دراسة تاثير التحويرات التركيبية على خواص الكاربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند بالمعالجة الكيميائية

عمار احمد حمدون و اوس نزار عبد العزيز و محمد حجي علي

قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(استلم 24 /1 /2008 ، قبل 15 / 4 /٢٠٠٨)

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، المعالجة الكيميائية

الملخص:

تضمن البحث كربنة قشور جوز الهند عند ٣٥٠ °م لمدة ثلاث ساعات ثم تحديد مواصفات الكاربون الناتج يلي ذلك معاملتها باسلوب النقع مع كلوريد الخارصين ثم التنشيط الحراري عند ٥٥٠ °م. بعد ذلك تم اجراء تحويرات تركيبية لقشور جوز الهند المكربنة باستخدام مادة اسفلتية عند ٣٥٠ °م وبنسب (١:٠,٢٥، ١:٠,٥، ١:٠,٧٥، ١:١) (مادة اسفلتية : قشور جوز الهند) ولمدة ثلاث ساعات، يلي ذلك تحديد مواصفات الكاربون المنشط المحضر ومقارنة جميع النتائج مع كاربون منشط تجاري من .B.D.H.

المقدمة:

يستخدم لتحضير الكاربون المنشط انواع متعددة من المواد العضوية الكاربونية ومنها الاخشاب والعظام وقشور جوز الهند والمخلفات النفطية الثقيلة وغيرها. وتفضل المواد ذات المحتوى الكاربوني العالي لصناعة الكاربون المنشط، اما المواد ذات المحتوى الكاربوني الواطئ فتمر بعملية كربنة اولية حيث تسخن هذه المواد بمعزل عن الهواء عند مدى حراري ٤٠٠–٥٠٠ °م لتخليص الكاربون من بعض المواد الداخلة في تركيبه والتي تتحول بدورها الى مواد متطايرة بعد عملية الكربنة تاتي عملية التنشيط التي تعمل على زيادة كفاءة الكاربون الامتزازية[١].

وعند مراجعة الادبيات نجد طرق عدة لتحضير الكاربون المنشط منها:

تم تحضير كاربون منشط من مصادر نباتية مختلفة باستخدام اسلوب الكربنة والتنشيط بالهيدروكسيدات القلوية، حيث تم استخدام نسبة ثابتة من هيدروكسيد البوتاسيوم (٢:١) (مخلفات نباتية : KOH) عند ٥٥٠ °م واعطت النماذج المحضرة نتائج مشجعة من حيث قيم الامتزاز[٢].

حضر Alaya[٣] وجماعته الكاربون المنشط من بعض المخلفات الزراعية باستخدام خطوة تكسير حراري واحدة عند ٦٠٠–٧٠٠ °م.

تمكن Tanaka و Minato[٤] من تحضير كاربون منشط من قشور جوز الهند عن طريق معاملتها مع هيدروكسيد البوتاسيوم عند ٧٠٠ °م.

قام Moreno و Fac[٥] بتحضير كاربون منشط من قشور جوز الهند عن طريق استخدام نسب مختلفة من $ZnCl_2$ ولاحظا تاثير اضافة نسب مختلفة من $ZnCl_2$ على نوعية المسامات المتكونة في الكاربون المنشط ثم درسوا امتزاز الفينول والمثيلين الزرقاء باستخدام هذا الكاربون.

تمكن Amuda و Ibrahim[٦] من تحضير كاربون منشط من قشور جوز الهند عن طريق اجراء عملية تحلل حراري في فرن عند ٦٠٠ °م لمدة ساعتين ثم طحن الناتج ونشط باستخدام حامض الكبريتيك وغسل بمحلول بيكاربونات الصوديوم لازالة أي اثر للحامض ثم تم بعد ذلك تحديد مواصفاته.

كما حضر الكاربون المنشط من اشجار التوت باستخدام نسب مختلفة من هيدركسيد الصوديوم عند ٥٠٠ ± ٢٥ °م لمدة ثلاث ساعات حيث كان الكاربون المنشط المحضر ذا خواص امتزازية جيدة[٧].

