تحضير كاربون منشط بالمعالجة الكيميائية ودراسة تأثير أشعة كَاما عليه

عمار احمد حمدون خالد احمد عويد صفوان عبد الستار محمد علي
قسم الكيمياء – كلية التربية – جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول
2004/2/14 2005/2/16

ABSTRACT

In this work activated carbon of a good quality was prepared using oxidation condensation process. The oxidation of the asphaltic materials was conducted using 2% by weight of $FeCl_3$ and in the presence of a stream of air. The reaction mixture was heated at 350°C for 3hrs, followed by removal of uncarbonized material under reduced pressure.

The condensed fraction obtained is expected to recombine or re-react to give a high carbon content. The carbonized was conducted at 550±25°C for 3hrs and the ratio of the feedstock to KOH was (1:2), after the carbonization the reaction mixture was subjected to purification by treatment with 10% HCl under reflux for 1hr, filtrated and then washed by distilled water till it give neutral test litmus paper. The sample was dried at 120°C for 24hr and its physical properties were determined. Them the samples (prepared & commercial) were irradiated at room temperature using different times of irradiations. The physical properties for activated carbon were determined in order to know effect of gamma irradiation.

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير كاربون منشط من المواد القيرية عن طريق اجـــراء عمليـــة اكسدة باستخدام 2% وزناً من كلوريد الحديديك وبامرار تيار من الهواء عند 350°م لمـــدة 3 ساعات، يلي ذلك عملية ازالة للمواد غير المكربنة عن طريق اجراء عملية تقطير فراغي.

بعد ذلك يتم تعريض النموذج التجاري والنموذج المحضر لجرعات مختلفة من اشـــعة كَاما، ويتم قياس مواصفات هذه النماذج مرة اخرى لمعرفة تأثير اشعة كَاما على فعاليتها.

المقدمة

يستخدم لتحضير الكاربون المنشط انواع متعددة من المواد العضوية الكربونية ومنها الخشب، العظام، الفحم البني والداكن، قشور جوز الهند، الرماد الورقي الاسود، المخلفات النفطية الثقيلة، المواد نصف المتفحمة، الخشب، الترسبات العضوية الناتجة من معاملة مياه الصرف، فضلاً عن إنتاجه من بعض المواد المصنعة مثل: البوليمرات العضوية المختلفة وتفضل المواد ذات المحتوى الكاربوني العالي لصناعة الكاربون المنشط، اما المواد الاخرى ذات المحتوى الكاربوني القليل فتمر بعملية كربنة حيث تسخن المواد الاولية بمعزل عن الهواء عند مدى حراري 400-500 °م لتخليص الكاربون من بعض المواد الداخلة في تركيبه والتي تتحول بدورها الى مواد متطايرة، بعد عملية الكربنة تأتي عملية التنشيط التي تعمل على زيادة كفاءة الكاربون الامتزازية(1).

وعند مراجعة الادبيات نجد:

قام عويد(2) بتحضير كاربون منشط من نفط القيارة الخام عن طريق اجراء عملية اكسدة هوائية باستخدام احماض لويس مختلفة ومن ثم الكربنة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم عند درجة 550±25°م ولفترات زمنية مختلفة.

حضر الغنام(3) وجماعته كاربون منشط من مخلفات التقطير الفراغي لنفط القيارة الخام وباستخدام زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم عند 550±25°م لمدة 3 ساعات ثم درسوا فعالية الكاربون المنشط تجاه امتزاز بعض الحوامض العضوية من محاليلها المائية.

حضر رمضان(4) وجماعته الكاربون المنشط عن طريق اجراء عملية اكسدة هوائية لمادة قيرية بوجود نسب مختلفة من V_2O_5 عند 350°م ولمدة 3 ساعات يلي ذلك عملية كربنة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم عند 550±25°م لمدة 3 ساعات.

تمكن عبد الله(5) وجماعته من تحضير كاربون منشط عن طريق استخدام المعالجة الكيميائية والمضافات.

كما حضر Anyadejwanich(6) وجماعته كاربون منشط من الاطارات التالفة وذلك باجراء عملية كربنة اولية عند 500°م وبوجود النتروجين ومن ثم اتمام العملية عند 850°م وكان الكاربون الناتج ذا خواص امتزازية جيدة.

