

## دراسة كربنة نواتج التحلل القاعدي لأخشاب التوت وتأثيرها على مواصفات الكربون المحضر

موسى عبد رجب

قسم الكيمياء / كلية التربية الأساسية

جامعة الموصل

القبول

٢٠١١ / ٠١ / ٠٥

الاستلام

٢٠١٠ / ٠٦ / ٢٢

### Abstract

The study involved hydrolysis of the wood in basic medium using a measured amount of 50% NaOH. The mixture was refluxed for four hours, cooled to room temperature. The hydrolysed product was allowed to settle for 24 hr. The liquid was discarded and the solid remained was filtered and washed with water till huetralisation. The remained materials were treated with NaOH in a ratio of (1/0.5, 1/1, 1/1.5, 1/2 solid/NaOH).

The mixture was heated at 300-350°C for about four hour. The carbonisation process was continued to about 500°C, till all vapours and gases were diminished.

The product carbon was activated using excess amount 30% HCl. The mixture was filtered and washed with distilled water till the product is nuctral. The carbon was dried at 120°C. the activated carbon prepared was further used in the adsorption of iodine and nethylene blue. Other variables such as density, humidity and ash content were determined.

The result of the prepared carbon and that of untreated wood in addition to standard sample were comparable

### ملخص البحث

- تضمنت الدراسة تفكك أخشاب التوت في الوسط القاعدي وتحضير كاربون منشط منها . حيث تمت العملية بمعاملة المادة الأولية مع ٥٠% هيدروكسيد الصوديوم تحت مكثف عاكس لمدة ٤ ساعات وبعد ذلك تمت عملية الكربنة والتفحيم والتنشيط بين ٣٥٠-٥٠٠C مع إضافة

نسب متغيرة من القاعدة وتم غسل النماذج كافة بالماء المقطر الى ان تم التعادل وتم تجفيف النماذج وتنشيطها باستخدام ٣٠% حامض الهيدروكلوريك لمدة ٣ ساعات وبعد غسل النماذج والتجفيف بدرجة ١٢٠م لمدة ٤ ساعات تم قياس صفاتها الفيزيائية عن طريق امتزاز صبغة المثلين الزرقاء وامتزاز ليود في محلوله المائي . هذا فضلا عن قياس محتوى الرماد والرطوبة والكثافة ومقارنتها بالنماذج لنفس الأخشاب غير معاملة والنموذج التجاري.

### المقدمة:

يعرف الكربون المنشط بأنه عبارة عن مادة مسامية وتختلف مساميتها وتركيبها باختلاف المادة الأولية وطريقة التحضير وان المسامية فيها تعود إلى الخلل البلوري بين الحلقات التي يتكون منها الفحم . وهذا بدوره يؤدي إلى ظهور المسامات بأنواعها المختلفة لعدم الاتزان في محتوى الطاقة وتباعد البلورات عن بعضها والتي تؤدي ظهور تلك الاماكن الفاعلة (١) وللكربون المنشط استخدامات عديدة منها مكافحة التلوث وإزالة الأصباغ وامتزاز الغازات السامة من خلال الأقنعة الواقية وغيرها (٢).

يتم تحضير الكربون المنشط بصورة عامة بالأسلوب التقليدي عن طريق المعاملة بالكبريت أو حامض الكبريتيك أو الأملاح أو حامض الفسفوريك لغرض نزع الهيدروجين من الجزيئة ولكن يفضل فيها ان تكون ذات محتوى كاربوني وتندرج هذه المواد من مخلفات الحصاد وخاصة الرز ونوى التمر والأخشاب الصلدة مثل البلوط والأخشاب المرنة مثل نبات السدر والفحم الحجري والنفط الخام والمخلفات القيرية وغيرها . تتم عملية الكربنة بدرجة حرارة ٢٥٠-٥٠٠ درجة مئوية يلي ذلك عملية التنشيط والتي قد تكون حرارية بين درجة ٧٠٠-١٠٠٠ درجة مئوية اوحرارية بوجود البخار وعند نفس الدرجات هو التنشيط باستخدام المواد الكيماوية (٣) هناك العديد من الدراسات في الادبيات ومنها:

قام Murakawa وجماعته بتحضير الفحم المنشط من مخلفات التقطير الثقيلة وباستخدام الكبريت كمادة مكرنة حيث تتضمن كربنة ابتدائية بدرجة ١٦٥ م ولمدة (٢٠) دقيقة يلي ذلك عملية اتمام الكربة ثم ينشط النموذج حرارياً في جو من ثاني اوكسيد الكربون عند درجة ٩٥٠ م ولحين ثبوت وزن النماذج (٤). وتمكن yokogawa وجماعته من تحضير الفحم المنشط من المخلفات القيرية المذوبة في ٢٠،١،١ - ثلاثي كلورو اثلين وكربنتها بواسطة حامض الكبريتيك المركز أو حامض الكبريتيك الداخن وتضمنت عملية الكربنة تسخين ابتدائي بدرجة ١٠٠م ولمدة ثلاثة ساعات ويسكب الناتج على الماء ويغسل جيداً يرشح ويجفف وتقاس كثافته (d = 0.609) وينشط النموذج باستخدام بخار الماء عند درجة ٨٥٠ م ولمدة ساعة واحدة (٥) وقام Yuki وجماعته إنتاج الفحم المنشط من دقائق الفحم الحجري أو الكاربيدات عن طريق

تسخينها مع احد احماض لويس أو العناصر الانتقالية أو اكاسيد أو هيدروكسيدات الحديدك بدرجة ٦٠٠ م لمدة (٤٠) دقيقة وتنشيط الناتج باستخدام البخار بدرجة ٨٥٠ م وكان نتائج الكربون المنشط ذا مساحة سطحية كبيرة(٦).

وحضر سليم كاربون منشط من مخلفات نفط القيارة عن طريق مفاعلها مع الكبريت الحاوي على شائبة قيرية حراريا وتم التنشيط في جو ثاني اوكسيد الكربون في درجة ٩٠٠-١٠٠٠ درجة مئوية (٧). وتم تحضير كاربون منشط بأستخدام معوجات حديدية والكربون الناتج ذات مسامية عالية ولا يتخلف من احتراقه إلا حوالي ١% من الرماد وهو خالي من الكبريت (٨). وتم تحضير كاربون منشط من مخلفات أشجار الكوكس الذي يحتوي على كمية كبيرة من المركبات الفينولية واللكنين ويستخدم للأغراض الطبية (٩). وقام Beral وجماعته بإنتاج كاربون منشط من تفاعل مواد مختلفة عالية اللكنين ومواد قيرية مع الكبريت العنصري في درجات حرارة عالية وتنشيطه بخاريا عند ١٠٠٠ درجة مئوية (١٠). تم تحضير كاربون منشط من نشارة الخشب عن طريق استخدام كلوريد الزنك في ظروف تشغيل مختلفة مع الأخذ بنظر الاعتبار درجة الحرارة والوقت ومن خلال الدراسة تبين ان امتزاز اليود والمثلين الزرقاء بواسطة الكربون المنشط تصل الى قيمة أعلى نسبا في عملية التنشيط الكيماوية مع نسب متفاوتة من استخدام كلوريد الزنك وكانت درجة حرارة التنشيط ٥٠٠ درجة مئوية ولمدة ٩٠-٦٠ دقيقة (١١). وهناك دراسة اخرى تم تحضير كاربون منشط من مخلفات زراعية وتم تقييم الكربون المنشط المحضر عن طريق تحليل العناصر حيث تمت المعاملة كيميائيا مع حامض الفسفوريك وتم استخدام المجهر الالكتروني لتشخيص الجزيئات ودراسة تأثير درجة الحرارة والوقت على انتاجية الكربون المنشط (١٢). وتم تحضير كاربون منشط ذي مقاومة ميكانيكية عالية من راتنج الفينول فورمالدهايت باستخدام المياه المعدنية الزراعية حيث تم استخدام معادن الاتربة النادرة كحفاز وتم التحقق من أساليب التنشيط المختلفة والخصا ئص المسامية أظهرت النتائج ان جميع النماذج المستخدمة عن طريق امتزاز النيتروجين ان بوجود حفاز السيريوم أسهم بتطوير المسامية بين ٧-٤ nm (١٣). وتم تحضير كاربون منشط من نواة العنب وتم استخدام عملية التنشيط بالميكرويف مع استخدام حامض الفسفوريك وكلوريد الزنك وتم دراسة العوامل المختلفة مثل طاقة المايكرويف والوقت من الاشعاع وأثبتت نتائج التجارب ان الظروف المثلى لحامض الفسفوريك ووقت الاشعاع والتركيز ٥٠% منه يعطي نتائج أفضل وكذلك تركيز كلوريد الزنك ٦٠% وهي ظروف مثلة لتحضير كاربون منشط عالي المسامية(١٤).

