

## تأثير تركيب المواد البوليمرية على فعالية الكربون المنشط

اوس نزار عبدالعزيز الحلاجي

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

(تاريخ الاستلام: ٢٢ / ٨ / ٢٠٠٩ ---- تاريخ القبول: ١٧ / ٥ / ٢٠١٠)

## الملخص

نظراً لاكتساب الكربون المنشط أهمية كبيرة في مجالات صناعية عدة فقد ركز الباحثون على انتاج انواع مختلفة من الكربون المنشط من مصادر مختلفة ويطرائق متنوعة، وفي دراستنا هذه تم تحضير الكربون المنشط من مخلفات بوليمرية ملوثة بيئياً بهدف ايجاد منفذ سليم لاستغلالها بشكل نافع وتخليص البيئة من مضرها الصحية والبيئية. تم كربنة المواد البوليمرية عند ٣٥٠ °م لمدة ثلاث ساعات وحددت مواصفات المادة الكربونية الناتجة عن طريق قياس بعض الخواص الفيزيائية. المادة الكربونية السابقة شخّصت كيميائياً باستخدام اسلوب النقع بمحلول ٥% وزناً من كلوريد الخارصين وبأزمان مختلفة عند درجة حرارة المختبر، بعد ذلك رشحت المادة الكربونية وحددت مواصفاتها الفيزيائية وقورنت مع النموذج التجاري.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، التنشيط الكيميائي .

## المقدمة

وقام Lazlo<sup>(١)</sup> وجماعته بتحضير كاربون مسامي من البوليمرات التالفة بالمعالجة الكيميائية واجريت تطبيقات على الكربون المنشط المحضر عن طريق قياس قابلية امتزاز الفينول من المحلول المائي وكانت قابلية الامتزاز ممتازة.

قام الرحو<sup>(٨)</sup> بالاستفادة من المخلفات البوليمرية في زيادة المحتوى الاسفلتي في الزيوت المستهلكة باستخدام معاملتين حفازية واكسدة هوائية ومن ثم تحضير كاربون منشط باستخدام اسلوب المعالجة الكيميائية ثم قام بقياس فعالية النماذج المحضرة ودراسة قابليتها في استعادة المادة الاولية التي حضرت منها وكانت النتائج ممتازة بهذا الخصوص.

حضرت الباحثة داؤد<sup>(٩)</sup> الكربون المنشط من المطاط التالف اذ اجرت عليه عملية كربنة على مرحلتين الاولى عند ٢٥٠ °م والثانية عند ٥٠٠ °م مع امرار غاز النتروجين وبعد ذلك تنشيط المادة عند ١٠٠٠ °م وبوجود النتروجين ايضاً. و حضر Marzec<sup>(١٠)</sup> وجماعته الكربون المنشط عن طريق كربنة تيرفتالات الاثلين حرارياً بامرار تيار من النتروجين<sup>(١١)</sup>.

تمكن Puziy<sup>(١١)</sup> وجماعته من تحضير الكربون المنشط من بوليمرات الستايرين-ثنائي الفينيل باستعمال حامض الفسفوريك بوصفه عاملاً منشطاً عند درجات حرارية مختلفة ٤٠٠-١٠٠٠ °م، واطهر الكربون المحضر عند درجة حرارة ٨٠٠ °م كميات كبيرة من مجاميع التبادل الايوني الموجب على سطحه واستخدم هذا الكربون لامتزاز المعادن الثقيلة من محاليلها الحامضية. كما قام Ceren و Neral<sup>(١٢)</sup> بتحضير الكربون المنشط باستخدام الاسلوب التالي:

فحم ← سحق ← تنشيط بالنقع بـ ZnCl<sub>2</sub> ← تجفيف عند ١٠٥ °م.



تنقية بـ HCl → تبريد → كربنة عند ٧٠٠، ٦٠٠، ٥٠٠ °م

1. 10% HCl
2. P.W
3. 0.5 N HCl
4. Hot P.W
5. Cold P.W

يعد الكربون المنشط احد اكثر المواد المازة متعددة الاستعمال اذ يستخدم في الازالة الفعالة للشوائب من محاليلها المائية وقد استخدم من قبل المصريين القدامى في تنقية المياه المستخدمة للاغراض الطبية والكربون المنشط له امتزاز فيزيائي قوي وحجم مسامي اكبر من أي مادة تجارية معروفة<sup>(١)</sup>.