يهدف هذا البحث الى تحضير كاربون منشط ذو مقاومة ميكانيكية عالية مع خواص امتزازية مقبولة الى جيدة.

الجزء العملي

اولا: تهيئة المواد الاولية

تم سحق قشور جوز الهند الى قطع صغيرة لغرض اعدادها لعملية الكربنة.

ثانيا: كربنة قشور جوز الهند

تم كربنة قشور جوز الهند المحضر عند درجة حرارة ٣٥٠ °م لمدة ثلاث ساعات. تم تحديد مواصفات الكاربون الناتج من هذه الخطوة من حيث الرقم اليودي وصبغة المثيلين الزرقاء ومحتوى الرطوبة والرماد والكثافة والمقاومة الميكانيكية وكما موضح في سادسا.

ثالثا: النقع باستخدام محلول $ZnCl_2$

الكاربون المحضر في ثانيا ينقع في محلول ١٠% $ZnCl_2$ لمدة ٤٨ ساعة في درجة حرارة المختبر.

رابعا: التنشيط الاضافي

رشح الكاربون المعامل في ثالثا وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم نشط حراريا عند ٥٥٠ °م لمدة ساعتين وحددت مواصفات الكاربون الناتج كما موضح في سادسا.

خامسا: المعاملة مع الاسفلت

عوملت قشور جوز الهند المحضرة في ثانيا مع نسب مختلفة من الاسفلت [(١:٠,٢٥)، (١:٠,٥)، (١:٠,٧٥)، (١:١)] (اسفلت : قشور جوز الهند) عند ٣٥٠ °م لمدة ثلاث ساعات ثم حددت مواصفات الكاربون الناتج وكما موضح في سادسا.

سادسا: تحديد مواصفات الكاربون المنشط

أ. تعيين امتزاز اليود من محلوله المائي

تعد هذه الطريقة من الطرائق السريعة المستخدمة لغرض تزويدنا بالمعلومات عن المساحة السطحية الداخلية ويعبر عنها بعدد الملغرامات من اليود الممتز من المحلول بوساطة ١ غم من الكاربون المنشط وتتضمن ما ياتي:

١. وزن ١ غم من الكاربون المنشط الجاف.
٢. يضاف ١٠ مل من ٥% حامض الهيدروكلوريك ويسخن الخليط الى ان يغلي لمدة نصف ساعة ثم يترك ليبرد الى درجة حرارة الغرفة.
٣. يضاف ١٠٠ مل من محلول اليود القياسي ٠,١ عياري ويرج المزيج لمدة نصف ساعة يلي ذلك عملية ترشيح حيث يهمل ٢٠ مل من الراشح من بداية عملية الترشيح ثم سحح ٥٠ مل من الراشح ويسحح مع محلول ثايوسلفات الصوديوم ٠,١ عياري وباستخدام النشأ كدليل.
٤. يحسب وزن اليود الممتز من قبل الكاربون المنشط كما ياتي[٨]:

$$X = A - [B \times 2.2 \times \text{ml of thiosulfate used}]$$
$$A = N_1 \times 12693$$
$$B = N_2 \times 126.93$$

اذ ان:

X = وزن اليود بالملغم الممتز بوساطة الكاربون المنشط

N_1 = عيارية محلول اليود (٠,١) عياري

N_2 = عيارية ثايوسلفات الصوديوم (٠,١) عياري

اما الرقم اليودي فيتم حسابه من المعادلة الاتية:

$$In = \frac{X}{M} D$$

اذ ان:

M = وزن نموذج الكاربون المنشط المستخدم

D = عامل التصحيح

ب. تعيين امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلوله المائي

تعتمد هذه الطريقة على اخذ ٠,١ غم من الكاربون المنشط ووضعه في دورق مخروطي ويضاف اليه 20 ppm من صبغة المثيلين الزرقاء، ثم يرج لمدة ٢٤ ساعة في درجة حرارة المختبر وفي حالة اختفاء اللون تضاف كمية اخرى معلومة من المحلول الى ان يتم الوصول الى حالة زيادة من الصبغة غير الممتزة، يفصل المحلول بعملية الطرد عن المركز ثم يؤخذ المحلول الرائق وتقاس الامتصاصية له عند ٦٦٥ نانوميتر. ثم يتم حساب تركيز الصبغة المزالة من محلولها المائي بالاستعانة بالمنحنى القياسي الذي تم اعداده لهذا الغرض وذلك باخذ تراكيز مختلفة من محلول الصبغة وقياس الامتصاصية لها عند الطول الموجي ٦٦٥ نانوميتر ورسم خط بياني بين قيم الامتصاصية والتركيز.

