مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک
۱۳۷۹ /۷/ ۲۶

دانشگاه تهران
دانشکده فنی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

عنوان:

بهینه‌سازی تولید کربن فعال به روش فعالسازی شیمیایی

اساتید راهنما:

دکتر گیتی ابوالحمد

مهندس چنگیز زاهدی

8256

نگارش:

شهاب خدایاری

شهریور ۱۳۷۹

۳۰۵۷۵

تقدیم به

پدر، مادر و خواهر عزیزم

۳۰۵۷۵

تشکر و قدردانی

در آغاز این پایان‌نامه بر خود لازم می‌دانم از اساتید گرامی و ارجمندم، سرکار خانم دکتر گیتی ابوالحمد و جناب آقای مهندس چنگیز زاهدی کمال تشکر و قدردانی را بنمایم. بدون راهنماییها و مساعدتهای ایشان به انجام رساندن پایان‌نامه میسر نبود. در اختیار قرارگرفتن آزمایشگاه، فراهم نمودن کلیهٔ تسهیلات و راهنمایی در تهیهٔ مطالب پایان‌نامه و ویرایش علمی، ادبی آن نمونه‌های کوچکی از مساعدتهای بی‌دریغ ایشان می‌باشد.

همچنین در به انجام رساندن این پایان‌نامه از کمکها و راهنماییهای دوستان بسیاری نیز برخوردارشدم. به جای پذیرفتن ریسک از قلم افتادن نام فردی، بدینوسیله تشکر، سپاسگزاری و امتنان خویش را نسبت به ایشان اعلام‌می‌دارم.

چکیده

با توجه به پتانسیل بالای کشور ایران به منظور تولید کربن فعال و همچنین عدم تولید این ماده به صورت گرانول و تولید بسیار نامرغوب به صورت پودر در داخل کشور و همچنین نیاز وافر کشور به این ماده در صنایع مختلف و واردات زیاد این ماده مطابق با آمار گمرکی موجود، تولید کربن فعال با خواص جذبی مناسب از اهمیت بالایی برخوردار است.

در این تحقیق نمونه‌های متعدد کربن فعال با استفاده از سه ماده اولیه مختلف چوب افرا، چوب چنار و پوست گردو به روش فعالسازی شیمیایی تولید و خواص جذبی هر یک مورد بررسی قرارگرفت. در این راستا نمونه‌هایی از کربن فعال با سطح ویژه BET بیش از ۱۳۵۰ m^2/gr و میزان جذب ید ۱۱۵۰ mg/gr تولیدگردید.

علاوه بر این اثر هر یک از پارامترهای فرآیند نظیر ماده اولیه، عامل فعالساز شیمیایی، غلظت عامل فعالساز شیمیایی، نسبت آغشتگی، دمای تصفیه پایین، زمان اقامت در دمای پایین، دمای فعالسازی، زمان فعالسازی و زمان مخلوط کردن بر خواص جذبی و راندمان تولید کربن فعال مورد بررسی قرارگرفت و نتایج حاصله ارائه و شرایط عملیاتی بهینه تعیین گردید.

نتایج حاصله نشان می‌دهد که پوست گردو و خاک اره، مواد اولیه ارزان قیمت با خواص فیزیکی مناسب برای تولید کربن فعال می‌باشند.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱-۱ - کربن و آلوتروپهای آن ۱

