دراسة تحليلة مقارنة للكربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون باستخدام طرق التنشيط الكيميائي

عادل امحمد الاجطل، عائشة مصطفى مليطان، زينب صالح شكلاوون، ابتسام محمد إسماعيل
corrospinding auther: Alajtal6@yahoo.co.uk

الملخص:
أنجز هذا البحث الذي يهدف إلى تحضير وإنتاج الكربون المنشط من بعض المخلفات الطبيعية (قشور جوز الهند، مخلفات الزيتون) والمقارنة بين طرق التنشيط المختلفة (باستخدام NaOH، H_3PO_4) ، وذلك بمعاملة هذه المخلفات مع هيدروكسيد الصوديوم وحمض الفسفوريك بنسب مختلفة، وتم قياس محتوى الرطوبة والرماد والكثافة للكربون المنشط الناتج.
بينت نتائج البحث المتحصل عليها من خلال المساحة السطحية الداخلية والخارجية للكربون المنشط المحضر و أن للكربون المنشط الناتج كفاءة عالية للامتزاز، وذلك من خلال امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء واليود من محلولهما المائي، كما أن كفاءة الامتزاز كانت أعلى قليلا بالنسبة للكربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط ، قشور جوز الهند ، مخلفات الزيتون ، التنشيط الكيميائي.

المقدمة Introduction

تشكل الكتلة الحيوية الناتجة عن المخلفات الزراعية مشكلة بيئية، لهذا اتجهت الأنظار إلى إعادة استخدام هذه المخلفات بتحويلها إلى فحم فعّال والذي يعتبر من أكثر المواد استخداماً حالياً بسبب خواصه الامتزازية الاستثنائية، تُعد الفحوم الفعّالة من أهم المواد المازة للتطبيقات الغازية والسائلة حيث يستخدم في مختلف عمليات التنقية والفصل وإزالة الملوثات العضوية واللاعضوية الخطرة [1].
الكربون المنشط مادة مسامية على هيئة متبلمرة عانت أثناء إنتاجها خللا في تركيبها البلوري ونقصا في هيدروجينها يؤدي هذا الخلل إلى ظهور مسامات غير مستقرة من ناحيتي الطاقة أو الفعالية، وتختلف مساميتها وتركيبها باختلاف المادة الأولية وطريقة التحضير [2،3].
اهتمت العديد من الدراسات في الآونة الأخيرة بتحضير الكربون المنشط من المخلفات الطبيعية ففي دراسة أجراها (Yamaguchi) لتحضير الكربون المنشط من الإسفلتين باستخدام هيدروكسيد الصوديوم وبنسبة (2:1) (إسفلتين:هيدروكسيد الصوديوم) عند 550°م تمكن الباحث من الحصول على الكربون المنشط والذي كان يحمل صفات امتزازية جيدة بعد إجراء تطبيقات عليه [4].
أما الدراسه التي أجراها (Wennerberj , O'Grady) على الكربون المنشط من معاملة الفحم البترولي مع زيادة من هيدروكسيد البوتاسيوم عند درجة (400-500)°م حيث كانت النتائج المتحصل عليها تشير إلى أن الكربون المنشط الناتج بمساحة سطحية كبيرة تصل إلى $2500 g/m^2$ [5].
وحضرت الباحثة (داؤد) الكربون المنشط من المطاط التالف وذلك بمفاعلته مع عنصر الكبريت وبنسبة (1:1)، (2:1) (مطاط:كبريت) مع استخدام محفزات مثل ($FeCl_3$) أو ($ZnCl_2$) وتمت عملية الكربنة على خطوتين: الأولى عند درجة 250°م، ولمدة (2.5-3) ساعات، والثانية عند درجة 500°م ولمدة ساعة واحدة مع إمرار غاز النيتروجين بعد ذلك تنشط المادة عند درجة 1000°م و بإمرار غاز النيتروجين أيضاً [6].
أما عن الباحث (قاسم) الذى حضر الكربون المنشط من مواد مهملة وهي نوى التمر وقشور الجوز كمادة أولية كربونية بالإضافة إلى استخدام الإسفلتين كمادة رابطة حيث تمت عملية الكربنة على مرحلتين، الأولى عند درجة 250°م والثانية عند درجة 500°م لمدة ساعة واحدة مع إمرار غاز النيتروجين، ثم تتم عملية التنشيط عند درجة 1000°م وبإمرار تيار من غاز النيتروجين أيضًا [7].
وتمكن الباحثان (Sato and Yamaguchi) من إنتاج الكربون المنشط من بإضافة بعض القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم إلى مادة الكلنين أو مشتقاتها ومن ثم معالجة الناتج حراريًا عند درجة 600°م وكان الكربون المنشط الناتج ذو صفات امتزازية عالية [8] .
كما أنتجَ الباحثان(Wang and Tenq) كربون منشط عالي المسامية من بعض الراتنجات المصنعة وباستخدام طرق تنشيط كيميائية وفيزيائية وكان الكربون المنشط المحضر ذو خواص امتزازية فائقة الجودة [9].