ج. قياس الكثافة

توضع كمية معينة من الكاربون المنشط في قنينة حجمية سعتها ٥ مل وتدك المادة بلطف لغرض ازالة 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 بصورة دقيقة[٩].

د. محتوى الرماد

يوضع ١ غم من الكاربون المنشط في جفنة خزفية ثم توضع الجفنة في فرن كهربائي عند ١٠٠٠ °م لمدة ٣ ساعات، ثم يبرد النموذج ويوزن بوساطة ميزان حساس ويحسب وزن الرماد المتخلف من الكاربون المنشط المحضر وتحسب النسبة المئوية للرماد[١٠].

هـ. حساب محتوى الرطوبة

يمكن قياس الرطوبة في الكاربون المنشط باستخدام طريقة التجفيف بالفرن عند ١٥٠ °م لمدة ٥ ساعات. وتستخدم هذه الطريقة عندما يحتوي الكاربون على بخار الماء. ويمثل هذا الاختبار قابلية الكاربون المنشط على امتزاز بخار الماء من الجو[١١].

و. تعيين المقاومة الميكانيكية

يتم تعيين المقاومة الميكانيكية لنماذج الكاربون المنشط باخذ (١٠) غم من دقائق الكاربون ذات الحجم mesh (20-30) ووضعها في اسطوانة حديدية تحتوي على (٢٥) كرة حديدية معدل وزن الكرة الواحدة (٥,٣) غم وحجمها (٠,٧٢) سم^3، وتكون هذه الاسطوانة مزودة بسداد محكم. توضع الاسطوانة في ماكنة دوارة لمدة دقيقة واحدة عند (١٠٠) دورة ثم توقف الماكنة ويتم نخل هذه النماذج بمناخل ذات حجم mesh (40) اذ ان الكاربون المتبقي بعد عملية النخل يمثل الصلابة، يؤخذ الكاربون المتبقي ويوزن ثم تعين النسبة المئوية للمقاومة الميكانيكية باستخدام العلاقة الاتية[١٢]:

$$\text{النسبة المئوية للمقاومة الميكانيكية} = \frac{\text{وزن المتبقي في المنخل}}{\text{وزن النموذج الاصلي قبل الدوران}} \times ١٠٠$$

النتائج والمناقشة

يعد الكاربون المنشط احد صور الكاربون غير البلوري، وهو مادة كاربونية مسامية تلعب دورا مهما في مختلف التطبيقات الصناعية كاستخدامها مادة ساندة للحفازات وازالة الالوان وتنقية المياه والسيطرة على التلوث الهوائي فضلا عن العديد من الاستخدامات الاخرى[١].

ان اختيار المواد الاولية اللازمة لانتاج الكاربون المنشط يعتمد بدرجة كبيرة على محتواها الكاربوني العالي والمعدني الواطئ لذلك تم اختيار قشور جوز الهند ذات المحتوى اللكنيني والكاربوني العالي في تحضير الكاربون المنشط في هذه الدراسة.

تضمنت الدراسة تحضير الكاربون المنشط من قشور جوز الهند عن طريق كربنتها حراريا عند ٣٥٠ °م ثم النقع مع محلول $ZnCl_2$ (١٠%) لمدة ٤٨ ساعة ويعد ترشيح النموذج تم معاملته حراريا عند ٥٥٠ °م وحددت مواصفاته من حيث الرقم اليودي والمثيلين الزرقاء ومحتوى الرطوبة والرماد والكثافة والمقاومة الميكانيكية.

