تحضير كاربون منشط من قشور جوز الهند والمواد المضافة (النايلون 6.6) بوساطة الكربنة الإنصهارية الجافة في الوسط القاعدي

عمر موسى رمضان و رغيد يوسف غزال و ميادة محمود علي

جامعة الموصل – كلية التربية - قسم الكيمياء جامعة الموصل – كلية طب الأسنان – قسم العلوم الأساسية

(NJC)

(تاريخ الاستلام 25/ 10 /2004) (تاريخ القبول 20 /11/ 2005)

الخلاصة

تضمن البحث دراسة إنتاج الكاربون المنشط من قشور جوز الهند مع بعـض المضـافات والتـي اشتملت على النايلون 6.6 حيث تمت عملية الكربنة عن طريق خلط نسب معروفة من المادة الأولية مـع نسب متغيرة من النايلون ونسبة ثابتة من هيدروكسيد الصوديوم إذ أتممت العملية عن طريق الصهر في الحالة الصلبة وبمعزل عن المذيبات ، حيث سيتفكك النايلون ويحرر جذور امينية وكربوكسيلية بإمكانهـا الارتباط مع سلاسل الكاربون لغرض زيادة إستقطابيتها وهذا ما دلت عليه نتائج الدراسة ، لقد تم تقـدير عدد اليود وإمتزاز صبغة المثيلين الزرقاء وقياس الكثافة ومحتوى الرطوبة ومحتوى الرماد .

Abstract

The research work involve preparation of activated carbon from coconut shell in the presence of some additive (Nylon 6.6) .Carbonisation was conducted by mixing a known weight of the feedstock with variable quantity of the additive . Sodium hydroxide was mixed with the feed in a ratio of 1:2 . Carbonisation completed using fusion in solid state in the absence of solvents. Feedstock and mainly Nylon were decompose thermally in to diamine dioxide salt .These radicals may be connected with the survice of activated carbon aiming to increase polarity ,This was found from the reaction it self . Physical and Chemical analysis was connected such as density, humidity and ash content.

المقدمة

الكاربون المنشط مادة مسامية عانـت أثنـاء إنتاجها خللا في تركيبها البلوري يؤدي هذا الخلل إلى ظهور مسامات غير مسـتقرة مـن نـاحيتي الطاقة أو الفعالية والتي تكمن وراء القدرة العالية للكاربون المنشط على الإمتزاز ، وقـد تبـين أن الكاربون المنشط له مساحة سطحية تتراوح بـين ($300-2000 m^2/gm$) وقد يصل إلى ($5000 m^2/gm$) في بعض النماذج المحضرة [1,2] .

ويمكن تصنيف فعالية الكاربون المنشط إلـى أربعة أقسام وهي الإمتزاز وتفـاعلات السـطح والتبادل الأيوني و الترشيح الميكانيكي [3].

ويصنف الكاربون المنشط إلى نوعين من ناحية الشكل وهما الكاربون ذو الشكل الحبيبي و الكاربون المسحوق ، إذ يستخدم النوع الأول لإمتزاز الغازات والنوع الثاني لتنقية المواد السائلة [4].

يحضر الكاربون المنشط من المواد ذات المحتوى الكاربوني العالي كالخشب والفحم البني والداكن والفحم البترولي والمخلفات السيليلوزية وبعض المواد العضوية مثل البوليمرات [5] .

يعتبر الخشب احد المواد التي تدخل في إنتاج الكاربون المنشط ويعرف على انه مادة طبيعية يدخل في تركيبها السيليلوز واللكنين والهيمي سيليلوز ، وقد تم إجراء دراسات عديدة على الخشب أهمها الإسالة لإنتاج المواد البتروكيمياوية والوقود الصناعي وقد تم تحضير الكاربون المنشط من العديد من المصادر التي تعتمد على الخشب كمادة أولية [6] .

تمكن الباحثان (Sato and Yamaguchi) من إنتاج الكاربون المنشط من إضافة بعض القواعد إلى مادة اللكنين أو مشتقاتها ومن ثم معالجة الناتج حراريا عند درجة حرارة (600) ^{5}م وكان الناتج ذو مواصفات إمتزازية عالية [7] .