الجزء العملي Eexperimental Part

تحضير الكربون المنشط

تم أخذ المادة الأولية (قشور جوز الهند، مخلفات الزيتون) بهيئتها الطبيعية الجافة، وطُحنت إلى مسحوق لتتفاعل مع المادة المكربنة بالكامل وللحصول على نتائج جيدة .

التنشيط باستخدام NaOH

وُضعت المادة الأولية المهيأة بشكل مسحوق في جفنة احتراق ثم أُضيفت المادة المكربنة (NaOH) بنسب وزنية متفاوتة (0.5:1)، (1:1)، (1.5:1)، (2:1)، (المادة الخام : NaOH) على التوالي، وتم مجانسة الخليط جيداً وبعد ذلك سُخنت إلى درجة حرارة 300°C لمدة نصف ساعة مع التحريك المستمر، ثم رُفعت درجة الحرارة إلى 600°C لمدة ساعة ونصف ، بحيث يصبح الزمن الكلي للعمليتين ساعتين لغرض إتمام عملية الكربنة وتنشيط نماذج الكربون المحضرة، بعدها تم تبريد الناتج إلى درجة حرارة المختبر.

غُسل الكربون المنشط الناتج بمحلول (10%) حمض الهيدروكلوريك لإزالة البقايا الجافة الناتجة من عملية الحرق، ثم غُسل بعدها بالماء المقطر لحين التأكد من خلوه من الآثار الحامضية، جُفف الناتج بعد ذلك عند درجة حرارة 130°C وسُحق جيداً باستخدام هاون خزفي، وبعد ذلك تم حفظه بمعزل عن الهواء [10].

التنشيط باستخدام H_3PO_4

تم إضافة كمية من المادة الأولية إلى حجم من حمض H_3PO_4 (20%، 40%، 60%،80%) بنسبة (1ml:1g) (المادة الأولية: H_3PO_4)، ثم المعالجة حرارياً في درجة 500°C لمدة ساعة واحدة ، بعدها تم غسل الكربون المنشط الناتج بالماء المقطر حتى أصبح الوسط متعادلاً ثم جُفف في فرن عند 110°C [11].

تعيين فعالية الكربون المنشط المحضر

قياس المساحة السطحية الداخلية باستخدام طريقة امتزاز اليود من محلوله المائي

تم قياس المساحة السطحية الداخلية وفق الطريقة المتتبعة من قبل[12].

قياس المساحة السطحية الخارجية بطريقة امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي

تم قياس المساحة السطحية الخارجية وفق الطريقة المتتبعة من قبل[13].

إجراء بعض القياسات على نماذج الكربون المنشط المحضرة

قياس محتوى الرطوبة

تم أخذ وزن معين من نماذج الكربون المنشط المحضرة بوساطة ميزان حساس، ثم جُفف بدرجة حرارة (110-120°) لمدة ساعتين وتم تبريده ووزنه، ومن خلال فرق الأوزان تم حساب محتوى الرطوبة على هيئة نسبة مئوية [14] .

$$\text{نسبة الرطوبة \%} = \frac{\text{(وزن العينة قبل التجفيف – وزن العينة بعد التجفيف)}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

2.2.2.4.2 قياس محتوى الرماد

أُخذ (1g) من نموذج الكربون المنشط ووُضع في جفنة خزفية، ثم سُخن في فرن درجة حرارته (1000°C) لمدة ساعة، بُرّد بعد ذلك إلى درجة حرارة المختبر في مجفف (desicator)، ثم تم حساب وزن النموذج المتبقي الذي يمثل الرماد، ومنه تم حساب النسبة المئوية للرماد في كل نموذج [15] .

$$\text{نسبة الرماد \%} = \frac{\text{وزن العينة بعد الحرق}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

