محدوده طول موجی cm^{-1} ۱۰۸۰-۱۳۰۰ در هر دو کربن وجود پیک در حدود ۱۱۲۵ می تواند ناشی از پیوند ارتعاشی-

- [5]. K. Gergova, N. Petrov and S. Eser (1994) Carbon, 32 693
- [6]. W.M. Ashri Wan Daud, A. Hossein Houshamnd (2010) "Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon", J Nat Gas Chem. 19, 267–279
- [7]. J. Jaramillo, P. Modesto-Álvarez, V. Gómez-Serrano (2010) "Oxidation of activated carbon by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications, Fuel Process", Technol. 91, 1768–1775
- [8]. W.M.A.W. Daud, H.A. Houshamnd (2010) "Textural characteristics: surface chemistry and oxidation of activated carbon", J. Nat. Gas Chem. 19, 267–279
- [9]. Abdelhakim Elmouwahidi, Esther Bailón-García, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco J. Maldonado-Hódar, Francisco Carrasco-Marín (2017) "Activated carbons from KOH and H3PO4-activation of olive residues and its application as super capacitor electrodes ", Electrochimica Acta 229, 219–228
- [10]. Silvia Álvarez Torrellasb, Rafael García Lovera b, Néstor Escalona b, Catherine Sepúlveda b, José Luis Sotelo a, Juan García (2015) "Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions", Chemical Engineering Journal 279, 788–798
- [11]. B. Viswanathan, P. Indra Neel and T. K. Varadarajan (2009) Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials, Section I
- [12]. J.A. Macia-Agullo, B.C. Moore, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, (2004) "Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation", Carbon, 42, 1367-1370
- [13]. Félix A. López, Teresa A. Centeno, Irene García-Díaz, Francisco J. Alguacil (2013) "Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them ", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104, 551–558
- [14]. Paola S. De Velasco Maldonado , Virginia Hernández-Montoya , Miguel A. Montes-Morán (2016) " Plasma-surface modification vs air oxidation on carbon obtained from peach stone: Textural and chemical changes and the efficiency as adsorbents ", Applied surface science 384, 143–151
- [15]. Aygun, S. Yenisoy-Karakas, I. Duman (2003) "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties", Microporous and Mesoporous Materials, 66 , 189-195
- [16]. Tugce Uysal a, Gozde Duman a, Yunus Onal b, Ihsan Yasa c, Jale Yanik (2014) "Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 108, 47–55

[۱۷]. مجید عابدین زادگان عبدی، محمد مهدیارفر، علیمراد رشیدی، علی احمدپور (۱۳۸۱) "ساخت کربن فعال با استفاده از فعال سازی شیمیایی پوست گردو" نشریه دانشکده مهندسی، ۱۴، ۱، ۲۸–۲۱

است که شدت هر دو تقریباً یکی است. در هر دو کربن در محدوده $500-800 \text{ cm}^{-1}$ پیک هایی ناشی از پیوند های ارتعاشی کششی C-H و O-H و $\text{CH}=\text{CH}_2$ از ساختار آروماتیکی می باشد. نوع و قدرت گروه های عاملی فعال در تعیین توانایی مکان های فعال جذب کربن فعال نقش تعیین کننده دارد. ضمناً اختلاف در شیمی سطح این دو نوع کربن با این مطالعه محرز گردید. به طور کلی ظرفیت جذب کربن را بیشتر می توان به میزان گروه های اکسیژن دار آن ربط داد. هر چه میزان ترکیبات اکسیژن دار بیشتر باشد میزان جذب متیلن بلو بر کربن فعال بالاتر می رود. بر اساس نتایج این تست، این گروه های عاملی در کربن فعال هلو تنوع بیشتری دارند.

۹- نتیجه گیری

در این پژوهش کربن فعال هلو و گردو از نظر خواص ساختاری، شیمی سطح و خواص جذب سطحی مورد مقایسه قرار گرفتند. داده های تعادلی جذب سطحی متیلن بلو بر کربن فعال با استفاده از چهار مدل همدمای لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ برآزش گردید و همدمای لانگمویر تطابق بهتری نشان داد. همچنین نتایج آنالیز های FTIR، XRD و بررسی های کمی و کیفی انجام شده روی تصاویر SEM همگی نشان از برتری کربن فعال هلو نسبت به گردو دارد. ظرفیت جذب بالاتر، انرژی سطحی بیشتر و خواص مکانیکی بهتر کربن فعال هلو از آنالیز ها نتیجه گرفته شد. به عنوان نتیجه کلی می توان گفت که هسته سخت هلو پیش ساز مناسب تری برای تولید کربن فعال نسبت به پوسته سخت گردو می باشد.