وحضر (Bone) كربون منشط حبيبي من تفاعل الأخشاب المرنة مع خلات الصوديوم عند درجة حرارة (450) ^{5}م وتنشيط النواتج المكربنة بخاريا عند درجة حرارة (1000)^{5}م[8].

وحضر (Takase) الكاربون المنشط من المواد السيليلوزية المتمثلة ببقايا الأوراق المهملة عن طريق تسخينها تحت جو خامل لحين إتمام عملية الكربنة وتنشيط الناتج حراريا وبخاريا بوجود غاز ثاني أوكسيد الكربون [9].

وحضر (O'Grady and Wennerbery) الكاربون المنشط من مفاعلة الفحم البترولي مع زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم عند درجة حرارة (400 - 500) ^{5}م وكان الناتج ذا مساحة سطحية كبيرة تصل إلى (2500) م^2 \غم [10] .

وتمكن (Ogasawara) وجماعته من تحضير كاربون منشط من التكسير الحراري لإطارات السيارات التالفة في درجات حرارية متنوعة في مفاعل عمودي ، ثم يتم إجراء عمليتي الكربنة والتنشيط [11] .

وقد حضر الغنام وجماعته كاربون منشط من المواد القيرية باستخدام البولي اثيلين عالي الكثافة كمادة مضافة إلى المادة القيرية عن طريق الأكسدة التكاثفية بوساطة تيار من الأوكسجين (الهواء) وعند(350) ^{5}م لمدة ثلاث ساعات ثم الكربنة باستخدام زيادة من NaOH عند (550) ^{5}م لمدة ثلاث ساعات [12].

واستطاع رمضان وجماعته من تحضير كاربون منشط من المواد القيرية المتخلفة من عمليات تكرير النفط الخام من مصافي المنطقة الشمالية عن طريق الأكسدة باستخدام (V_2O_5) وتيار من الهواء عند (350)^{5}م لمدة ثلاث ساعات ، يلي ذلك عملية كربنة باستخدام زيادة من هيدروكسيد الصوديوم عند (550 ^{5}م $\pm$ 25) لمدة ثلاث ساعات [13].

وتمكن الغنام وجماعته من تحضير كاربون منشط من أخشاب التوت (Morus Nigra) باستخدام زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم عند(550 ^{5}م $\pm$ 25) لمدة ثلاث ساعات [14] .

الجزء العملي

1. **تحضير الكاربون المنشط** :-

أ . تهيئة المادة الأولية :

أخذت المادة الأولية من (قشور جوز الهند) بهيئتها الطبيعية الجافة ، ثم طحنت وحولت إلى مسحوق لتتفاعل مع المادة المكربنة بالكامل وللحصول على نتائج جيدة .

ب. عملية الكربنة الابتدائية :

توضع المادة الأولية المهيئة بشكل مسحوق في وعاء من الفولاذ المقاوم للصدأ ثم تضاف المادة المكربنة (هيدروكسيد الصوديوم) والمادة الرابطة (مادة النايلون الصناعية) بنسب (1 : 2 : 0.1) ، (1 : 2 : 0.2) ، (0.3 : 1 : 2) ، (1 : 2 : 0.4) على التوالي ويتم مجانسة الخليط جيدا وبعد ذلك يسخن إلى درجة حرارة (300) ^{5}م لمدة نصف ساعة مع التحريك المستمر .

جـ. عملية الكربنة النهائية والتنشيط :

بعد إتمام الكربنة الابتدائية لقشور جوز الهند ترفع درجة الحرارة إلى(550 ^{5}م $\pm$ 25) ^{5}م لمدة ساعة ونصف أخرى بحيث يصبح الزمن الكلي للعمليتين ساعتين لغرض إتمام عملية الكربنة وتنشيط نماذج الكاربون المحضرة بعدها يبرد إلى درجة حرارة المختبر .

د. تنقية الكاربون المنشط :

يغسل الكاربون المنشط عدة مرات بالماء المقطر من اجل الحصول على نماذج خالية من المادة القلوية ثم يغسل بمحلول (10%) حامض الهيدروكلوريك لإزالة أي اثر للايونات ، يغسل بعدها بالماء المقطر ثانية لحين التأكد من خلوه من الآثار الحامضية ، يجفف النموذج عند درجة حرارة (110) ^{5}م ويسحق جيدا وبعد ذلك يحفظ بمعزل عن الهواء .