بعد ذلك تم معاملة قشور جوز الهند المكربنة عند ٣٥٠ °م مع نسب مختلفة من مادة اسفلتية (اسفلت بيجي) ذو المواصفات الموضحة في الجدول (١) عند ٣٥٠ °م يلي ذلك عملية النقع باستخدام محلول $ZnCl_2$ (١٠%) لمدة ٤٨ ساعة ثم المعاملة الحرارية عند ٥٥٠ °م لمدة ثلاث ساعات ثم تحديد مواصفات الكاربون الناتج، والنتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (٢) والاشكال (١-٣).

حيث يتضح من الجدول ان افضل قيمة من حيث الرقم اليودي تم الحصول عليها عند نقع قشور جوز الهند المكربنة عند ٣٥٠ °م بمحلول $ZnCl_2$ (١٠%) لمدة ٤٨ ساعة والبالغة ٥٦٥ ملغم/غرام. وامتصاصية صبغة المثيلين الزرقاء 45 ملغم/غم، الا ان ما يعاب على هذا النموذج مقاومته الميكانيكية الضعيفة والبالغة ٢٠%. حيث يعمل $ZnCl_2$ كعامل تنشيط للمسامات المتكونة اثناء كربنة قشور جوز الهند عند ٣٥٠ °م كما ان المعاملة الحرارية بعد عملية النقع مع محلول $ZnCl_2$ ادت الى احداث عملية تثبيط اضافية مما ادى زيادة فعالية المسامات المتكونة. اما سبب انخفاض قيمة المقاومة الميكانيكية فيعزى الى ان المادة الاولية مادة نباتية وبذلك تكون قيمة المقاومة الميكانيكية للناتج واطئة حيث يكون الناتج بشكل مسحوق (Powder) وتم تجاوز هذه الحالة في النماذج اللاحقة.

ان عملية اضافة اسفلت بيجي الى قشور جوز الهند المكربنة عند ٣٥٠ °م تؤدي الى تحسن الخواص الميكانيكية لنماذج الكاربون المنشط المحضرة وبصورة تتناسب طرديا مع كمية الاسفلت المضافة الا انه يرافقها انحدار في الخواص الامتزازية للكاربون المنشط، لذلك تكون افضل نسبة للاسفلت المضاف هي النسبة (١:٠,٢٥) حيث تم الحصول قيمة رقم يودي جيدة (٥٠٤ ملغم/غم) وصبغة مثيلين زرقاء (٦٨ ملغم/غم) مع مقاومة ميكانيكية جيدة عند مقارنتها مع كل من النموذج المعامل حراريا فقط (أي المكربن عند ٣٥٠ °م) والنموذج المنقوع في محلول $ZnCl_2$ 10%.

ان انخفاض قيمة الرقم اليودي بزيادة نسبة الاسفلت المضاف من (١:٠,٢٥) امر طبيعي نتيجة لزيادة المقاومة الميكانيكية لهذه النماذج حيث ان الاسفلت يعمل على زيادة تراص المادة الكاربونية وبالتالي انخفاض قيمة الرقم اليودي والمثيلين الزرقاء وزيادة الكثافة.

الجدول (١): الصفات الريولوجية لاسفلت بيجي

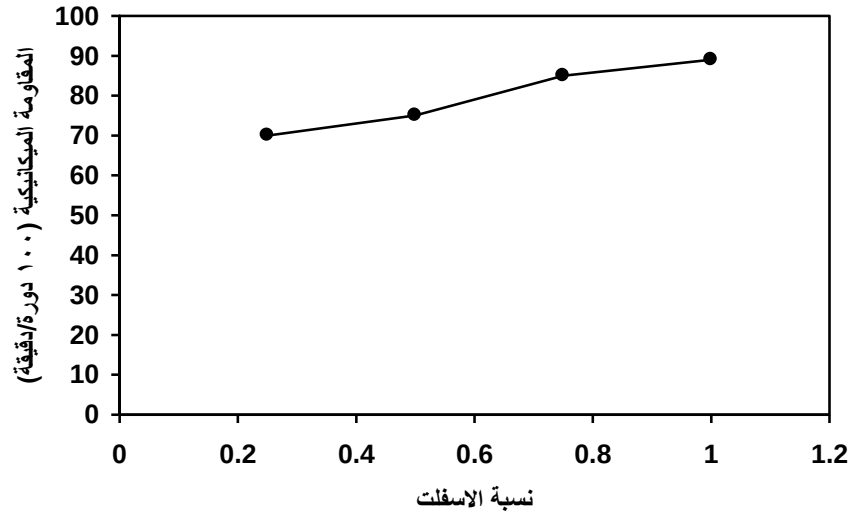
الصفات	القيمة من المصفى	القيمة المختبرية
الوزن النوعي (غم.سم$^{-٣}$)	١,٠٣	–
درجة الليونة (°م)	٤٧,٥	٤٨
النفاذية، ملم (١٠٠غم.٥ثا.٢٥°م)	٦٦	٦٥,٥
الاستطالة (سم.٢٥ °م)	١٠٠+	١٠٠+
الذوبانية (%)	٩٩	–
درجة الوميض (°م)	٢٣٠	–
نسبة الاسفلتين (%)	٢٣	٢٣