الجزء العملي

1. اكسدة المادة القيرية باستخدام كلوريد الحديديك

وزن معلوم من المادة القيرية يضاف لها 2% وزناً من كلوريد الحديديك، ويمرر تيار من الهواء عند 350°م لمدة 3 ساعات.

2. التقطير الفراغي للمادة القيرية المؤكسدة

يتم تقطير المادة الناتجة من الخطوة (1) تقطيراً فراغياً بغية ازالة المواد غير المكربنة للحصول على اكبر كتلة كاربونية ممكنة.

3. تحضير الكاربون المنشط

أ- الكربنة الاولية

وزن معين من مخلفات التقطير الفراغي يخلط مع زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم (2:1) (مادة اولية: KOH) في مفاعل من الفولاذ المقاوم للصدأ والمطلي بطبقة من النيكل ويضاف اليها (25-30) مل من الماء المقطر ويسخن الخليط تدريجياً مع التحريك ميكانيكياً حتى درجة 350°م لمدة ساعتين ثم ينقل الخليط الى الخطوة اللاحقة.

ب- الكربنة التكميلية والتنشيط

تؤخذ المادة الناتجة من الكربنة الاولية وتسخن الى درجة حرارة تقرب من 550±25°م ولمدة 3 ساعات، ثم يتم تبريد النموذج الى درجة حرارة الغرفة.

4. تنقية الكاربون المنشط

لغرض تنقية المادة المكربنة الملوثة بالقلوي اجريت المعاملات الاتية:

أ- تغسل النماذج المكربنة بالماء المقطر عدة مرات لغرض ازالة هيدروكسيد البوتاسيوم غير المتفاعل والتأكد من ان ناتج عملية الغسل متعادل باستخدام ورق عباد الشمس ثم يجفف النموذج في فرن عند 100-110°م ولمدة 5 ساعات.

ب- تؤخذ المادة المكربنة ويضاف اليها محلول 10% من حامض الهيدروكلوريك مع التصعيد الحراري لمدة ساعة واحدة وذلك لازالة أي اثر للايونات.

ج- تغسل المادة المكربنة بالماء المقطر مرة ثانية لحين التأكد من خلوها من بقايا حامض الهيدروكلوريك.

د- تجفف المادة المكربنة عند 110-120°م لمدة 24 ساعة وتسحق وتغربل باستخدام منخل 20-40 mesh، ثم تؤخذ الدقائق ذات الحجم 20-30 mesh وتحفظ بمعزل عن الهواء والرطوبة في مجفف.

5. تعيين فعالية نماذج الكاربون المنشط

اولاً. قياس المساحة السطحية الداخلية للكاربون المنشط عن طريق قياس قابلية 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 الممتزه من المحلول بوساطة 1غم من الكاربون المنشط وتتضمن ما يأتي:

أ- يوزن 1غم من الكاربون المنشط الجاف.

ب- يضاف 10 مل من 5% حامض الهيدروكلوريك، ويسخن الخليط الى ان يغلي لمدة نصف ساعة ثم يترك بعدها ليبرد الى درجة حرارة الغرفة.

ج- يضاف 100 مل من محلول اليود القياسي 0.1 عياري ويرج المزيج لمدة نصف ساعة، يلي ذلك عملية ترشيح ويؤخذ 50 مل من الراشح ويسحح مع محلول ثايوسافات الصوديوم القياسي وباستخدام النشأ كدليل.

د-يحسب وزن اليود الممتز من قبل الكاربون المنشط كما يأتي:

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

$$A = N_1 \times 12693$$

$$B = N_2 \times 126.93$$

اذ ان:

X = وزن اليود 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 الآتية(7):

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

اذ ان:

M = وزن نموذج الكاربون المنشط المستخدم.

D = معامل التصحيح.