2. <u>القياسات الخاصة بتعيين فعالية الكاربون المنشط</u> :-

أ. قياس المساحة السطحية الداخلية بطريقة إمتزاز اليود من محلوله المائي :[15]

تعد هذه الطريقة من الطرق المعروفة والشائعة لإعطاء معلومات عن المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط ويعبر عنها بعدد الملغرامات من اليود الممتزة من المحلول بوساطة (1) غم من الكاربون المنشط إذ يؤخذ (1) غم من الكاربون المنشط ويضاف إليه (10مل) من محلول (5%) HCl ثم يسخن لمدة نصف ساعة بعدها يبرد إلى درجة حرارة المختبر ويضاف إليه (100 مل ، 0.1 N) من محلول اليود ويرج لمدة نصف ساعة بوساطة جهاز الرج الكهربائي ثم يرشح ويؤخذ (50 مل) من الراشح ويسحح مع محلول (0.1 N) ثايوسلفات الصوديوم اللامائية بوجود دليل النشأ ويحسب حجم ثايوسلفات الصوديوم من السحاحة .

ويتم حساب الرقم اليودي (I.N.) من خلال المعادلات الآتية :-

$$X = A - [2.2B * V]$$
$$A = N_1 * 12693$$
$$B = N_2 * 126.93$$

إذ أن :-

X = وزن اليود(مقاسا بالملغرامات) الممتز من قبل الكاربون المنشط .

V = حجم ثايوسلفات الصوديوم من السحاحة .

N_1 =التركيز ألعياري لمحلول اليود (0.1N).

N_2 = التركيز ألعياري لمحلول ثايوسلفات الصوديوم (0.1N) .

ويتم حساب الرقم اليودي من المعادلة الآتية :-

$$I.N. = X/M \ .D$$

إذ أن :-

M = وزن نموذج الكاربون المنشط المستخدم.

D =معامل التصحيح(قيمة قريبة من الواحد) .

ب . قياس المساحة السطحية الخارجية بطريقة إمتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي [16] :-

تعد هذه الطريقة أيضا من الطرق الشائعة وتتضمن وزن (0.1) غم من الكاربون المنشط الذي تم تحضيره يوضع في دورق مخروطي ويضاف إليه كمية معلومة من تركيز (20ppm) من محلول الصبغة ثم يوضع في جهاز الرج

الكهربائي لمدة (24 ساعة) في درجة حرارة المختبر يلاحظ اختفاء لون الصبغة وعند ملاحظة ثبات لون الصبغة يفصل المحلول بطريقة الترشيح ثم يؤخذ المحلول الرائق ويوضع في خلية امتصاص وتقاس الامتصاصية عند طول موجي (665) نانوميتر ، ثم يتم حساب تركيز الصبغة الممتزة من قبل الكاربون المنشط من خلال المنحني القياسي المعد بأخذ عدة تراكيز مختلفة من صبغة المثيلين الزرقاء (5 , 10 , 15 , 20 , 25ppm) وتم قياس الامتصاصية لها عند نفس الطول ألموجي المذكور أعلاه ورسم خط بياني بين قيم الامتصاصية والتركيز ، ثم يتم إسقاط قيم الامتصاصية لمحاليل الصبغة الممتزة من قبل الكاربون المنشط .

3. **<u>إجراء بعض القياسات على نماذج الكاربون المنشط</u>** :-

أ. قياس محتوى الرطوبة :-

تتضمن هذه الطريقة تعريض الكاربون المنشط لجو المختبر لمدة (24) ساعة ثم يجفف بدرجة حرارة (110)^{5}م لمدة ساعتين ، ثم يبرد ويوزن ومن خلال فرق الأوزان تم حساب محتوى الرطوبة على هيئة نسبة مئوية [17] .