3.2.2.4.2 قياس كثافة الكربون المنشط

وُضعت كمية معينة من الكربون المنشط في قنينة حجمية سعتها (5ml) ، وضُغطت المادة بلطف ودقة للتخلص من المسامات بين الجزيئات بحيث يشغل الكربون المنشط حجمها مع ملاحظة جعل دقائق الكربون بمستوى واحد عند حد العلامة، ثم يتم وزن الكربون الموجود في القنينة بميزان حساس وتحسب الكثافة باستخدام العلاقة التالية [15،16]

$$\text{الكثافة } (g/cm^3) = \frac{\text{الكتلة (g)}}{\text{الحجم (cm3)}}$$

النتائج والمناقشة RESULTS AND DISCUSSION

التنشيط باستخدام NaOH

تم كربنة المادة الأولية (قشور جوز الهند، مخلفات الزيتون) في غياب الماء عن طريق خلطها وهي جافة بهيدروكسيد الصوديوم لغرض إزالة الهيدروجين على هيئة ماء والتخلص منه حرارياً، أي أن القاعدة تعمل على صهر المادة الأولية للتخلص من الماء والغازات الأخرى، حيث تم الحصول على كتلة سوداء تم غسلها وتنشيطها بالأحماض المعدنية.

الكربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند

يوضح الجدول (3-1) القياسات التي تم إجراؤها على نماذج الكربون المنشط التي تم تحضيرها من قشور جوز الهند:

يلاحظ من الجدول رقم 3-1 أن نسبة الرطوبة تزداد بزيادة نسبة المادة المكربنة ولا تمثل أي مشكلة لأنه يمكن تجاوزها بالتسخين بمعزل عن الهواء، أما الكثافة أظهرت تناقص ثم زيادة، أما بالنسبة للرماد فتزداد نسبته بزيادة نسبة المادة المكربنة، وعند دراسة المساحة السطحية الداخلية بقياس الرقم اليودي فقد ظهرت زيادة ملحوظة في امتزاز اليود من محلوله المائي مع زيادة نسبة المادة المكربنة ولعل ذلك يعود إلى الزيادة في عدد ونوعية الثغور والمسامات الداخلية والتي أوضحها مقدار ما امتز من اليود، وبالنسبة لامتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء التي تمثل المساحة السطحية الخارجية فإنها تزداد بزيادة نسبة NaOH تدريجيا بينما تقل بمعدل 1mg/g من الكربون المحضر بنسبة (1:1.5) إلى المحضر بنسبة (1:2). والأشكال المرفقة توضح التزايد والنقصان في خواص الكربون المنشط المحضر.

جدول (3-1) يوضح خواص الكربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند باستخدام NaOH

Ratio of coconut shell: NaOH g:g	Iodine No. mg/g	Methylene Blue mg /g	Ash %	Density g / cm^3	Humidity %
1:0.5	659.15	138	5.39	0.29	1.2
1:1	756.88	162	6.15	0.13	2.5
1:1.5	816.92	187	14.5	0.198	7
1:2	955.15	186	34.3	0.211	12.3

