

كربنة المواد القيرية والبولي أثيلين عن طريق الأوكسدة المحفزة بوساطة V_2O_5 لغرض تحضير الكربون المنشط

خالد احمد عويد عمار احمد حمدون عمر موسى رمضان

قسم الكيمياء - كلية التربية

جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول

2004/10/23 2005/2/21

ABSTRACT

The research was aimed to use the residual asphaltic materials taken from northern refinery in the preparation of activated carbon by oxidation with V_2O_5 in the presence of a stream of air for 3hrs at $350^\circ C$ temp. The residual materials from primary oxidation and carbonization step was further carbonised by mixing with twice the weight of KOH. Polyethylene was added to the treated residual asphaltic materials before adding KOH. The amount of polyethylene was varied between (5-25)% of the total mixture. The carbon product was further purified by HCl and distilled water. The physical characteristics of there studied determined using standard procedures.

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير كربون منشط من المواد القيرية المأخوذة من مصافي المنطقة الشمالية عن طريق مفاعلتها مع 1% خماسي اوكسيد الفناديوم بوجود تيار من الاوكسجين لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $350^\circ C$. بعد ذلك يتم ازالة المواد الغير مركبنة بوساطة التقطير الفراغي. يتم مزج المادة المتبقية مع نسب متفاوتة من البولي أثيلين العالي الكثافة تتراوح بين (5-25)% وزناً. يفاعل الخليط مع زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم (2:1) (مادة اولية:KOH). الكربون المنشط الناتج يتم تنقيته بوساطة حامض HCl والماء المقطر ثم تحدد مواصفاته عن طريق الطرق القياسية.

المقدمة

يعرف الكربون المنشط بانه مادة مسامية تعاني اثناء تكونها خلافا في تركيبها البلوري ونقصا في هيدروجينها ويؤدي هذا الخلل إلى ظهور مسامات غير متجانسة وغير مستقرة من ناحية محتواها من الطاقة أو الفاعلية ، وتوجد هذه المسامات في الاغلب على السطوح الخارجية لدقائق الكربون المنشط وفي حالات اخرى تكون داخلية ، ان حجم هذه المسامات يفوق حجم المسامات في انواع الكربون غير المنشط ومن ثم تكون قدرتها على الامتزاز اكبر لذلك ثبت ان الكربون المنشط له قدرة امتزازية عالية تفوق اية مادة اخرى(1).

كانت المواد الاولية المستخدمة في تحضير الكربون المنشط في بداية القرن العشرين تعتمد على المصادر النباتية ذات المحتوى الكربوني العالي مثل قشور جوز الهند ، الا ان ازدياد الطلب على الكربون ومحدودية الكميات المتوفرة من هذه القشور دفع المنتجين إلى محاولة تصنيعه من مصادر عضوية اخرى حيث استخدم الفحم الحجري وقطران الفحم وانواع مختلفة من الخشب والبتيومين والبوليمرات والعظام والمواد الاسفلتية (2) ، اذ يتم كربنة هذه المواد باستخدام مواد مزيلة للهيدروجين مثل الكبريت ، حامض الكبريتيك المركز أو الداخن وفيها تستمر عملية الكربنة إلى حين انتهاء تحرر الغازات كافة بعدها ينشط الناتج اما حراريا في جو خامل مثل النيتروجين أو الهيليوم أو في جو من المواد المنشطة مثل ثنائي اوكسيد الكربون أو باستخدام بخار الماء أو كيميائيا باستخدام كلوريد الالمنيوم أو الخارصين أو الكروم(3).