۱-۲ - کربن فعال ۳

۱-۳ - تاریخچه کربن فعال ۴

۱-۴ - خواص شیمیایی ۶

۱-۵ - خواص فیزیکی ۷

خواص مکانیکی ۷

خواص جذبی ۸

۱-۶ - انواع جذب سطحی ۹

۱-۷ - نیروهای جذب سطحی فیزیکی ۱۰

۱-۸ - خلل و فرج ۱۱

۱-۹ - انواع کربن فعال ۱۳

۱-۱۰ - کربن فعال آغشته ۱۵

۱-۱۱ - مواد اولیه مناسب برای تولید کربن فعال ۱۵

۱-۱۲ - بازیابی کربن فعال ۱۷

فصل دوم: فرآیندهای تولید کربن فعال

۲-۱ - فرآیند فیزیکی ۱۹

عنوان	صفحه

۲-۱-۱ - کربنیزاسیون ۱۹

۲-۱-۲ - فعال‌سازی ۲۱

۲-۱-۳ - فرایند فیزیکی تولید کربن فعال از زغال سنگ ۲۳

۲-۲ - فرآیند شیمیایی ۲۵

۲-۲-۱ - فرآیند شیمیایی تولید کربن فعال از چوب ۲۶

۲-۳ - فرآیند فیزیکی و شیمیایی توأم ۲۸

۲-۴ - کوره‌های فعالسازی ۲۸

۲-۴-۱ - کورهٔ دوار ۲۹

۲-۴-۲ - کورهٔ محوری ۲۹

۲-۴-۳ - کورهٔ چندطبقه ۳۰

۲-۴-۴ - کوره‌های بستر سیال ۳۲

۲-۵ - مقایسهٔ بین دو فرآیند فیزیکی و شیمیایی ۳۳

فصل سوم: تست‌های کربن فعال

۳-۱ - رطوبت کربن فعال ۳۷

۳-۱-۱ - خلاصهٔ روش خشک کردن در آون ۳۷

۳-۱-۲ - خلاصهٔ روش استخراج بازایلن ۳۸

۳-۲ - دانسیتهٔ ظاهری کربن فعال ۳۹

عنوان	صفحه

۳-۲-۱ - خلاصهٔ روش ۳۹

۳-۳ - مقدار کل خاکستر کربن فعال ۴۰

۳-۳-۱ - خلاصهٔ روش ۴۰

۳-۴ - دمای اشتعال کربن فعال گرانول ۴۲

۳-۴-۱ - خلاصهٔ روش ۴۳

۳-۵ - توزیع اندازه ذرات کربن فعال گرانول ۴۴

۳-۵-۱ - خلاصهٔ روش ۴۴

۳-۶ - تخمین اندازهٔ ذرات کربن فعال پودری شکل ۴۵

۳-۶-۱ - خلاصه روش ۴۶

۳-۷ - PH کربن فعال ۴۶

۳-۷-۱ - خلاصه روش ۴۷

۳-۸ - سختی Ball-Pan کربن فعال ۴۸

۳-۸-۱ - خلاصهٔ روش ۴۸

۳-۹ - فعالیت کلروفلوئوروکربن (CFC) کربن فعال ۴۹

۳-۹-۱ - خلاصهٔ روش ۴۹

۳-۱۰ - تخمین سطح ویژه (BET) کربن فعال ۵۱

۳-۱۰-۱ - خلاصهٔ روش ۵۱

عنوان **صفحه**

۳-۱۱ - تخمین عدد ید کربن فعال ۵۱

۳-۱۱-۱ - خلاصهٔ روش ۵۲

۳-۱۱-۲ - آماده‌سازی محلولها ۵۳

اسید کلریدریک (۵ درصد وزنی) ۵۳

تیوسولفات سدیم (۰/۱۰۰ N) ۵۳

محلول استاندارد ید (۰/۰۰۱ N ± ۰/۱۰۰) ۵۳

محلول یدات پتاسیم (۰/۱۰۰۰ N) ۵۴

محلول نشاسته ۵۴

۳-۱۱-۳ - استاندارد کردن محلولها ۵۵

استاندارد کردن محلول تیوسولفات سدیم ۰/۱۰۰ N ۵۵