ثانياً. قياس المساحة الخارجية للكاربون المنشط عن طريق قياس قابلية امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي

تعتمد هذه الطريقة على اخذ 0.1 غم من الكاربون المنشط ووضعه في دورق مخروطي ويضاف اليه كمية معلومة من 20 ppm من صبغة المثيلين الزرقاء، ثم يرج لمدة 24 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 665 نانوميتر، ثم يتم حساب تركيز الصبغة المزالة من محلولها المائي بالاستعانة بالمنحني القياس الذي تم اعداده لهذا الغرض وذلك بأخذ تراكيز مختلفة من محلول الصبغة وقياس الامتصاصية لها عند الطول الموجي 665 نانوميتر ورسم خط بياني بين قيم الامتصاصية والتركيز(8).

6. إجراء بعض القياسات على نماذج الكاربون المنشط

أ-قياس الكثافة

توضع كمية معينة من الكاربون المنشط في قنينة حجمية سعتها 5 مل وتدك المادة بلطف ودقة 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.(9)

ب- محتوى الرماد

يوضع 1 غم من الكاربون المنشط في جفنة خزفية ثم توضع الجفنة في فرن كهربائي عند 1000°م لمدة 3 ساعات، ثم يبرد النموذج ويوزن بوساطة ميزان حساس ويحسب وزن الرماد المتخلف من الكاربون المنشط المحضر وتحسب النسبة المئوية للرماد.(10)

ج- حساب محتوى الرطوبة

يمكن قياس الرطوبة في الكاربون المنشط باستخدام طريقة التجفيف بالفرن عند 150°م لمدة 5 ساعات. وتستخدم هذه الطريقة عندما يحتوي الكاربون على الماء فقط ويمثل هذا الاختبار قابلية الكاربون المنشط على امتزاز بخار الماء من الجو.(11)

د- تشعيع الكاربون المنشط

تم تشعيع الكاربون المنشط عند درجة حرارة المختبر باستخدام مصدر لاشعة كاما (كوبلت-60) [باستخدام الجهاز 220-Gama cell المجهز من قبل الطاقة الذرية الكندية] ولفترات زمنية (15، 30، 60، 90) دقيقة ومن ثم اجراء القياسات الفيزو-كيميائية عليه.

النتائج والمناقشة

تم تحضير الكاربون المنشط بالاسلوب الموضح في الجزء العملي وتم قياس مواصفاته ومقارنته مع كاربون منشط تجاري والجدول (1) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها بعد ذلك تم تسليط اشعة كاما عليه باستخدام المصدر (كوبلت-60)، ولفترات زمنية (15، 30، 60، 90) دقيقة ومن ثم قياس خواص الكاربون المنشط والجدول (2) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها.

لقد بدأ اهتمام الباحثين في الكيمياء الاشعاعية للمواد الصلبة بسبب التغير الذي يحدث في الخواص الفيزو-كيميائية لهذه المواد عند تعرضها لاشعة مؤينة اذ تتلون المحاليل الزجاجية عديمة اللون عند تعرضها للاشعة ويزول اللون عند التسخين او التعرض للضوء، ويتفرقع يوديد النيتروجين عند تعرضه لاشعة كاما ذات الشدة الكافية، وتتفكك هاليدات الفضة عند تعرضها للاشعة ويتلف الورق والكتان والحرير ويتصلب المطاط عند التعرض للاشعة الصادرة من عنصر الراديوم، وتعتمد طبيعة التغيرات بصورة عامة على نوع المادة المعرضة للاشعة(12).

عند تعرض الكاربون المنشط سواءً التجاري او المحضر مختبرياً، حيث ان المعروف عن الكاربون المنشط وجوده بشكل حلقات سادسية مندمجة مع بعضها البعض والمسافة بين طقبة واخرى تساوي (3.35) انكستروم والاصرة بين كاربون وكاربون (1.415) انكستروم والتي ينتج عنها كبر في امتزاز كل من اليود وصبغة المثيلين الزرقاء والتي تعتبر من المقاييس الفيزيائية لنوعية وسعة المسامات في النظام، وان تعرض هذه الانظمة الى طاقة خارجية كاشعة كاما مثلاً ذات القدرة الفائقة على تهشيم الجزيئات العضوية ومن ضمنها الارتباطات بين سلاسل الكاربون المنشط فانها سوف تؤدي الى ازالة الثغور وزيادة الكثافة والتي يستدل عليها من قلة امتزاز كل من اليود وصبغة المثيلين الزرقاء، ومن ناحية اخرى عندما ينظر الى محتوى الرماد والذي يبقى ثابتاً والذي يعتبر خير دليل على عدم فقدان الكاربون المنشط لاي مادة (عدم حصول زيادة او نقصان في المكونات المعدنية) مما قد يؤدي الى زيادة كمية الرماد.