الجزء العملي:

### ١ - التحلل القاعدي لأخشاب التوت:

٢٥٠ غرام من أخشاب شجر التوت تم تجفيفها بدرجة حرارة ١٢٠م° ولحين ثبوت الوزن وأضيف إلى الخشب بعد طحنه ٣٥٠ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم وتم تسخين الخليط على اللهب المباشر لمدة ٤ ساعات وترك المحلول جانباً ثم سكب المحلول الرائق منه وتم تجفيف المادة المتبقية بعد غسلها بالماء عند درجة حرارة ١٢٠ درجة مئوية.

### ٢ - تحضير الكربون المنشط

أخذ وزن (٥٠غم) من المادة التي تم تحضيرها في الخطوة السابقة واطيف إليها نسب متفاوتة من هيدروكسيد الصوديوم والتسخين بين ٣٥٠-٣٠٠ درجة مئوية ولحين الحصول على تقحم كامل ورفعت درجة الحرارة إلى (٥٠٠-٣٥٠م°) ولحين انتهاء تحرر الغازات والأبخرة من المادة المكربنة يلي ذلك تبريد المادة الناتجة إلى درجة حرارة الغرفة ويتم غسلها بالماء المقطر ولحين التعادل ينشط بعد ذلك الكربون الناتج بإضافة ١٠ مل من (30% HCl) وتحت الغليان باستخدام مكثف عاكس ويعامل الفحم الناتج بواسطة الماء أليوني ويجف بدرجة (١٢٠-١٣٠م°) ولمدة ٦ ساعات يحفظ النموذج في وعاء مقفل لإجراء القياسات المطلوبة.

### ٣ - القياسات التي أجريت على الكربون المنشط.

#### أ - إمتزاز صبغة المثلين الزرقاء من محلولها المائي:

تم وزن ٠.١ غرام من الكربون المنشط بوضعه في ورق مخروطي وتضاف إليه كمية معينة من 20ppm (جزء بالمليون) صبغة المثلين الزرقاء بعدها تم وضع في جهاز الرج نوع HAMBUR G90 – GERMENY لمدة ٢٤ ساعة في درجة حرارة الغرفة وفي حالة اختفاء اللون تضاف كمية اخرى من الم حلول إلى ان يتم الحصول على حالة زيادة من الصبغة الغير ممتازة . يرشح المحلول بصورة اعتيادية أو يسكب بعد عملية الطرد المركزي بعد ذلك يؤخذ المحلول الرائق ويوضع في خلية امتصاص وتقاس الامتصاصية له بواسطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية SP 90 Ultra – Violet – Visible Spectrometer وتعين امتصاصية للنموذج عند 665 nm (الطول الموجي الذي تمتص فيه الصبغة ) وبالاستعانة بالمنحنى القياسي الذي تم اعداده لهذا الغرض وذلك بأخذ تراكيز مختلفة من محلول الصبغة 5,10,15,20,25 ppm وقياس الامتصاصية لهما عند الطول الموجي 665 nm ورسم خط بياني بين قيمة الامتصاصية والتركيز . يحتسب تركيز الصبغة المزالة من محلولها المائي للنماذج المحضرة(١٥).