استانداردکردن محلول ید ۰/۰۰۱ N ± ۰/۱۰۰ ..... ۵۶

۳-۱۱-۴ - شرح آزمایش ۵۶

فصل چهارم: ساختمان چوب

۴-۱ - انواع چوب ۶۰

۴-۲ - آناتومی چوب ۶۰

۴-۳ - اجزاء تشکیل دهنده چوب ۶۴

۴-۳-۱ - سلولز ۶۵

عنوان **صفحه**

۴-۳-۲ - همی‌سلولز ۶۵

۴-۳-۳ - لیگنین ۶۶

۴-۳-۴ - مواد استخراجی ۶۷

۴-۳-۵ - مواد باقیمانده ۶۸

۴-۴ - پوست گردو ۶۸

فصل پنجم: تولید کربن فعال

۵-۱ - خردکردن ۷۰

۵-۲ - دانه‌بندی ۷۴

۵-۳ - مخلوط کردن ۷۴

۵-۴ - کربنیزاسیون و فعالسازی ۷۵

۵-۵ - خردکردن ۷۶

۵-۶ - شستشو و فیلتراسیون ۷۷

۵-۷ - خشک کردن ۷۸

۵-۸ - تست ۷۸

فصل ششم: بهینه‌سازی تولید کربن فعال

۶-۱ - ماده اولیه ۸۰

عنوان	صفحه

۶-۲ - عامل فعالساز شیمیایی ۸۱

۶-۳ - نسبت آغشتگی ۸۲

۶-۴ - دمای تصفیه پایین ۹۱

۶-۵ - زمان اقامت در دمای پایین ۹۷

۶-۶ - دمای تصفیه بالا ۱۰۴

۶-۷ - زمان اقامت در دمای بالا ۱۱۳

۶-۸ - زمان مخلوط کردن ۱۲۲

فصل هفتم: بررسی و تفسیر نتایج

۷-۱ - مقدمه ۱۲۸

۷-۲ - ایجاد و گسترش خلل و فرج ۱۲۹

۷-۳ - ترکیبّ شیمیایی ۱۳۱

۷-۴ - FTIR ۱۳۲

۷-۵ - تغییرات ساختمان ماده اولیه در حین فعالسازی ۱۳۵

۷-۶ - نتیجه‌گیری ۱۳۶

نتیجه‌گیری و پیشنهاد برای ادامه کار ۱۳۸

ضمیمه ۱ ..... ۱۴۰

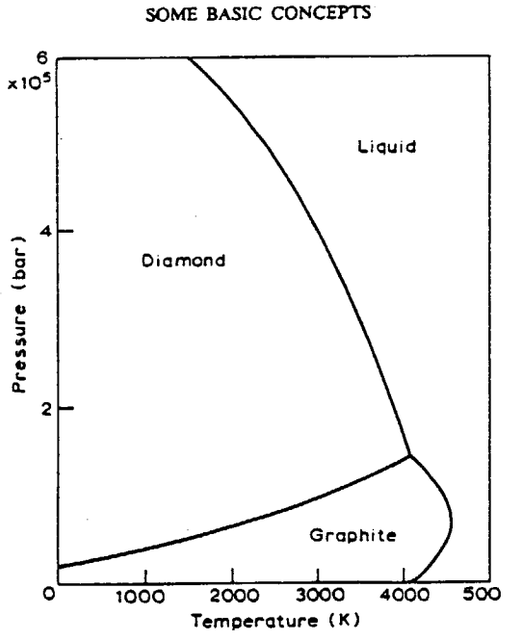
مراجع ۱۴۲

فصل اول

مقدمه

۱-۱-کربن و آلوتروپهای آن

کربن ششمین عنصر جدول تناوبی و از نظر فراوانی سیزدهمین عنصر موجود در طبیعت می‌باشد. این عنصر دارای نقطهٔ ذوب فوق‌العاده بالا (^{o}C ۳۵۰۰) می‌باشد و در این دما تقریباً تصعید می‌گردد. دیاگرام فازی این عنصر در شکل (۱-۱) ملاحظه می‌گردد. ترکیبهای کربن در طبیعت فراوان است، مانند: دی اکسیدکربن، کربنات‌های طبیعی، نفت، مواد آلی موجود در گیاهان، حیوانات و ... ، اما کربن خالص در طبیعت بسیار کم است و به صورت دو نوع آلوتروپ بلوری الماس و گرافیت وجوددارد. الماس سخت‌ترین مادهٔ موجود در طبیعت است (سختی ۱۰ در مقیاس موس[۱]) و فعالیت شیمیایی آن بسیار کم می‌باشد. الماس یک جامد کووالانسی با جرم حجمی $3/515\ gr/cm^3$ بوده و دارای سیستم تبلور مکعبی[۲] می‌باشد.