ومن المتوقع ان هذا النوع من العمليات التجريبية باستخدام الكاربون المنشط قد يؤدي الى وهن الاشعاع المنبعث من المصادر الرادارية وحمايـــة الطـــائرات والآلات العســـكرية الاخرى، ولكن هذا الافتراض يحتاج الى دراسة معمقة وفحص جوي لاثبات ذلك والذي قـــد يكون ممكن في المستقبل.

جدول (1): خواص الكاربون المنشط قبل اجراء عملية التشعيع

النموذج	الكثافة غم/سم^3	محتوى الرماد %	محتوى الرطوبة %	الرقم اليودي ملغم / غم	المثلين الزرقاء ملغم / غم
1*	0.310	1.321	1.521	950	149
2**	0.345	3.200	0.800	908	90

جدول (2): خواص الكاربون المنشط بعد اجراء عملية التشعيع

النموذج	زمن التشعيع دقيقة	الكثافة غم/سم^3	محتوى الرماد %	محتوى الرطوبة %	الرقم اليودي ملغم/غم	المثلين الزرقاء ملغم/غم
1*	15	3.101	1.321	1.521	925	140
	30	3.221	1.321	1.420	900	125
	60	3.231	1.321	1.420	805	100
	90	3.331	1.321	1.321	650	70
2**	15	0.346	3.200	0.800	880	80
	30	0.346	3.200	0.800	800	75
	60	0.450	3.200	0.790	600	60
	90	0.452	3.200	0.701	550	43

* كاربون منشط محضر باستخدام 2% وزناً من $FeCl_3$ وكما موضح في الجزء العملي.

** كاربون منشط تجاري مجهز من شركة .B.D.H.

المصادر

1- Baharudin B.V. and Hoi, W.K., "The Quality of Charcoal from Various Types of Wood", Fuel, Vol.66, p.1305 (1987).

2- عويد ، خ.أ.، "دراسة تاثير التحويرات التركيبية على انتاج الكاربون المنشط من المخلفات النفطية الثقيلة بالمعالجة الكيميائية"، اطروحة دكتوراه ، جامعة الموصل (2003).

3- عبد الله ، خ.أ.؛ النعيمي، خ.أ. وحمدون، ع.أ. ، "دراسة امتزاز بعض الحوامض العضوية من محاليلها المائية باستخدام كاربون منشط محضر بالمعالجة الكيميائية". مجلة التربية والعلم ، المجلد 16، العدد 3 (2004).

4- رمضان ، ع.أ.؛ حمدون ، ع.أ. وعبد الله ، خ.أ. ، "انتاج كاربون منشط بوساطة الاكسدة بخماسي اوكسيد الفناديوم والكربنة بالمعالجة الكيميائية". مجلة التربية والعلم، المجلد 16، العدد 2 (2004).

5- عبد الله ، خ.أ.؛ رمضان، ع.أ. وحمدون ، ع.أ. ، "انتاج كاربون منشط بالمعالجة الكيميائية والمضافات". مجلة التربية والعلم، المجلد 16، العدد 3 (2004).

6- Anyandeijwanich P. and *et. al.*, "Preparation and Characterization of Meso Porus Activated Carbon from Waste Tyres", Carbon, Vol. 41, pp.157-164 (2003).

7- 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).

8- "Test Methods for Activated Carbon", Rosterbav Int. Engineering GMBM, W. Germany Devtschos Aiznebuch, 6th ed (1974).

9- ASTM D2854-70, Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon, (1973).

10- 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).

11- ISO 5.62-1981, "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).

12- سعيد ، ع.ع. ، "الكيمياء الاشعاعية". جامعة البصرة (1983).