تضم الادبيات العديد من البحوث والدراسات التطبيقية والاكاديمية التي تستعرض انتاج الكربون المنشط منها:

تمكن الغنام(4) وجماعته من تحضير الكربون المنشط من اخشاب التوت (*Morus nigra*) باستخدام زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم وعند $25 \pm 550^\circ\text{C}$ لمدة ثلاث ساعات. اثبت الكربون المحضر انه ذا مواصفات جيدة. وحضر رمضان(5) وجماعته كربون منشط من المواد القيرية المتخلفة من عمليات تكرير النفط الخام في مصافي المنطقة الشمالية عن طريق الاكسدة باستخدام V_2O_5 وتيار من الهواء عند 350°C ولمدة ثلاث ساعات ، يلي ذلك عملية كربنة باستخدام زيادة من هيدروكسيد الصوديوم عند $25 \pm 550^\circ\text{C}$ لمدة ثلاث ساعات. كذلك حضر الغنام(6) وجماعته الكربون المنشط من مواد قيرية باستخدام البولي اثيلين عالي الكثافة كمادة مضافة إلى المادة القيرية عن طريق الاكسدة التкатية بوساطة تيار من الهواء عند 350°C لمدة ثلاث ساعات ، ثم الكربنة باستخدام زيادة من هيدروكسيد الصوديوم عند $25 \pm 550^\circ\text{C}$ لمدة ثلاث ساعات. كما حضر Anyadejwanich(7) وجماعته

الكربون المنشط من الاطارات التالفة وذلك باجراء عملية كربنة اولية عند 500°م وبوجود النيتروجين ومن ثم اتمام الكربنة عند 850°م. وحضر Yamaguchi (8) كربون منشط من الاسفلتين باستخدام زيادة من هيدروكسيد الصوديوم. وحضر حمدون (9) وجماعته كـاربون منشط من المواد القيرية باستخدام زيادة من هيدروكسيد الصوديوم ثم درسوا تأثير أشعة كاما على فعالية الكربون المنشط ومقارنتها مع كـاربون منشط تجاري.

الجزء العملي

1. اكسدة المادة القيرية باستخدام V_2O_5

يتم اكسدة المادة القيرية عن طريق اخذ وزن معلوم منها وخلطه مع 1% V_2O_5 وتسخينه تدريجيا إلى 350°م وابقاء عملية التسخين عند هذه الدرجة الحرارية لمدة ثلاث ساعات مع امرار تيار من الهواء في الخليط ، يتم تقطير المواد الطيارة سواء كانت مؤكسدة أو غير مؤكسدة تحت الضغط المخلخل لضمان كثافة عالية للكربون في المادة المراد كربنتها.

2. تحضير الكربون المنشط

يؤخذ وزن معين من المادة المؤكسدة والمكربنة في الخطوة (1) ويضاف إليها كميات متفاوتة من البولي أثيلين عالي الكثافة حيث كانت النسب النهائية تتمثل في (5، 10، 15، 20، 25)%، بعدها يتم خلط المادة القيرية المؤكسدة مع الكميات المضافة من البولي أثيلين عالي الكثافة ويضاف إلى الخليط هيدروكسيد البوتاسيوم حيث تكون نسبته إلى الخليط (2:1). يسخن الخليط تدريجيا إلى درجة حرارة 550°م ويبقى عند هذه الدرجة لمدة ثلاث ساعات وبعد الانتهاء من عملية التسخين يبرد الخليط إلى درجة حرارة الغرفة وينقل إلى التنقية في الخطوة اللاحقة.

3. تنقية الكربون المنشط

يتم تنقية الكربون المنشط المحضر بوساطة الماء المقطر لحين تعادل ماء الغسيل ثم تتم عملية ازالة ما تبقى من المادة القاعدية والمعادن ان وجدت بوساطة التصعيد الحراري مع 10% HCl ولمدة ساعتين يلي ذلك عملية غسل الكربون المنتج بالماء المقطر ولحين تعادل ماء الغسيل ثم يجفف في فرن عند 120°م لمدة 24 ساعة.

4. تعيين فعالية نماذج الكربون المنشط

أ- قياس الكثافة

توضع كمية معينة من الكربون المنشط ذو حجم حبيبي (20-30) mash في اسطوانة مدرجة أو قنينة حجمية سعتها 5 مل بحيث يشغل الكربون المنشط كل حجمها مع ملاحظة جعل دقائق الكربون بمستوى واحد عند حد العلامة ثم يتم وزن الكربون الموجود في الاسطوانة باستخدام ميزان حساس وتحسب الكثافة كما يلي(10):

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

ب- قياس محتوى الرماد

يوزن غرام واحد من الكربون ويوضع في جفنة خزفية بعدها توضع الجفنة في فرن كهربائي عند 1000م° لمدة 3 ساعات ، ثم تترك لتبرد ومن فرق الاوزان يتم حساب النسبة المئوية للرماد في كل نموذج(11).