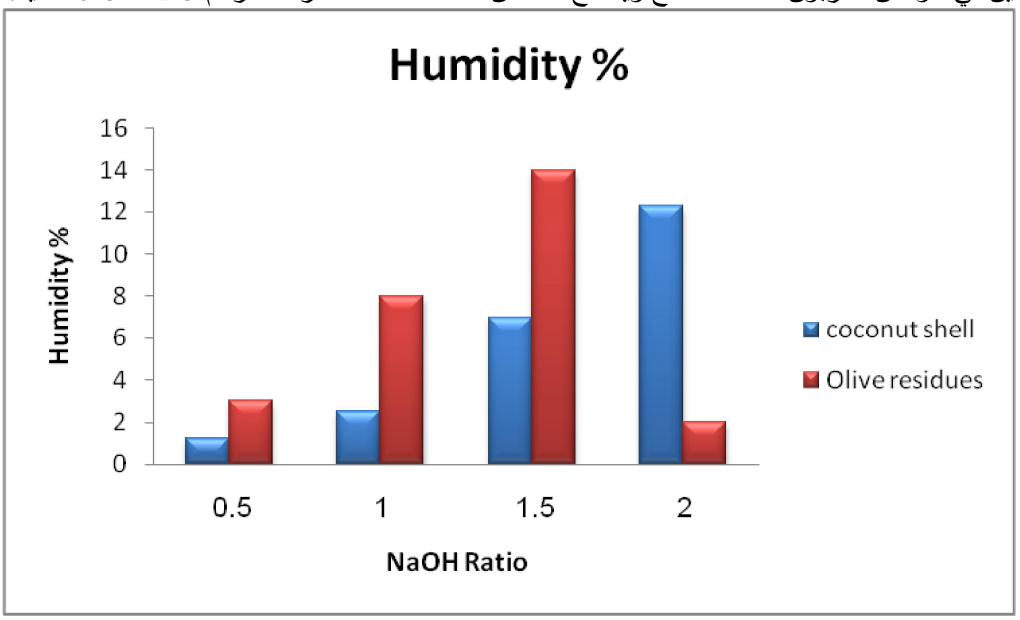
الكربون المنشط المحضر من مخلفات الزيتون

من الجدول رقم 3-2 يتبين أن محتوى الرماد يزداد بازدياد نسبة المادة المكربنة، أما بالنسبة للرطوبة والكثافة فيلاحظ تذبذب في قيمها مع زيادة نسبة هيدروكسيد الصوديوم، وتزداد المساحة السطحية الخارجية بزيادة نسبة الهيدروكسيد بناءً على عدد مليجرامات الصبغة الممتزة مما يدل على زيادة قابلية الكربون على امتزاز الجزيئات على السطح، وبالنسبة للمساحة السطحية الداخلية للكربون المنشط يلاحظ أنها تتراوح قيمها المحسوبة مابين (777.827 – 942.582 mg/g)، من خلال النظر لهذه القيم فإنها تعطي انطباعا على أن للكربون المنشط المحضر قدرة عالية على امتزاز الجزيئات الصغيرة.

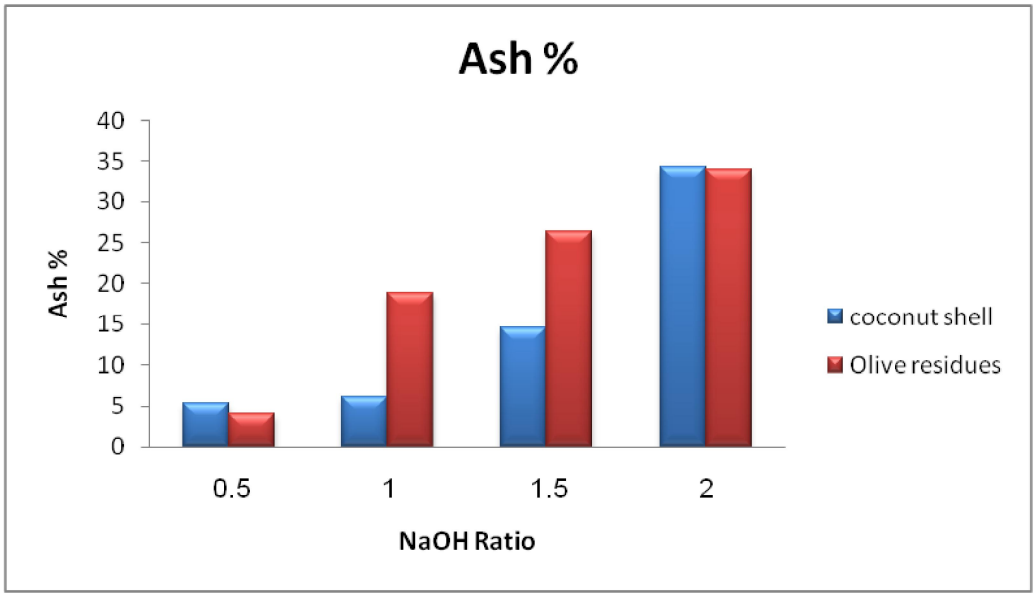
جدول (3-2) يوضح خواص الكربون المنشط المحضر من مخلفات الزيتون باستخدام NaOH

Ratio of Olive residues : NaOH g:g	Iodine NO. mg/g	Methylene Blue mg /g	Ash %	Density g / cm^3	Humidity %
1:0.5	916.054	102.5	4.1	0.95	3
1:1	777.827	123.5	18.8	1.47	8
1:1.5	809.94	147	26.4	0.501	7.05
1:2	942.582	143	34	1.66	2