#### ب - تعيين امتزاز اليود: Iodine Adsorption

يوضع ١ غرام من الكربون المنشط الجاف في دورق مخروطي ذي سداد زجاجي سعته ٢٥٠ مل . يضاف إليه بوساطة ماصة ١٥ مل من ح امض 5HCL%. يسخن الدورق لمدة ٢٥-٣٠ دقيقة إلى حد الغليان ثم يترك ليبرد. يضاف إليه ٥٠ مل من 0.1 N من محلول اليود إلى الدورق ويوضع الدورق في جهاز الرج لمدة ٢٠ دقيقة بعدها ترشح المحتويات ويؤخذ ٢٥ مل من الراشح ويسحح مع 0.1 N ثايوكبريتات الصوديوم إلى ان يصبح اللون اصفر شاحب . يضاف بعد ذلك ١ مل من محلول النشأ كدليل وتستمر في التسحيح إلى ان يختفي اللون الأزرق ونحسب حجم ثايوكبريتات الصوديوم.(١٦) تطبيق العلاقة الآتية :

$$I.N = 1269.6 - (2.2 \times 12.693 \times V)$$

I.n = كمية اليود الممتز .

V = حجم ثايوكبريتات الصوديوم في المحلول (مل).

### ج- قياس الكثافة للكربون المنشط : Bulk Density.

يوضع نموذج من الكربون المنشط وضع في قنينة كثافة حجمها ٥ سم<sup>٣</sup> دكت المادة بلطف لغرض إزالة المسامات بين الجزيئات . يسجل وزن النموذج والقنينة الحجمية . بعدها يفرغ الكربون من القنينة الحجمية ويسجل وزنها وهي فارغة ثم تحسب فرق الأوزان وهو وزن الكربون المنشط ثم يحسب كثافته كما في العلاقة التالية(١٧).

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

### د- حساب نسبة المكونات المعدنية : Ash Content.

وضع ١ غم من الكربون المنشط في جفنة خزفية وحرق النموذج باستخدام مصباح بنزن لمدة ساعتين ثم نقل النموذج إلى فرن بدرجة ١٠٠٠ م° ولمدة (٥) ساعات يبرد بعدها النموذج ثم يوزن ويحسب وزن الرماد المتخلف من الكربون المنشط والنسبة المئوية (١٨).

### هـ- حساب نسبة الرطوبة :

نضع ١ غرام من الكربون المنشط في بيكر سعة ٥٠ مل ونضع في ساعة زجاجية كمية من الماء ونضعهما في Desiccators لمدة ٢٤ ساعة ومن فرق الأوزان يتم حساب نسبة الرطوبة.

$$\% \text{ Humidity} = \frac{\text{Weight of Carbon Soaked} - \text{Weight highly dried}}{\text{Weight dried Carbon}} \times 100$$

النتائج والمناقشة

نظراً للأهمية الكبيرة التي اكتسبها الكربون المنشط من خلال استخدامه في مكافحة التلوث وإزالة مكونات الأصباغ وغيرها من الاستخدامات ونظراً لوفرة المواد الأولية فقد دأب عدد من الباحثين تحضيره بأساليب مختلفة ، وفي دراستنا هذه تم مقارنة طبيعة الصبغة التركيبية المعقدة والمتهشمة في الوسط القاعدي على طبيعة الكربون المنشط وخصائصه المختلفة ( ويوضح الجدول (1) قيم الصفات الامتزازية لنماذج الكربون المحضرة:

الجدول (1) يمثل قيم امتزاز صبغة المثلين الزرقاء والعدد اليودي لنماذج الكربون المنشط

ت	المادة الاولية (g)	هيدروكسيد الصوديوم (g)	Density	Humidity	ASH	M.B.	In
1	50	25	0.54	0.558	0.011	85	487
2	50	50	0.560	1.34	0.010	96.55	517
3	50	75	0.575	1.72	0.09	96.70	590
4	50	100	0.625	1.79	0.030	110.78	683
5	خشب غير معام 50		0.341	7.00	4.1	32.20	320
6	النموذج القياسي		0.3	0.83	3.2	90	908