ج- حساب محتوى الرطوبة

يؤخذ 2غم من النموذج المحضر والموزون بدقة في بيكر ويوضع داخل فرن درجة حرارته 140م° لمدة 3 ساعة ثم يبرد بدقة وبسرعة ومن فرق الاوزان يتم حساب محتوى الرطوبة(12).

د- قياس امتزاز اليود من محلوله المائي

يوزن غرام واحد من الكربون المنشط ويوضع في دروق مخروطي سعته 250مل ويضاف إليه 10مل من 5% حامض الهيدروكلوريك ، ثم تسخن محتويات الدوق لمدة نصف ساعة ، ثم يترك ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة بعد ذلك يضاف له 100مل من 0.1 عياري من محلول اليود ، ويرج الخليط لمدة نصف ساعة ، يرشح ويهمل 20مل في بداية عملية الترشيح ، ويتم جمع 50مل لمعايرته مع محلول 0.1 عياري من ثايوكبريتات الصوديوم وباستخدام النشا كدليل وبذلك يتم حساب كمية اليود الممتز ومنه الرقم اليودي(13).

هـ- إزالة لون صبغة المثلين الزرقاء

يعد إزالة لون صبغة المثلين الزرقاء من محلولها المائي مقياسا للمسامية الخارجية ولعدد الثغور الخارجية ويتم حسابها عن طريق وزن 0.1 غم من الكربون المنشط ويضاف إليه 100 مل من محلول المثلين الزرقاء بتركيز 20 ppm ويرج المحلول رجاً منتظماً وفي حالة اختفاء اللون تضاف كمية اخرى من صبغة المثلين الزرقاء إلى ان يتم الوصول إلى حالة زيادة من الصبغة ، بعد ذلك يتم قياس الامتصاصية باستخدام جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية عند طول موجي مقداره $(\lambda_{max}=665nm)$ ، بعد ذلك يتم حساب تركيز الصبغة المزالة من محلولها المائي وذلك بالاستعانة بالمنحني القياسي الذي تم اعداده لهذا الغرض وذلك باخذ تراكيز مختلفة من محلول الصبغة وقياس الامتصاصية لها عند 665nm ورسم خط بياني بين قيم الامتصاصية والتراكيز(14).

و- قياس المقاومة الميكانيكية

يتم تعيين المقاومة الميكانيكية بأخذ 10 غم من دقائق الكربون بحجم 20-30 mesh ووضعها في اسطوانة حديدية تحوي 25 كرة حديدية معدل وزن الواحدة 5.3 غم وحجمها 0.72 سم³ ، وتكون مزودة بسداد محكم توضع الاسطوانة في ماكينة دوارة وتدور 100 دورة خلال الدقيقة الواحدة ، بعدها توقف الماكينة ويتم نخل هذه النماذج في منخل بحجم 40 mesh ، يؤخذ الكربون المتبقي ويوزن ثم تعين النسبة المئوية للمقاومة الميكانيكية باستخدام العلاقة التالية(15):

$$\text{النسبة المئوية للمقاومة الميكانيكية} = \frac{\text{وزن الكربون المتبقي في المنخل}}{\text{وزن النموذج الاصيلي قبل الدوران}} \times 100$$