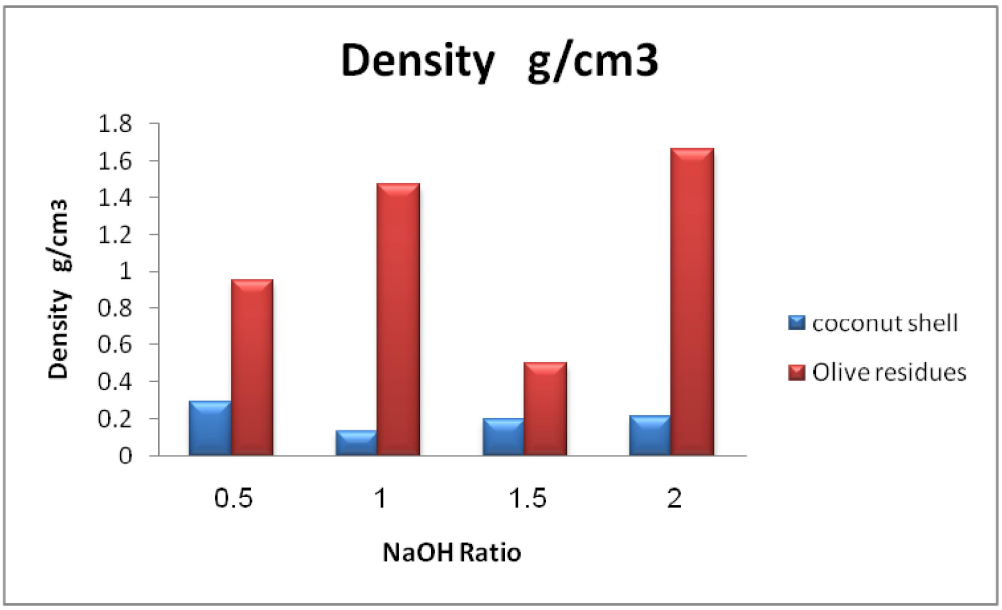
وبالمقارنة بين قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون المنشطة باستخدام هيدروكسيد الصوديوم يلاحظ وجود تباين في خواص الكربون المنشط الناتج ويتضح ذلك من خلال أشكال المقارنات أرقام 3-1 ــ 3-5 التالية:



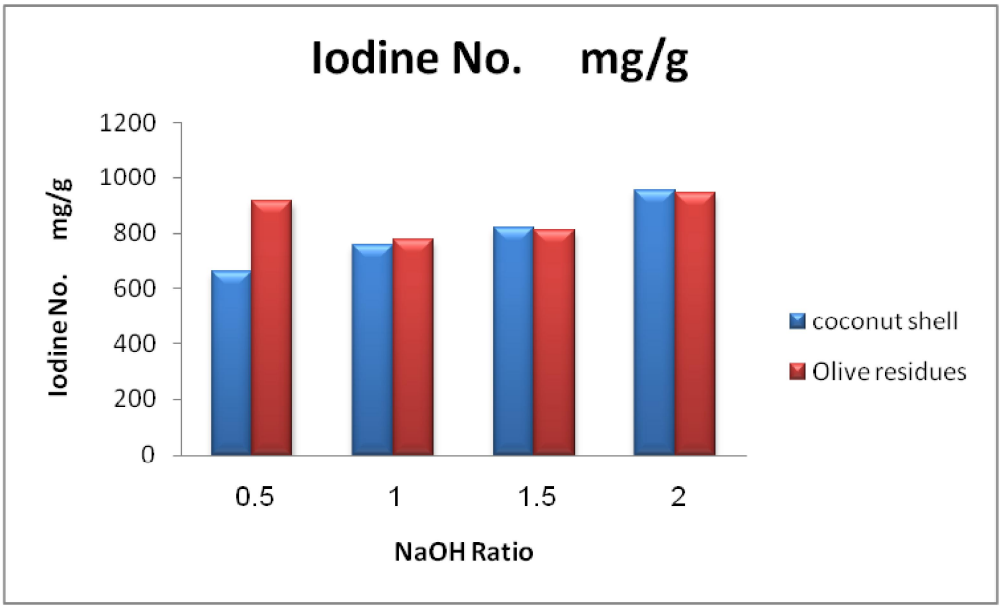
شكل (3-1) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام NaOH من حيث محتوى الرطوبة