الجدول (٢): خواص الكاربون المنشط المحضر

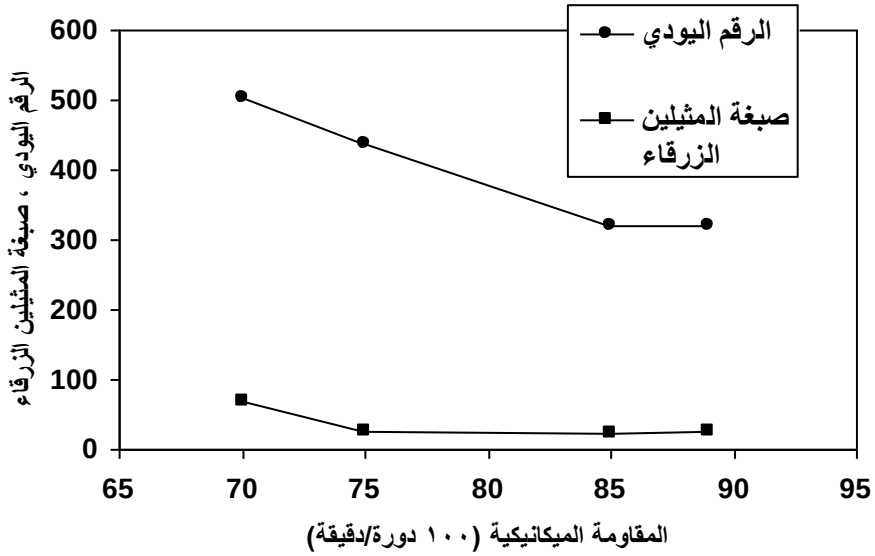
رقم النموذج	اسفلت : قشور جوز الهند	الرقم اليودي (ملغم/غم)	المثيلين الزرقاء (ملغم/غم)	محتوى الرماد (%)	الكثافة (غم/سم^{٣})	محتوى الرطوبة (%)	% المقاومة الميكانيكية (١٠٠ دورة/دقيقة)
١*	–	٥٦٥	٤٥	٥,٦	٠,٤٩٤٠	١,٠٣	٢٠
٢	١:٠,٢٥	٥٠٤	٦٨	٣,١	٠,٤٩٨٢	٠,٥٢	٧٠
٣	١:٠,٥	٤٣٧	٢٥,٥	٢,٧	٠,٥٤٨٦	١,١٣	٧٥
٤	١:٠,٧٥	٣١٩	٢٣,١	٢	٠,٥٨٠٢	١,٢١	٨٥
٥	١:١	٣١٩	٢٦,٢	١,٣٢	٠,٥٨٣٨	٥,٢٢	٨٩
٦**	–	٣٧٥	٨,٥	٠,٦٣	٠,٥١٠٨	١,٨٦	٣٦
٧	BDH	٤٤٥	٦٣,٨	١,٥	٠,٣٥٦٠	٠,٥٣	٧٦,٧