النتائج والمناقشة

اعتمادا على نتائج الدراسة السابقة والتي تناولت دراسة تأثير حفاز V_2O_5 كعامل حفازي على عملية الاكسدة اتضح انه عند استخدام نسبة 1% منه خلال عملية الاكسدة لها افضل التأثير على الصفات الامتزازية للكربون المنشط وعلى كلا الامتزازيين الداخلي والخارجي. كما اوضحت دراسة اخرى تناولت تأثير استخدام البولي اثيلين العالي الكثافة على خواص الكربون المنشط المحضر امتلاك الاخير مقاومة ميكانيكية عالية عند عدم اضافة أي نسبة من البولي اثيلين وتحت نفس الظروف المستخدمة في عملية الكربنة، ولكن عند استخدام البولي اثيلين كمضاف ادى ذلك إلى خفض قيم المقاومة الميكانيكية عندما تكون نسبة البولي اثيلين المضافة 5% وزنا ولكن بزيادة الكم المضاف من البولي اثيلين يلاحظ ارتفاع قيم المقاومة الميكانيكية للكربون المنشط المحضر ولكنها تبقى دون قيمة المقاومة الميكانيكية للكربون المنشط المحضر بدون اضافة البولي اثيلين. والجدول (1 و 2) تبين تأثير V_2O_5 والبولي اثيلين المضافين على الكربون المنشط المحضر في تلك الدراسات السابقة^(5,6).

وفي هذه الدراسة تم اكسدة المادة القيربية باستخدام افضل نسبة من خماسي اوكسيد الفناديوم والتي هي 1% وزنا وبوجود مضاف البولي اثيلين العالي الكثافة وبنسب تراوحت بين (5-25)% وزنا والجدول (3) يوضح خواص الكربون المنشط المحضر في هذه الدراسة.

يلاحظ من نتائج الجدول (3) ان النموذج رقم (2) يمتلك اعلى قيم لامتزاز اليود وصبغة المثلين الزرقاء وهي (825 و 90) ملغم/غم على التوالي والزيادة الحاصلة في قيم الامتزاز ربما تعزى إلى ان البولي اثيلين العالي الكثافة المضاف عند النسبة 5% قد عانى عملية اكسدة بدرجة اكبر من درجة الاكسدة للبولي اثيلين المضاف عند النسب 10-25% وهذا يفسر انخفاض قيم الامتزاز لنماذج الكربون المنشط المحضر. وكذلك ربما يؤدي ذلك إلى امتلاك النظام الحاصل من عملية الاكسدة إلى مسامات امتزازية خارجية وداخلية، ولكن يلاحظ ان الزيادة في قيم المثلين الزرقاء هي اعلى بكثير من قيم الرقم اليودي (كنسبة مئوية) حيث يلاحظ ان قيمة المثلين الزرقاء ازدادت من 50 ملغم/غم إلى 90 ملغم/غم بينما قيمة الرقم اليودي ازدادت من 600 ملغم/غم إلى 829 ملغم/غم وهذا يقودنا إلى تفسير ان عملية الكربنة للبولي اثيلين هي كربنة جزئية مما ادى إلى اغناء نظام المادة القيربية المتكربنة بمسامات خارجية والتي تم الاستدلال عليها من زيادة قيمة المثلين الزرقاء، أي ان عملية تجانس البولي اثيلين مع المادة القيربية لم يحصل بصورة تامة، وهذا قد يفسر انخفاض قيم المقاومة الميكانيكية للنموذج رقم (2) ولكن يلاحظ ان قيمة المقاومة الميكانيكية تزداد للنماذج

(3-6) ويقابلها نقصان في قيم الرقم اليودي وصبغة المثيلين الزرقاء وهذا قد يعود إلى الكم المضاف من مادة البولي اثيلين العالي الكثافة وهذا يتطابق مع قيم المقاومة الميكانيكية التي تم الحصول عليها باستخدام البولي اثيلين العالي الكثافة لوحده والمبينة في الجدول رقم (1).

جدول (1): خواص الكربون المنشط المحضر باستخدام نسب مختلفة من البولي اثيلين عالي الكثافة (6)

النموذج	البولي اثيلين المضاف* %	الكثافة غم/سم ³	محتوى الرماد %	محتوى الرطوبة %	الرقم اليودي ملغم/غم	المثيلين الزرقاء ملغم/غم	المقاومة الميكانيكية %
**1	0	0.390	1.000	1.100	600	50	78.110
2	5	0.300	1.111	1.108	1150	300	40.735
3	10	0.310	1.501	1.000	1050	325	44.634
4	15	0.345	1.000	1.230	1000	250	46.866
5	20	0.312	1.912	1.450	1000	160	50.812
6	25	0.322	2.101	1.102	950	150	55.866
تجاري (B.D.H)		0.345	3.200	0.800	908	90	80.000

* نسبة مئوية وزنية.