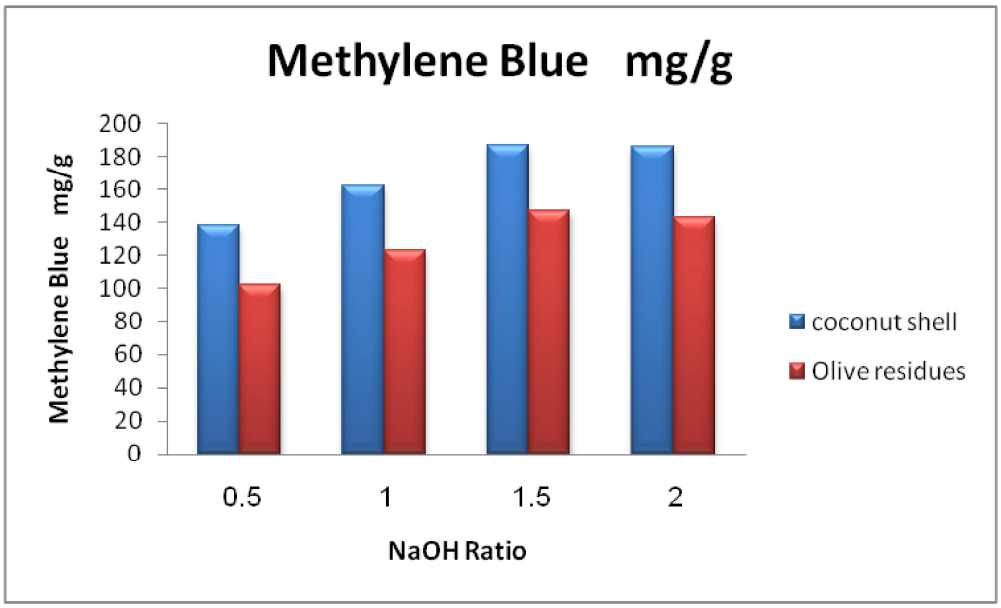
شكل (3-2) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام NaOH من حيث محتوى الرماد



شكل (3-3) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام NaOH من حيث الكثافة



شكل (3-4) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام NaOH من خلال الرقم اليودي



شكل (3-5) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام NaOH من خلال امتزاز صبغة الميثيلين

التنشيط باستخدام H_3PO_4:

يمتاز التنشيط بحمض الفسفور بأنه موفر للطاقة والوقت، إذ يتم التفحيم عند درجات حرارة منخفضة (400 – 500°C) ويعطي ناتجاً عالي المردود الكربوني، ويمكن استرجاع معظم الكاشف بعد انتهاء عملية التنشيط. عند تغلغل حمض الفسفوريك داخل جسيمات المادة الخام تحدث عملية نزع الماء أثناء المعالجة الحرارية، وتعود إمكانية نزع الماء إلى أن الكاشف يكون بشكل سائل عند درجة المعالجة ويسهل الارتباط

إلى المادة الخام المتحّللة حرارياً. تكون المادة الخام قادرة على نقل الماء إلى الكاشف ليشكل مركبات مميهة والتي تفقد ماءها بازدياد درجة المعالجة الحرارية.

1.2.3 الكربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند

يوضح الجدول 3-3 خواص الكربون المنشط الذي تم تحضيره من قشور جوز الهند:

بالنسبة لقيم محتوى الرطوبة المسجلة للنماذج المحضرة تعتبر صغيرة لا تتعدى 8.7% يمكن تجاوزها بالتسخين، أما الكثافة فكانت أقل من الواحد لجميع النماذج، وسجلت أعلى نسبة رماد 10.55% للكربون المحضر من حمض الفوسفوريك 60% مما يدل على أن المردود الكربوني في النماذج المحضرة يكون عاليا، أما قيم صبغة الميثيلين فالقيم المسجلة في هذه الدراسة تكاد تكون متماثلة تقريبا، وبالنسبة للرقم اليودي فكانت قيمه عالية تتراوح من (984.47-1020.77 mg/g) مما يدل على مساحة سطحية داخلية كبيرة.