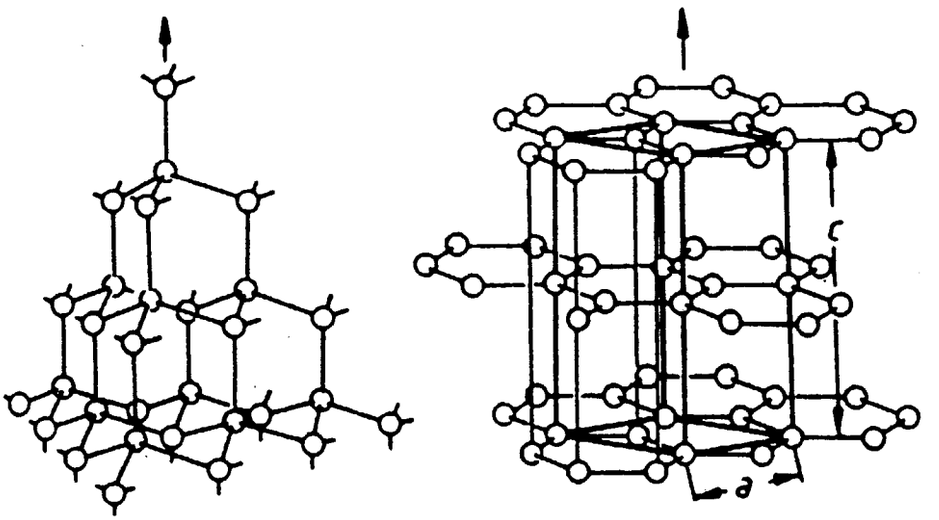


شکل ۱-۱؛ دیاگرام فازی کربن [1]

1- Mohs

2- Cubic

گرافیت به عکس الماس از نرم‌ترین جامدهای طبیعی است. گرافیت یک جامد کووالانسی – واندروالسی با جرم حجمی $2/266\ gr/cm^3$ و سیستم تبلور هگزاگونال[1] می‌باشد. ساختمان بلوری الماس و گرافیت در شکل (۱-۲) ملاحظه می‌گردند.



شکل ۱-۲؛ ساختمان بلوری الماس و گرافیت [2]

همانطور که از روی این شکل مشخص است، پیوندهای کووالانسی در گرافیت روی یک صفحه قرار می‌گیرند و بین این صفحات نیروهای جاذبه ضعیف واندروالس لاندن وجوددارد. وجود چنین نیروهای ضعیفی باعث می‌شود که گرافیت در امتداد لایه‌ها شکننده باشد و همچنین این امر باعث به وجودآمدن الکترون آزاد می‌گردد و به همین علت گرافیت در امتداد لایه‌ها جریان برق و حرارت را به خوبی از خود عبور می‌دهد، به عنوان مثال ضریب انتقال حرارت هدایتی گرافیت $147\ w/m.k$ بوده که این مقدار تقریباً سه برابر بیش از ضریب انتقال حرارت هدایتی فولاد می‌باشد[3]. بعضی از خواص کریستالهای منفرد الماس و گرافیت در جدول (۱-۱) مشاهده می‌شود.