مراجع

- [1]. Bansal R.C. and M. Goyal (2005) Activated Carbon Adsorption, CRC Press, New York, United States of America
- [2]. J. Lladó , Montserrat Solé-Sardans, Conxita Lao-Luque, E. Fuente, B. Ruiz (2016) "Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons ", Process Safety and Environmental Protection 104, 294–303
- [3]. O.A. Ioannidou, A.A. Zabaniotou, G.G. Stavropoulos, Md.A. Islam, T.A. Albanis (2010) "Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticides adsorption", Chemosphere 80, 1328–1336
- [4]. D. Zhang, Q. Luo, B. Gao, S.Y. Dora Chiang, D. Woodward (2016) "Sorption of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and perfluoroheptanoic acid on granular activated carbon", Chemosphere 144, 2336–2342

application for methylene blue removal", J. Anal. Appl. Pyrol. 95, 79–86

[۳۱]. ادریس حسین‌زاده، علیرضا رحمانی (۱۳۹۰) "تولید کربن فعال از تایرهای فرسوده با روش ترموشیمیایی و ارزیابی کارایی آن در حذف رنگ اسیدی سیاه ۱"، انجمن علمی بهداشت ایران ۴، ۴۳۸ - ۴۲۷

[32]. K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori (2003) "Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation", Journal of Colloid and Interface Science, 262, 194-199

[33]. Muthanna J. Ahmed, Samar K. Dhedan (2012) "Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons", Fluid Phase Equilibria 317, 9–14

[34]. D. Kavitha, C. Namasivayam (2007) "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon", Bioresour. Technol. 98, 14–21

[35]. B. Hameed, A. Ahmad, K. Latiff (2007) "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust", Dyes Pigment 75, 143–149

[36]. Langmuir, I, (1916) "The constitution and fundamental properties of solids and liquids" J.Am. Chem. Soc 38, 2221-2295

[37]. H. Freundlich (1906) "Over the adsorption in solution", J. Phys. Chem. 57, 385–470

[38]. M. Temkin, V. Pyzhev (1940) "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts", Acta Physiochim. URSS 12, 327

[39]. M.M. Dubinin (1960) "The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface", Chem. Rev. 60, 235–266

[40]. M.M. Dubinin (1965) "Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbent", Zh. Fiz. Khim 39, 1305–1317

[41]. L.V. Radushkevich (1949) "Potential theory of sorption and structure of carbons", Zh. Fiz. Khim. 23, 1410–1420

[42]. Azároff, L. V.; R. Kaplow, N. Kato, R. J. Weiss, A. J. C. Wilson, R. A. Young (1974) X-ray diffraction. New York, McGraw-Hill

[43]. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle (2005) Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th edition, John Wiley & Sons, New York

[44]. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan (2009) Introduction to Spectroscopy, 4th ed., Brooks/Cole, Belmont

[18]. Abdessalem Omri, Mourad Benzina, Najwa Ammar (2013) "Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell", Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19, 2092–2099

[19]. Gülsüm Karac, etin, Sezen Sivrikaya, Mustafa Imamoglu (2014) "Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 110, 270–276

[20]. M.K.B. Gratuito, T.Panyathanmaporn, R.-A. Chamnanklang, N.Sirinuntawittaya (2008) "Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology", BioResource Technology, 99, 4887-4895

[21]. S.M. Yakout, G. Sharaf El-Deen (2012) "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones", Arabian Journal of Chemistry 19, 558-565

[22]. L.C.A. Oliveira, E. Pereira, I.R. Guimaraes, A. Vallone, M. Pereira, J.P. Mesquita, K. Sapag (2009) "Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, J. Hazard. Mater. 165, 87–94

[23]. R.L. Tseng (2007) "Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation", J. Hazard. Mater. 147, 1020–1027

[24]. C.A. Basar (2006) "Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot", J. Hazard. Mater. 135, 232–241

[25]. M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez- Serrano (2007) "Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid", Energy Fuel. 21, 2942 2949

[26]. 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", Bioresour. Technol. 99, 6809–6816

[27]. Y.-J. Zhang, J.-L. Ou, Z.-K. Duan, Z.-J. Xing, Y. Wang (2015) "Adsorption of Cr (VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid", Colloids Surf. A 481, 108–116

[28]. S. Ucar, M. Erdem, T. Tay, S. Karagoz, (2009) "Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation", Applied Surface Science, 255, 8890-8896

[29]. H. Chen, D. Chen, L. Hong (2015) "Influences of activation agent impregnated sewage sludge pyrolysis on emission characteristics of volatile combustion and De NOx performance of activated characterize", Applied Energy 156, 767–775

[30]. K. Mahapatra, D.S. Ramteke, L.J. Paliwal (2012) "Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its

Comparison of chemical, morphological and adsorptive properties of physically-activated carbons produced from walnut shell and peach core

Ehsan Salehi^{1*}, Salman Ahmadipuya¹, Majid Zarezadeh Mehrizi²

1. Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

2. Material Engineering Department, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

ABSTRACT

Agricultural wastes are appropriate precursors for producing activated carbon due to their accessibility and affordability. Therefore, walnut hard shell and peach hard core were selected to produce activated carbon via physical activation method. Methylene blue was used to study the batch equilibrium adsorption. The equilibrium data was fitted to four isotherm models including Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich. Adsorption capacity of the walnut shell-based activated carbon was around 16 mg/g lower than that of the peach hard core. In addition, SEM and image processing technique were applied to compare the morphology of the two adsorbents. Results indicated that the peach core activated carbon has higher disordered structure, more homogeneous pore size distribution, higher pore density and better mechanical hardness reflecting superiority of this activated carbon for adsorption.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: November 21, 2016

Revised in: April 09, 2017

Accepted: May 20, 2017

Key words:

Activated carbon

Walnut shell

Peach core

Adsorption isotherm

All right reserved.

* Corresponding author

ehsanlsalehi@gmail.com