يعرف الكربون المنشط بأنه مجموعة او اصناف من المواد التي لها مساحة سطحية داخلية كبيرة وتركيب مسامي متطور ولهذا السبب فإن للكربون المنشط سعة امتزاز عالية للمواد الكيميائية ولذلك يستخدم بشكل خاص في الصناعة لغرض تنقية الغازات والسوائل او كحفازات او مادة سائدة للحفازات، ويمثل الكربون المنشط موقعاً متقدماً في السوق التجارية وهذا بسبب الخصائص الفريدة التي يتمتع بها فضلاً عن الكلفة المنخفضة في انتاجه اذ ماقورن مع غيره من المواد المازة اللاعضوية Inorganic Adsorbents مثل اطيان فلر. للكربون المنشط توزيع واسع في حجم المسامات وانواعها وان شكل هذه المسامات يحصل فيه تغير واضح اذ ما قورن بحجم المسامات الثابتة تقريباً في الزيوليت (zeolite)، وان هذه الصفة تجعل الكربون المنشط مادة مازة متعددة الاستعمال<sup>(٤،٣،٢)</sup>، ويصنف الكربون المنشط الى عدة اصناف وهي الكربون المنشط بشكل مسحوق والكربون المنشط الحبيبي والكربون المنشط الكروي والكربون المنشط بشكل مناخل جزئية والكربون المنشط بشكل الياف<sup>(٥)</sup>. وعند الرجوع الى الادبيات نجد العديد من الدراسات حول تحضير الكربون المنشط ومنها:

حضر Hiavaly و Kavan<sup>(٦)</sup> الكربون المنشط من المواد البوليمرية باستخدام كل من البوتاسيوم والصوديوم والليثيوم بهيئة غروية في التلويين والبنتان الطبيعي او الاوكتان الطبيعي اذ تبين ان فعالية العناصر تكون بالشكل الاتي:

K > Na > Li

واظهرت قياسات الفعالية للكربون المنشط امتلاكه لصفات امتزازية جيدة ومساحة سطحية كبيرة.

اذ ان :

X = وزن اليود بالملغرام الممتز بوساطة الكاربون المنشط.

$N_1$  = عيارية محلول اليود (0.1) عياري

$N_2$  = عيارية ثايوسلفات الصوديوم (0.1) عياري

اما الرقم اليودي فيتم حسابه من المعادلة الاتية:

$$I.N = \frac{X}{M} D$$

اذ ان :

M = وزن نموذج الكاربون المنشط المستخدم.

D = معامل التصحيح (Correction Factor)

٢. تعيين امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي

تم في هذه الطريقة وزن ٠,١ غم من الكاربون المنشط ووضع في دورق مخروطي اضيف اليه كمية معلومة من 20 ppm من صبغة المثيلين الزرقاء، ثم توضع في جهاز الرج الكهربائي لمدة ٢٤ ساعة في درجة حرارة المختبر وفي حالة اختفاء اللون تضاف كمية اخرى معلومة من المحلول الى ان يتم الوصول الى حالة اختفاء اللون من الصبغة غير الممتزة، يفصل المحلول بعملية طرد مركزي ثم يؤخذ المحلول الراثق ويوضع في خلية امتصاص وتقاس الامتصاصية له عند طول موجي ٦٦٥ نانوميتر (الطول الموجي الذي تمتص عنده صبغة المثيلين الزرقاء)، ثم يتم حساب تركيز الصبغة المزالة من محلولها المائي وذلك بالاستعانة بالمنحنى القياسي الذي يتم اعداده لهذا الغرض وذلك بأخذ التراكيز المختلفة من محلول الصبغة (5, 10, 15, 20, 25 ppm) وقياس الامتصاصية لها عند طول موجي ٦٦٥ نانوميتر ورسم خط بياني بين قيم الامتصاصية والتركيز<sup>(١٥)</sup>.