1- Hexagonal

جدول ۱-۱: خواص الماس و گرافیت [2]

	Graphite		Diamond*
	c direction	a direction	
Density, g/cm³	2.266		3.515
Coefficient of linear thermal expansion (15–150 °C), 10^{-6} K^{-1}	28.3	− 1.5	0.8
Thermal conductivity [23], W cm^{-1} K^{-1}	0.04–0.06	10–15	20
Resistivity [24], Ω·cm	1	50×10^{-6}	10^{20}
Magnetic susceptibility [25], 10^{-6} cm³ g^{-1}	− 21	− 0.3	
Elastic modulus [23], GPa	36	1000	1000
Mohs hardness [26]	9	0.5	10

* The properties of diamond crystals vary considerably.

۱-۲- کربن فعال

کربن فعال یک اسم کلی برای گروهی از کربنهای خلل و فرج دار می‌باشد. کربن فعال یک جامد بی شکل (آمورف) با سطح ویژه بالا و حجم بالای خلل و فرج می‌باشد. این ویژگی منحصر به فرد باعث ایجاد خواص جذبی بالا در کربن فعال می‌گردد. کلیهٔ کربن‌های فعال دارای ساختمان خلل و فرج‌دار می‌باشند و عموماً دارای تعداد کمی پیوند شیمیایی با هیدروژن و اکسیژن نیز می‌باشند. کربن فعال می‌تواند تا ۲۰ درصد دارای مواد معدنی نیز باشد که از آنها با عنوان خاکستر و یا مواد باقیمانده پس از اشتعال نام برده می‌شود. طبیعت اینگونه مواد معدنی بستگی به مادهٔ اولیه (که به منظور ساخت کربن فعال مورد استفاده قرارمی‌گیرد) دارد و معمولاً شامل ترکیبات سیلیکات فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد. تحقیقات به وسیلهٔ اشعهٔ X نشان می‌دهد که کربن فعال به فرم کریستالهای خیلی کوچک (میکروکریستال) با ساختمانی شبیه گرافیت می‌باشد. به هر حال نظمی که در بلورهای گرافیت وجوددارد، (از نظر فواصل معین صفحات کربن نسبت به یکدیگر) در کربن فعال مشاهده نمی‌گردد. کریستال‌ها در کربن فعال بین ۰/۷-۱/۱ mm ضخامت دارند و قطر آنها بین ۲/۰-۲/۵ mm می‌باشد که به طور قابل ملاحظه‌ای کوچکتر از مقادیر مشاهده شده در

گرافیت می‌باشد (جدول ۱-۲).

جدول ۱-۲: ابعاد کریستالهای گرافیت و کربن فعال [2]

	L_a(nm)	L_c(nm)	$C/_2$ (nm)
گرافیت طبیعی	۲۱۰	۹۴	۰/۳۵۱
کربن فعال	۲/۰-۲/۵	۰/۷-۱/۱	۰/۳۵-۰/۳۷

این موضوع نشان می‌دهد که در هر میکروکریستال معمولاً فقط ۳ یا ۴ لایه از اتمهای کربن با ۳۰-۲۰ کربن شش گوش در هر لایه وجوددارد.

فضاهای موجود بین میکروکریستالها به وسیله کربنهای بی شکل پرشده است که در سه جهت با سایر اتمها (به ویژه اکسیژن) پیوند برقرارمی‌کنند. ترتیب نامنظم کربن به وسیلهٔ تعداد زیادی ترک و شکاف که خلل و فرج نامیده می‌شوند، شکسته می‌شود. شکل ایده‌آل خلل و فرج یا حفره‌ها استوانه‌ای می‌باشد. حضور تعداد زیادی خلل و فرج ریز موجب افزایش سطح ویژه کربن فعال شده و خواص جذبی آن را توجیه می‌نماید.

۱-۳- تاریخچه کربن فعال

توانایی انواع مختلف کربن حاصل از منابع گیاهی و حیوانی در جذب بو، رنگ و مزه از مایعات مختلف و همچنین توانایی جذب گازها از قرنها پیش شناخته شده است. استفاده پزشکی از زغال چوب در ۱۵۵۰ سال قبل از میلاد مسیح در یکی از پاپیروسهای مصر باستان توضیح داده شده است و