ب . قياس النسبة المئوية للرماد :-

يؤخذ(1) غم من نموذج الكاربون المنشط ويوضع في جفنة خزفية ثم يتم تسخينه في فرن درجة حرارته (1000) ^{5}م لمدة ساعة ، يبرد بعد ذلك إلى درجة حرارة المختبر في حاوية مجففة (desicator) ويحسب وزن النموذج المتبقي الذي يمثل وزن الرماد وتحسب من خلالها النسبة المئوية له [18] .

جـ . قياس كثافة الكاربون المنشط [19]:-

توضع كمية معينة من الكاربون المنشط في قنينة حجمية سعتها (5) مل وتدك المادة بلطف ودقة لغرض التخلص من المسامات بين الجزيئات بحيث يشغل الكاربون المنشط حجمها مع ملاحظة جعل دقائق الكاربون بمستوى واحد عند حد العلامة ثم يتم وزن الكاربون الموجود في القنينة بميزان حساس وتحسب الكثافة كما يلي :-

الكثافة = الكتلة\ الحجم (غم\ سم^3)

النتائج والمناقشة

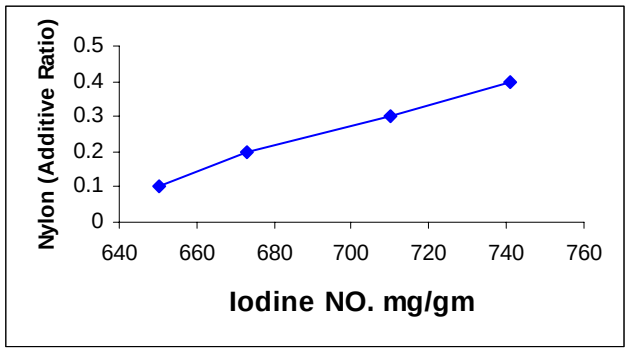
إن معظم العمليات والطرق التي تم اعتمادها في الأدبيات لتحضير وإنتاج الكاربون المنشط من مواد أولية مناسبة عن طريق كربنتها بعوامل الكربنة المعروفة مثل الكبريت وحامض الكبريتيك وحامض البيركلوريك وغيرها أو بواسطة الأملاح المكربنة مثل خلات الصوديوم وبعض القواعد كهيدروكسيد الصوديوم وكافة طرق الكربنة كانت تعتمد على مبدأ إزالة الهيدروجين من المواد الكاربونية في أوساط تحتوي على مذيبات وفي دراستنا هذه تم كربنة المادة الأولية (قشور جوز الهند) ذات المحتوى اللكنيني العالي عن طريق خلطها وهي جافة بهيدروكسيد الصوديوم لغرض إزالة الهيدروجين على هيئة ماء والتخلص منه حراريا أي إن عملية الكربنة في هذه الحالة هي عملية صهر اندماجي يعقبها عملية فقد للماء والغازات الأخرى حيث تم الحصول على كتلة سوداء يتم غسلها وتنشيطها بالحوامض المعدنية ويوضح الجدول الآتي القياسات التي تم إجراؤها على نماذج الكاربون المنشط التي تم تحضيرها :

Samples	Ratio of wood : NaOH: Nylon:	Iodine NO. mg/gm	Methylene Blue mg /gm	Ash %	Density gm / cm^3	Humidity %
A	1 : 2 : 0.1	650.2	25.1	0.42	0.09	7.5
B	1 : 2 : 0.2	673.1	36.3	0.53	0.12	7.1
C	1 : 2 : 0.3	710.0	39.5	0.49	0.11	7.8
D	1 : 2 : 0.4	740.7	47.3	0.51	0.08	8.1
B.D.H		908	90	3.2	0.325	0.8