٣. قياس الكثافة

تم قياس الكثافة للنماذج المحضرة بأسلوب قياس الكثافة للمواد الصلبة، اذ ان الكثافة<sup>(١٦)</sup>

$$\text{الكثافة (غم/سم}^3\text{)} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

٤. محتوى الرماد

وضع ١ غم من الكاربون المنشط في جفنة خزفية عند ١٠٠٠ °م لمدة ٣ ساعات، ثم برد النموذج ووزن بوساطة ميزان حساس ومن فرق الاوزان تم حساب النسبة المئوية للرماد في النماذج المحضرة<sup>(١٧)</sup>.

٥. حساب محتوى الرطوبة

تم قياس الرطوبة عن طريق وزن ١ غم من نماذج الكاربون المنشط المحضرة وترك في الجو لمدة ٢٤ ساعة وبعد ذلك جفنت النماذج عند (١١٠-١٢٠) °م ومن فرق الاوزان تم حساب النسبة المئوية للرطوبة في نماذج الكاربون المنشط المحضرة<sup>(١٨)</sup>.

النتائج والمناقشة



تجفيف ١٠٥ °م ← سحق 0.125-0.25 nm

درس Alhamed<sup>(١٣)</sup> تحضير الكاربون المنشط من نوى التمر باستخدام كلوريد الخارصين بوصفه عامل تنشيط ونسبة (٢:١) (مادة اولية:  $ZnCl_2$ ) عند درجة حرارة ٦٠٠ °م ويزمن ١ ساعة ثم درس مواصفات الكاربون المحضر اذ دلت النتائج على جودة النماذج المحضرة.

الجزء العملي

أولاً: تهيئة المواد الاولية

تم سحق مخلفات المواد البوليمرية (الميلامين والنوفولاك والمطاط) الى قطع صغيرة لغرض اعدادها لعملية الكربنة.

ثانياً: كربنة المواد البوليمرية

كربنت مخلفات المواد البوليمرية المهيئة في اولاً عند درجة حرارة ٣٥٠ °م لمدة ثلاث ساعات. تم تحديد مواصفات الكاربون المنشط الناتج من هذه الخطوة من حيث الرقم اليودي وصبغة المثيلين الزرقاء ومحتوى الرطوبة والرماد والكثافة.

ثالثاً: تنشيط المادة الكاربونية

تم نقع نماذج الكاربون المحضرة في ثانياً بمحلول 5%  $ZnCl_2$  ولفترات زمنية تراوحت بين (١٢-٤٨) ساعة في درجة حرارة المختبر.

رابعاً: تنقية الكاربون المنشط

تم غسل النماذج المكربنة المحضرة في ثالثاً عدة مرات بالماء المقطر لغرض ازالة كلوريد الخارصين وبعدها تم معاملة النماذج مع محلول ١٠% من محلول حامض الهيدروكلوريك وباستخدام عملية التصعيد الحراري لمدة ساعة واحدة، وذلك لازالة أي اثر للأيونات. رشحت النماذج ثم غسلت بالماء المقطر عدة مرات لحين التعادل ثم جفنت عند (١١٠-١٢٠) °م ولمدة ٢٤ ساعة، واجريت عليها القياسات الموضحة في خامساً.