يتضح من الجدول أعلاه ان تفكك الاخشاب الصلدة (اخشاب شجرة التوت ) في الوسط القاعدي وكربنة هذه النواتج وتنشيطها واستخدام نسب متفاوتة من القاعدة تزداد الكثافة لزيادة كمية القاعدة المستخدمة، اما نموذج الخشب غير المعامل أي الخشب الخام فقد اظهر كثافة اقل من النموذج القياسي وهذا ما يفسر عدم نقاوة القاعدة الم ستخدمة في عملية الكربنة أو وجود بعض الاكاسيد المعدنية لم تزال واذا نظرنا إلى محتوى الرطوبة نجد انها تزداد بزيادة كمية القاعدة ما قد يفسر لنا بان الخل البلوري ومجاميع السطح الوظيفية التي تكونت قد زادت تدريجيا اما محتوى الرطوبة للاخشاب الخام كانت عالية واذا نظرنا إلى محتوى الرماد ان النماذج المحضرة ن الخشب المتفكك في الوسط القاعدي كانت واطئة ومقبولة وافضل من النماذج القياسية وافضل من الخشب غير المعامل. اما امتزاز صبغة المثلين الزرقاء من محلولها المائي كانت جيدة اذا ما قورنت بالنماذج المحضرة من الخشب الغير م عامل والتجاري في حين كان امتزاز اليود يزداد بزيادة القاعدة مما يدل على ان القاعدة الفاعلية العالية على نخر الصبغة التركيبية للاخشاب المتفاعلة، وخلق مسامات متنوعة من الانواع الصغيرة والكبيرة وتكوين مجاميع وظيفية تساعد على الامتزاز وهذا ما يؤيده محتوى اليود في النموذج وفي حالة النماذج المعاملة واعتمادا على معلومات الادبيات فان هذه النماذج جيدة من الناحية الصناعية والمختبرية.

## المصادر

- 1) Parkash, S, (1974) Chem. And Indust., 445, June 1.
- 2) Shreve, R.N., "Chemical process Industries" fifth edition New York. Jhon Wiely p.122-142.
- 3) Corten, V.A., Weiss, D.E. Revs. (1957) pure and Appl. Chem. Vol. 7, p 69.
- 4) Murakawa, T.; Sugiyama, H.; Ijiri, R., (Idomitsu Koson, Co., Ltd. Japan Kokai 75.123,085 (C1.COIB, 3OID) 27 sept 1975 App 74 30. 122, 18 Mar 1974 3pp. Chem – Abst., 84(6) 7674W.1967.
- 5) Yokogawa, Akirai; Mitooka, Mitsyske, Shima, Kenji Ger., Offen. 2, 346, 230 (C1.COIB). 21 Mar. 1974 Japan Appl. 92.551/72, 14 sep 1972; 33pp. (C.A.).
- 6) Yuki, Makaji, Kawano, Hostiio, Japan Kokao 74 33, 896 (C1. 14E 331, 13(9) (f2) 28 Mar 1974, App 72 76, 344, 28 Jul 1972, 4pp. (C.A).
- 7) Saleem. F.F (1978). Activated Carbon preparation From Heavy Crude Oil Residues M.Sc Thesis University of Mosul.
- 8) سامي طويبة، نظير، عليان، (2002)، "الكيمياء العامة واللاعضوية".
- 9) ع.م. رمضان، وآخرون، (2005)، "المجلة القطرية للكيمياء".
- 10) E. Beral; Ger. 531, 703 (1927); Chem. Abst. 26. 1. 266 (932). Journal of hazardous material (2006).
- 11) Boehlen, Bruno I; Muellr Ruedi, Smiss 589, 007 (COIB 31/08). 30 Jun. 1977 Appl. 7316, 377 04 May 1973 C.A.).
- 12) J. Chem. Eng. Data, 2010, 55(9), pp 3991-3994.
- 13) Institute of Advanced Materials Research, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua, University, Shenzhen 518055, China (2010).
- 14) College of Biological and Environmental Engineering, Jiangsu University of Science and Technoogy, Zhenjian 212018, P. R. China.
- 15) ASTM D 2854. 70 standard test method for apparent density of activated carbon.
- 16) AWWA B600-78 powder activated carbon, Extracts were reprinted from B 6 Co-78 AWWA standard for activated carbon. By Worker Association
- 17) "TEST METHODS FOR ACTIVATED CARBON" RASTERBAU INTL ENGINEERING GMBHW. Germany. Devsches Ar Zneibuch 6<sup>th</sup> Edtd.
- 18) ASTM D2866-70 Total Ash Content of Activated Carbon. Extract were reprinted with permission the Annual Book of ASRM standard copy right. ASTM.