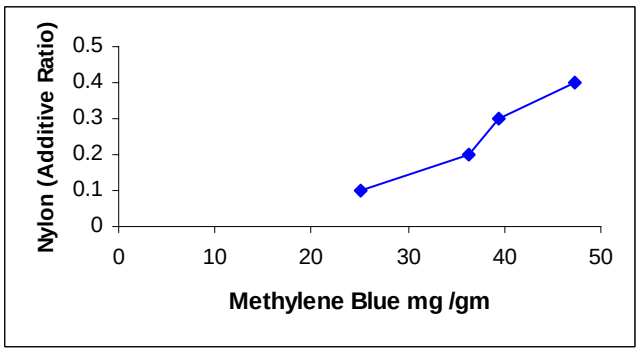
لقد اعتمدت فكرة الكربنة في الجدول أعلاه على إضافة مادة رابطة بنسب قدرها(10 – 40 %) من النايلون (6.6) نسبة إلى المادة الأولية واعتمد في ذلك على فكرة تفكك النايلون وإزالة الهيـدروجين من النظام الكربوني تحت الدراسة ثم إعـادة ربـط الأجزاء المتكونة بثنـائي الأمـين الحـر أو ثنـائي الحامض على شكل ملح ونعتقد هنا إن عملية الكربنة حدثت بفعل هيدروكسيد الصوديوم ولكن بفعل أملاح الصوديوم الثنائية لحامض الاديبيك أيضا ولـوحظ أن المسامات الخارجية ذات الحجوم الكبيرة في سـطح الكاربون تزداد برفع كمية النايلون المضـافة وهـي على عكس البولي اثيلين في دراسة سابقة أما إمتزاز اليود قيمة لا بأس بها تقدر بثلثي النموذج التجـاري من شركة (BDH) المعروفة وبدأت بالزيادة حتـى وصلت إلى ثلاثة أربـاع النمـوذج التجـاري عنـد النموذج (D) في الجدول.

ويمكن القول إن استخدام النايلون وتنشـيطه وارتباطه بالوحدات التركيبية للكاربون المنشـط وإذا ما نظرنا إلى الكثافة نجد انه يزداد تدريجيا ويتذبـذب أحيانا ويعود السبب في ذلك إلى صعوبة الفصل بـين المجاميع والوسط الناقل لها ، أما محتوى الرطوبة لها فازداد تدريجيا مما يدل على الفاعلية ، ومحتواها من الرماد كان شبه ثابت لان تغيره كان ضـمن مـدى واطئ ،ويمكن ملاحظة ذلك في الأشكال (1 - 5) .

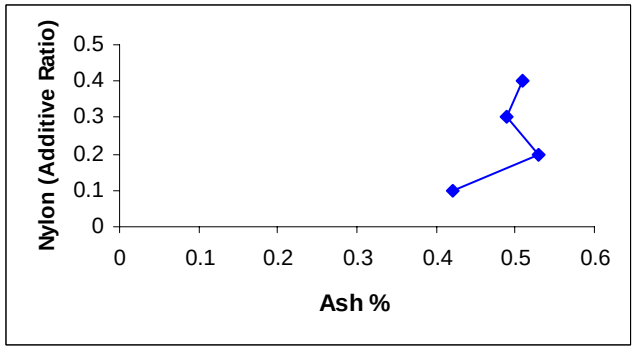
إذا ما قارنا بين الأنواع المنتجة بـالطرق التقليديـة واستخدامها في إزالة الغازات في الأقنعة ومادة ساندة للحفازات بالكاربون المنشط الذي تم تحضيره في هذه الدراسة ونعتقد انه يصلح لكافـة الأغـراض التـي يستخدم فيها الكاربون المنشط بالطريقة أعلاه اخـذين بنظر الاعتبار الوقت والكلفة في الإنتاج أي السـهولة في إنتاجه ، فضلا عن إن هذه الأنواع من الكـاربون المنشط التي حضرت تكون خاليـة مـن الكبريـت والنتروجين والمواد السامة المختلفة وقـد تكـون ذو فائدة كبيرة عند استخدامها مع المواد الصـيدلانية أو الصناعات الغذائية وسيتم في دراسة لاحقة اسـتخدام الحامض لوحده أو الأمين لوحـده لملاحظـة قابليـة الكاربون المنشط ونقاوته وخلوه من المـواد السـامة والطيارة لكي يمكن استخدامه طبيا .