خامساً: تحديد مواصفات الكاربون المنشط

١. تعيين امتزاز اليود من محلوله المائي

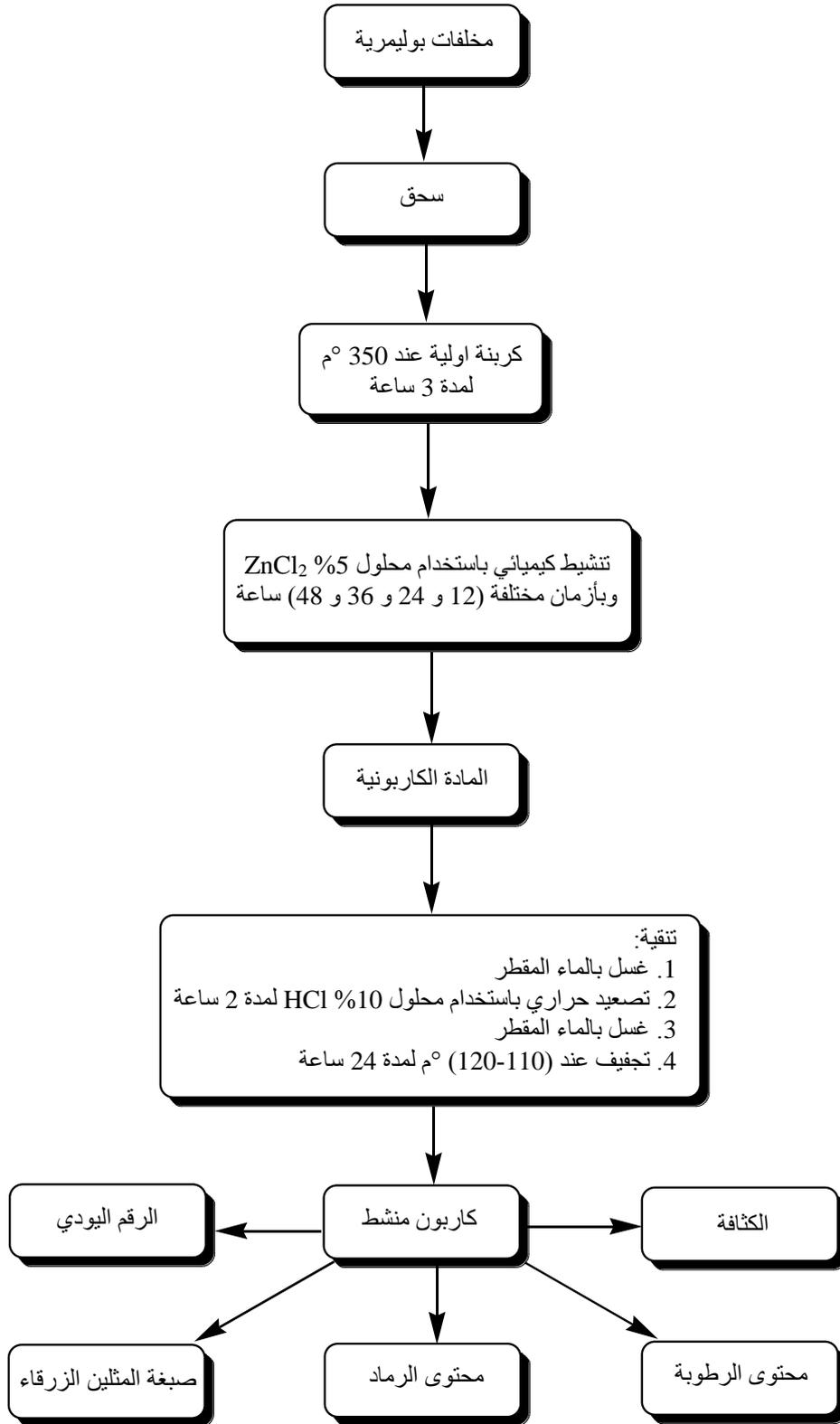
تعد هذه الطريقة من الطرائق السريعة المستخدمة لغرض تزويدنا بالمعلومات عن المساحة السطحية الداخلية ويعبر عنها بعدد الملغرامات من اليود الممتز من المحلول بوساطة ١ غم من الكاربون المنشط وتتضمن الطريقة وزن غرام واحد من نماذج الكاربون المنشط المحضرة واضيف اليها ١٠ مل من محلول ٥% حامض الهيدروكلوريك. سخن المزيج لمدة نصف ساعة ثم يبرد الى درجة حرارة الغرفة واضيف اليه ١٠٠ مل من ٠,١ عياري محلول اليود ورج المزيج لمدة نصف ساعة ثم رشح وسحق ٥٠ مل منه مع محلول ٠,١ عياري ثايوسلفات الصوديوم ثم حساب الرقم اليودي وكما يأتي<sup>(١٤)</sup>:

$$X=A - [2.2 B \times \text{ml of Thiosulfate Solution Used}]$$

$$A=N_1 \times 12693$$

$$B=N_2 \times 126.93$$

لغرض عرض النتائج التي تم الحصول عليها بأسلوب واضح تم وضع اجرائها في هذا البحث. المخطط التالي الذي يوضح مجمل العمليات الرئيسية والفرعية التي تم