* نموذج كاربون منشط محضر بالنقع بـ $ZnCl_2$ مع المعاملة الحرارية

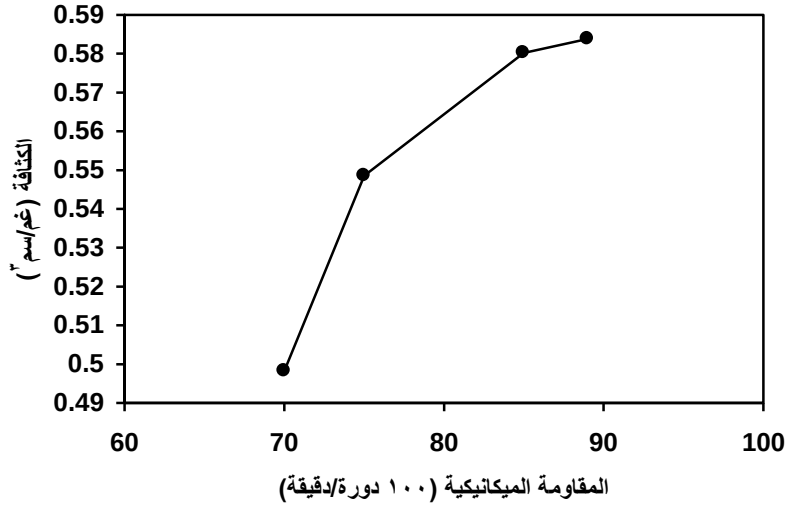
** نموذج كاربون منشط محضر من قشور جوز الهند بالمعاملة الحرارية



الشكل (١): العلاقة بين نسبة الاسفلت والمقاومة الميكانيكية لنماذج الكاربون المنشط المحضرة باسلوب النقع



الشكل (٢): العلاقة بين المقاومة الميكانيكية وكل من الرقم اليودي وصبغة المثيلين الزرقاء لنماذج الكاربون المنشط المحضر باسلوب النقع



الشكل (٣): العلاقة بين المقاومة الميكانيكية والكثافة لنماذج الكاربون المنشط المحضر باسلوب النقع

المصادر:

١. N. Green Wood A. and Earnshaw, "Chemistry of Elements". 1st ed., McGraw-Hill, New York, USA, p. 296, (1996).
٢. A.A. Khalid, National Journal of Chemistry, 17 (2005) 138-142.
٣. M.N. Alaya, B.S. Givgis and W.E. Mourad, J. Porous Materials, 4 (2000) 509-517.
٤. K. Tanaka and K. Minato, J. Microporens and Mesoporus Materials, 27(1) (1999) 11-18.
٥. C.C. Moreno and C. Fac, Carbon, 39 (2001) 9.
٦. O.S. Amuda and A.O. Ibrahim, African Journal of Biotechnology, 5 (16) (2006) 1483-1487.
٧. A.A. Khalid, A. Khalid and A.H. Hamdoon, National Journal of Chemistry, (2004) 26-33.
٨. AWWA Standards for Granular Activated Carbon, B604-74, Sec. 7, Approved by The American Water Work Association Boord of Directors on Jan. 28 (1974).
٩. "Test Method for Activated Carbon", Rosterbau Int., Engineering GMBM, W. Germany, Devtschos Arzneibuch, 6th ed.
١٠. ASTM, D2854-70, "Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon".
١١. ASTM, D2866-70, "Total Ash Content of Activated Carbon", (1916).
١٢. ISO, 5.62, "Determination of volatile matter content of hard coal and coke", (1921).
١٣. AWWA Standard for Granular Activated Carbon, (1974), B604-70, 1st ed., Sec. 4.6, 28, 677, Abrasion Resistance.

Study the effect of the structural modifications on the properties of the activated carbon prepared from coconut-shell by chemical treatment

A.A. Hamdon & A.N. Abdul-Aziz & M.H. Ali
Department of Chemistry, College of Education, University of Mosul

Keywords: Activated carbon, chemical activation

Abstract

The research aimed to prepare activated carbon from coconut shell. Preparation activated carbon involved:

١. Carbonization of coconut shell at 350 °C for 3 hrs.
٢. Impregnated carbonized coconut shell in $ZnCl_2$ solution (10%) for 48 hrs.
٣. Modified carbonized coconut shell by different ratio of asphalt at 350 °C for 3 hrs.
٤. The product samples was evaluated by measuring Iodine number, Methylene blue, density, ash content, humidity content and mechanical resistance and compared with commercial one from BDH.