جدول (3-3) يوضح خواص الكربون المنشط المحضر من قشور جوز الهند باستخدام H_3PO_4

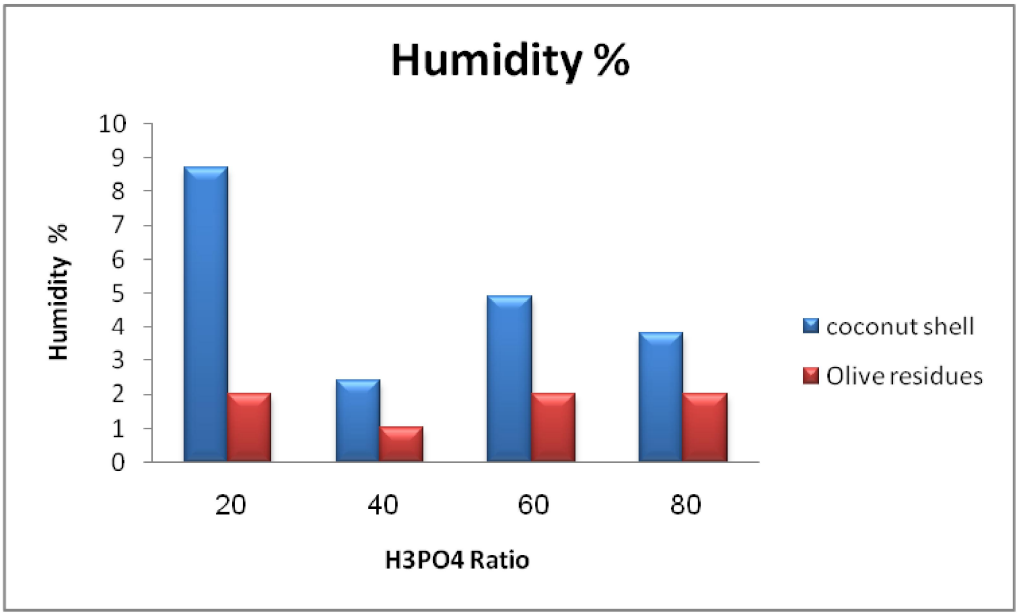
% H_3PO_4	Iodine NO. mg/g	Methylene Blue mg /g	Ash %	Density g / cm^3	Humidity %
20%	1020.77	186	4.35	0.64	8.7
40%	1012.39	185	6.74	0.91	2.4
60%	987.26	186	10.55	0.82	4.91
80%	984.47	186	8.98	0.69	3.78

2.2.3 الكربون المنشط المحضر من مخلفات الزيتون

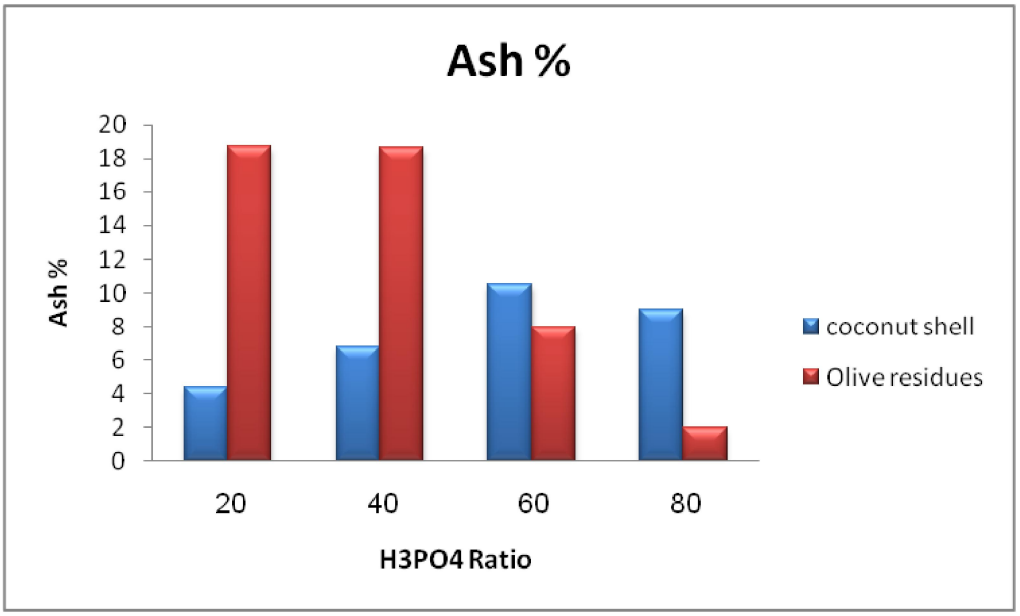
يوضح الجدول رقم 3-4 نتائج التحليل المتحصل عليها في هذه الدراسة (خواص) الكربون المنشط الذي تم تحضيره ، حيث يلاحظ أن محتوى الرطوبة لنماذج الكربون المنشط بحمض الفوسفوريك كان بين (1-2%)، أما الكثافة فيلاحظ انها تزداد بزيادة نسبة حمض الفوسفوريك، وسجلت نتائج الكربون المحضر باستخدام حمض الفوسفوريك بنسبة 80% أقل قيمة للرماد والتي كانت 2% ، أما بالنسبة للمساحة السطحية الخارجية فإنها تقل بزيادة نسبة حمض الفوسفوريك، كما يلاحظ وجود تذبذب في قيمة الرقم اليودي حيث كانت أعلى قيمة 941.186 mg/g له في الكربون المنشط الذي نسبتة 40%. وبمقارنة النتائج المتحصل عليها باستخدام حمض الفوسفوريك يلاحظ وجود تباين كما هو موضح بالأشكال 6.3 – 10.3