ان انتاج الكاربون المنشط بالطرق التقليدية كعمليات الكرينة بوساطة الكبريت او حامض الكبريتيك او غيرها او اساليب التنشيط الحرارية عند درجات حرارية عالية من الطرق المكافئة اقتصادياً هذا فضلاً عن لفظها لكميات كبيرة من اكاسيد الكبريت ذات التلوث البيئي المعروف

النوفولاك ونجد من الجدول اعلاه ان قيمة محتوى الرماد زادت عند النموذج (٧ و ٨) بازياد زمن النقع بمحلول كلوريد الخارصين ثم بدأت بالانخفاض عند (٩ و ١٠) ونعتقد ان قيم محتوى الرماد بالامكان اختزلها في جميع النماذج المحضرة بازياد زمن التصعيد الحراري بمحلول (١٠%) حامض الهيدروكلوريك الا اننا تجنبنا زيادة الزمن للحفاظ على الجانب الاقتصادي في عملية التصعيد. وبصورة عامة ان قيم محتوى الرماد في جميع النماذج المحضرة كانت مقبولة من الناحية الصناعية اذ ان بعض هذه القيم كانت مقاربة لما هو موجود في حالة النموذج التجاري المنتج من شركة B.D.H، ونجد ان قيم الكثافة كانت متناسقة مع قيم الرقم اليودي مع اعدا النموذج رقم (٨) والذي كانت نسبة الخطأ فيه ضمن الخطأ التجريبي اذ ان قياس قيمة الكثافة من اكثر القيم التي يحدث فيها خطأ تجريبي، في حين ان قيم محتوى الرطوبة قد تأرجحت بين الارتفاع والانخفاض والتي تعد من القيم النسبية.

الجدول (٢): خواص الكاربون المنشط المحضر من راتنج الميلاين

رقم النموذج	الزمن (ساعة)	الرقم اليودي (ملغم/غم)	محتوى الرماد (%)	الكثافة (غم/سم <sup>٣</sup> )	محتوى الرطوبة (%)	المثلين الزرقاء (ملغم/غم)
6*	—	٣٠٤	٣,٧	٠,٦٧٤٤	٣,٥٠	٣,٨
٧	١٢	٥٢٣,٧	٤,٨	٠,٥٩٣٧	٣,٥٦	٥٨,٦
٨	٢٤	٤٨٧,٤	٧,٥	٠,٦٣٨٧	٥,٤٤	٥٣,٥
٩	٣٦	٦٩١	٦,٢	٠,٤٤٥٠	٣,٣١	٩٧,٩
١٠	٤٨	٧٤٤	٣,٦	٠,٣٨٤٤	٥,٤٥	٢٢,٩
نموذج B.D.H	—	٩٠٨	٣,٢	٠,٣٤٥٠	٠,٨٠	٩٠

\* نموذج كاربون منشط محضر من راتنج الميلاين بالمعاملة الحرارية اما عند تحضير الكاربون المنشط من المطاط فقد لاقينا بعض الصعوبة في عملية التحضير اذ ان عملية النقع مع محلول كلوريد الخارصين لم يحدث فيها تجانس بين المحلول والمطاط ولذلك ارتأينا استخدام عملية التصعيد الحراري مع محلول كلوريد الخارصين والتركيز المستخدم نفسه في عملية النقع ويزمن تصعيد تراوح بين (١-٦) ساعة اذ ان افضل نتيجة تم الحصول عليها باستخدام زمن تصعيد (٦) ساعات اذ اعطى قيمة رقم يودي (٣٠٥) ملغم/غم، وهي لم تزد كثيراً عن النموذج الام وقل بكثير من النموذج التجاري وبقيت قيم الكاربون المنشط المحضر من المطاط كانت قليلة وكما مبين في الجدول رقم (٣)، وهذا ربما يعود الى الجسور الكبريتية الناتجة من عملية الفلكنة للمطاط اثناء عملية تصنيعه والتي يصعب تكسيها بطريقة التحضير هذه.