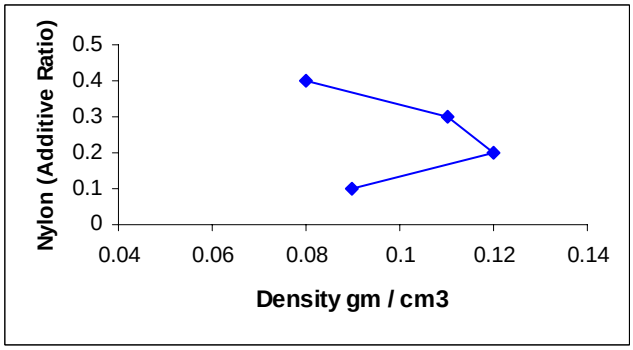
شكل (1) الايودين



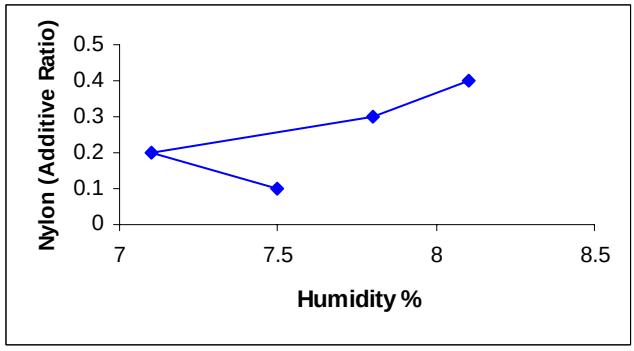
شكل (2) صبغة المثيلين الزرقاء



شكل (3) الرماد



شكل (3) الكثافة



شكل (5) الرطوبة

References

12. Alghanna K . A., Ramadhan O.M., Hamdoon A.A., "Preparation of activated carbon by chemical treatment and additives" , Accepted 2003 .
13. Ramadhan O.M., Hamdoon A.A ., Alghannam K.A. , "Preparation of activated carbon by using v_2o_5 and chemical treatment " . ***Journal of Education & Science***, 2004, **16(2)**.
14. Alghannam K.A. , Aweed K.A. , Hamdoon A.A.," Preparation of activated from morus nigra by chemical treatment" ***National Journal of Chemistry*** (Accepted 2004).
15. H.Juntgen "Activated carbon as catalyst" Fuel,Vol.56.
16. O.Vohler, E.Vonsturn, H.Von Kienel and P.Klies chmit,(1986) "Carbon", Ed .Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 5th , Ed .Berlin ,VCH.
17. ASTM- D2854-70, Standard test method for apparent density of activated carbon .
18. ASTM- D2866-70,"Total ash content of activated carbon ", Annal book of ASTM standard copyright ASTM race street.
19. ISO, 5.62-1981,"Determination of volatile matter content of hard cool and cock ", The full text can be obtained from ISO central sacretariat cose postable 5G, CH-1211: Genra 20 or from any ISO member.

1. H.F.Stoeckli : ,(1990) , "Microporous carbon and their characterization", ***Carbon***, 1990, **18** , 1-6.
2. G.A.Burdock,(1971), "Encyclopedia of food and color additives, Boca Roton,CRC.
3. National organic standard board technical advisory panel review, ***comipled by OMRI for the USDA National organic Program***, August 2002, "Activated carbon processing", 1 – 3.
4. H.Jankowska , A.Swiatkowski and J.Chom,(1991) "Active carbon ", Chichester.UK, Ellis Hardwood.

5.H . W.ockerman ,(1991) "Food Science sourse book" Westport, CT,AVI publishing.

6. Davida , Tillman , Amadeo ,(1981) "Wood combustion principle process and economics " , P. 42 .45.
7. T . Yamaguchi , Y.Sato. , "Preparation of activated carbon from thioliguine with alkali " , ***Nippon kagoku kaishi*** , 1993, **ISS.3** , 271 – 277.
8. K.S. Bone ,(1974) ," Wilson borns bobbin CO ", US.I . 839 , 735 , Jan…
9. Takase, "Activated carbon adsorption of petrochemicals " ***Chem . Abs.***, 1974, **29229** ,81 . 240.
10. T.M.O'Grady and A.N.Wennerberg,(1984) ,"High surface area active carbon " , ACS symposium Series 303, publ . ACS , Washington , D.C. , USA, P. 302 -309.
11. S.Ogasawara, M.kuroda, N. wakao , ***Ind .Eng. Chem. . Rev*** ., 1987, **26(12)**, 2552 -2556.