** مؤكسد بدون اضافة بولي اثيلين.

جدول (2): خواص الكربون المنشط المحضر باستخدام نسب مختلفة من V_2O_5 (5)

النموذج	V_2O_5 المضاف* %	الكثافة غم/سم ³	محتوى الرماد %	محتوى الرطوبة %	الرقم اليودي ملغم/غم	صبغة المثيلين ملغم/غم
**1	0	0.390	1.000	1.100	600	50
2	1	0.323	2.145	1.112	805	78
3	2	0.342	2.567	1.110	518	60
4	3	0.331	3.001	1.231	426	30
5	4	0.411	4.501	1.250	252	25
6	5	0.420	4.761	1.241	160	15
تجاري (B.D.H)		0.345	3.200	0.800	908	90

* نسبة مئوية وزنية. ** مؤكسد بدون اضافة V_2O_5 .

جدول (3): خواص الكاربون المنشط المحضر باستخدام 1% V_2O_5 ونسب مختلفة من البولي اثيلين العالي الكثافة

النموذج	البولي اثيلين المضاف	الكثافة غم/سم ³	محتوى الرماد %	محتوى الرطوبة %	الرقم اليودي ملغم/غم	المثلين الزرقاء ملغم/غم	المقاومة الميكانيكية % 100دورة/دقيقة	
1	0	0.390	1.000	1.100	600	50	75.001	
2	5	0.322	1.501	1.121	825	90	60.101	
3	10	0.321	1.678	1.001	800	90	63.631	
4	15	0.342	1.891	1.112	725	70	68.210	
5	20	0.351	1.767	1.891	680	65	70.000	
6	25	0.365	1.881	1.755	650	60	75.000	
تجاري (B.D.H)							90	80.000

المصادر

1. Green Wood N and Earnshaw A . "Chemistry of Elements", McGraw-Hill, New York, U.S.A., (1996).
2. Norris SR , "Chemistry Process Industries", 4th ed., New York, (1976).
3. Ramadhan OM and Rigib MA . Sci. & Edut., 46 (2000).
4. الغنام ، خ أ ؛ عويد ، خ أ وحمدون ، ع أ . المجلة القطرية للكيمياء ، العدد (13)، (2004).
5. رمضان ، ع م ؛ حمدون ، ع أ والغنام ، ع أ . مجلة التربية والعلم، 16(2) ، (2004).
6. الغنام ، خ أ ؛ رمضان ، ع م وحمدون ، ع أ . مجلة التربية والعلم، 16(3) ، (2004).
7. Anyandejwanchi P . Carbon Vol.4, PP.157-164 (2003).
8. Yamaguchi T . J. Fuel, Vol.59, No.6, PP. 444-445 (1980).
9. حمدون ، ع أ ؛ عويد ، خ أ والدبوني ، ص ع . مجلة التربية والعلم، مقبول النشر (2005).
10. ASTM, D2854-70, "Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon".
11. ASTM, D2866-70, "Total Ash Content of Activated Carbon", Extracts Were Reprinted With Permission From the Annual Book of ASTM Standard Copyright ASTM Race Street (1916).
12. ISO, 5.62, "Determination of Volatile Matter Content of Hard Coal and Coke", The Full Text Can be Obtained From ISO Central Secretarial Cose Postable 5G, CH-1211: Genra 20 or Any ISO Member (1981).
13. AWWA Standard for Granular Activated Carbon, B604-74, Sec. 7, Approved by J. The American Water Works Association Board of Directors on Jan. 28 (1974).
14. "Test Methods for Activated Carbon", Rosterbau Int. Engineering GMBH, W. Germany, Devtschos Aiznebuch, 6th ed.
15. Saleem FF . Ph.D Thesis, University of Mosul, (1997).