الجدول (٣): خواص الكاربون المنشط المحضر من المطاط

رقم النموذج	الزمن (ساعة)	الرقم اليودي (ملغم/غم)	محتوى الرماد (%)	الكثافة (غم/سم <sup>٣</sup> )	محتوى الرطوبة (%)	المثلين الزرقاء (ملغم/غم)
11*	—	٢٣٦	١,٧	٠,٥٥٣٣	٠,٥٢	٣,٧

ولهذا تم في دراستنا هذه تحضير الكاربون المنشط عن طريق استخدام مواد ملوثة بيئياً وصعبة التحلل بايولوجياً وتتراكم بكميات كبيرة في البيئة الا وهي المواد البوليمرية وباستخدام اسلوب تحضير بسيط وغير ملوث للبيئة عن طريق استخدام عملية النقع ب كلوريد الخارصين. تم تحديد النسبة المثلى لكلوريد الخارصين المستخدم بعد اخذ عدة نسب منه ووجدنا ان افضل نسبة مستخدمة هي (٥%) وزناً منه. نلاحظ من الجدول (١) والمتضمن معاملة راتنج النوفولاك مع محلول (٥%) ZnCl<sub>2</sub> وبأزمان مختلفة ان قيمة الرقم اليودي تزداد بازياد زمن النقع وازدادت هذه القيمة بما يقارب الضعف عند مقارنتها مع النموذج المعامل حرارياً عند (٣٥٠) °م باعتبار النموذج الاصل او الام وهذا يدل على ان ZnCl<sub>2</sub> يعد عامل تنشيط جيد عند درجة حرارة المختبر في حين نجد ان قيم المثلين الزرقاء كانت قليلة مما يدل على ان النوفولاك باسلوب التحضير هذا يعطي مسامات داخلية اكبر من المسامات الخارجية. نجد كذلك من الجدول ان قيم محتوى الرماد تزداد بازياد زمن النقع وهذا يعود الى ان زيادة زمن النقع ربما تؤدي الى بقاء جزء من كلوريد الخارصين ضمن الكاربون المنشط المحضر وبصورة يصعب ازلتها عند المعاملة مع محلول (١٠%) HCl ويعملية تصعيد حراري لمدة ساعة واحدة ما عدا النموذج رقم (٥) الذي يحدث فيه بعض الشذوذ وربما يعزى ذلك الى حدوث خطأ تجريبي، كذلك نلاحظ ان قيم الرطوبة ازدادت بازياد زمن النقع ما عدا النموذج رقم (٥) الذي شذ عن القاعدة. اما قيم محتوى الكثافة فقد كانت قيم عالية نسبياً ومع ذلك فان هذه القيم كانت متناسقة مع قيم الرقم اليودي اذ ان العلاقة بين قيم الرقم اليودي والكثافة علاقة عكسية وان حصل شذوذ قليل وهو ضمن الخطأ التجريبي.

الجدول (١): خواص الكاربون المنشط المحضر من راتنج النوفولاك

رقم النموذج	الزمن (ساعة)	الرقم اليودي (ملغم/غم)	محتوى الرماد (%)	الكثافة (غم/سم <sup>٣</sup> )	محتوى الرطوبة (%)	المثلين الزرقاء (ملغم/غم)
١	—	٢٩٢	٢,٦٠٠	٠,٦١٨١	٣,١٤	٥,٧
٢	١٢	٣٥٦	٣,٨٠٠	٠,٥٨٩٦	٥,٠٦	٢٦,٥
٣	٢٤	٥٢٣,٨	٤,١٠٠	٠,٤٥٥٧	٧,٤٢	٢٦,٤
٤	٣٦	٥٠٦	٨,٢٠٠	٠,٤٦٥٣	٦,٣٩	٢٥,٦
٥	٤٨	٥١٥	٥,٨٠٠	٠,٤٦٦٩	٤,٦٥	٢٤
نموذج B.D.H	—	٩٠٨	٣,٢٠٠	٠,٣٤٥	٠,٨٠	٩٠

\* نموذج كاربون منشط محضر من راتنج النوفولاك بالمعاملة الحرارية نلاحظ من الجدول (٢) ان قيم الرقم اليودي والمثلين الزرقاء عند استخدام الميلاين بوصفه مادة اولية لتحضير الكاربون المنشط كانت اعلى من مثيلاتها في حالة راتنج النوفولاك وهذا يعود الى ان الترابط في الريسولات يكون اقوى مما هو عليه الحال في راتنج الميلاين وبالتالي يكون عدد المسامات المتكونة في حالة راتنج النوفولاك اقل مما هو عليه الحال في حالة راتنج الميلاين الاقل صلابة من

\* نموذج كاربون منشط محضر من المطاط بالمعاملة الحرارية

١٤,٧	١,٣٢	٠,٤٦٣٢	٢,٧	٣,٥	تصعيد حراري لمدة ٦ ساعات	١٢
٩٠	٠,٨٠	٠,٣٤٥٠	٣,٢	٩٠,٨	—	نموذج B.D.H

#### المصادر

١. ع. ع. الدينوني. "مقدمة في البتروكيمياويات"، ط١، (١٩٩١)، دار الحكمة، جامعة الموصل.
2. J. W. Patrick, (1995), "Porosity in Carbon Charaterization and Application". London Edward Arnold.
3. H. Jin, *et al*, (1996), "The Shape Selectivity of Activity Carbon on a Palladium Support", Carbon 39: 421-431.
4. I. Mochida, *et al*, (1997), J. Fuel 76" 543-548.
5. S. M. Mohocha, (2003), " Porous Carbons", Vol. 28, Parts 1 and 2, pp. 335-348, India.
6. J. Hiaavaly and L. Kavan, (1999). J. Carbon, Vol (37), pp. 1029-1032.
7. K. Lazzlo, A. Bota, L. G. Nagy and I. Gabasso . Vol (151), No (1-2), pp, 311-320, (1999).
٨. م. ص. الرحو "تحضير الكاربون المنشط من الزيوت المستهلكة بالمعالجة الكيميائية"، (٢٠٠٩). رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
٩. أ. ح. داؤد "تحويل المخلفات المطاطية الى كاربون منشط بمعاملتها مع عنصر كبريت واجراء بعض الدراسات على الكاربون المحضر"، (١٩٩٠). رسالة ماجستير، جامعة الموصل.
10. M. Marzec, B. Tryba, RT. Kalencznk and AW. Morawski, (1999. J. Polymers for Advanced Tehnologies, 10 (10): 588-595.
11. A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martines, G. F. Suorez, J. M. D. Jascon, (2000). J. Carbon, Vol. (40), pp. 1493-1505, (2000).
12. K. Ceren and E. Meral, (2003). Eye University Institute of Nuclear Science 35100, Boonova Izmir, Turkey.
13. Y. A. Al-hamed, (2006). Jkan: Sci., Vol. 17, No. 2, pp. (75-100).
14. A. W. Standards For Granular Activated Carbon, B 604-74, Sec. 7, Approved by The American Water work Association Board of Directors on Jan. 28. (1974).
15. "Test method For Activated Carbon" Rosterbau Int, Engineering GMBM, W. Germany, Devtschos Arznebuch, 6<sup>th</sup> ed.
16. ASTM, D2854-70. "Standard Test Method For Apparent Density of Activated Carbon"
17. ASTM, D2866-70. "Total Ash Content of Activated Carbon". (1916).
18. Iso, 5.62, "Determinaton of volatile matter content of hard coal and coke", (1921).

### Effect Of The Polymeric Structure On Activity Activated Carbon

A. N. Al-Halauajy

College of Education, Mosul University, Iraq

(Received: 22 / 8 / 2009 ---- Accepted: 17 / 5 / 2010)

#### Abstract

In this word, The activated carbon was prepared using waste polymers (rubbers, melamine and novolac) as raw materials. First carbonized was conduced at 350 °C for 3 hrs. The carbonized materials was activated by impregnation in 5% solution of zinc chloride for different periods of time at room temperature. The purified samples obtained from various experiments were evaluated by measuring the ability of active carbon to the adsorption of methylene blue and iodine. Moreover, density, humidity and ash content were measured and compared with the commercial sample.