جدول (3-4) يوضح خواص الكربون المنشط المحضر من مخلفات الزيتون باستخدام H_3PO_4

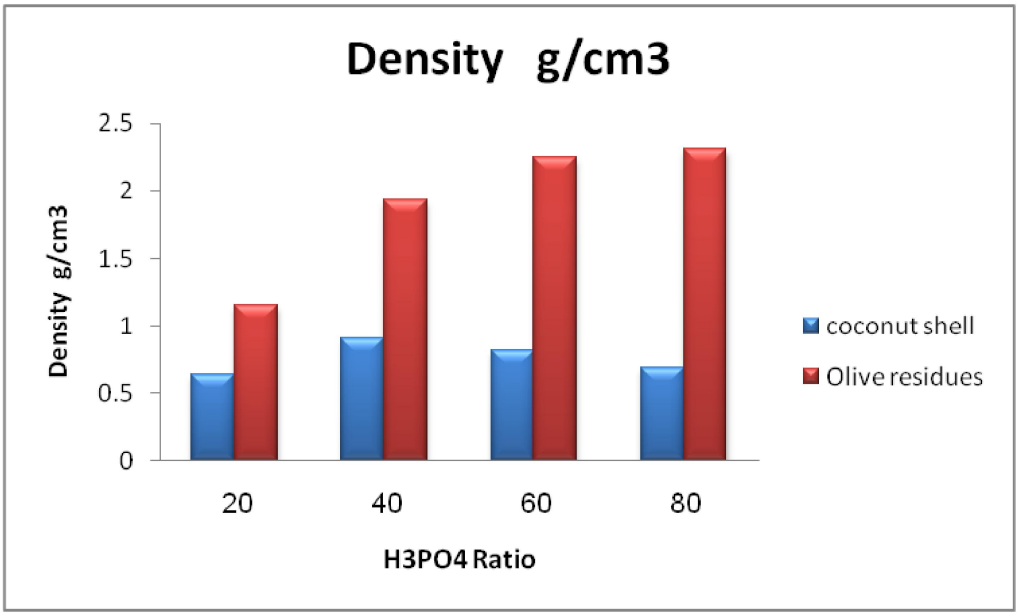
% H_3PO_4	Iodine NO. mg/g	Methylene Blue mg /g	Ash %	Density g / cm^3	Humidity %
20%	821.110	177	18.75	1.16	2
40%	941.186	138.3	18.65	1.93	1
60%	849.035	93.3	8	2.25	2
80%	907.676	85.25	2	2.31	2



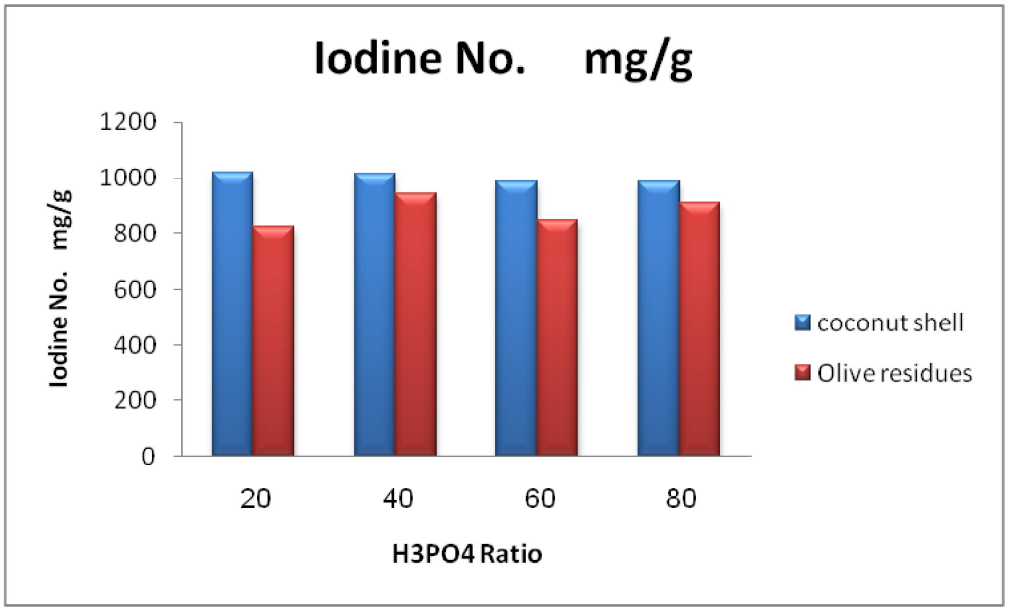
شكل (3-6) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام H_3PO_4 من حيث محتوى الرطوبة



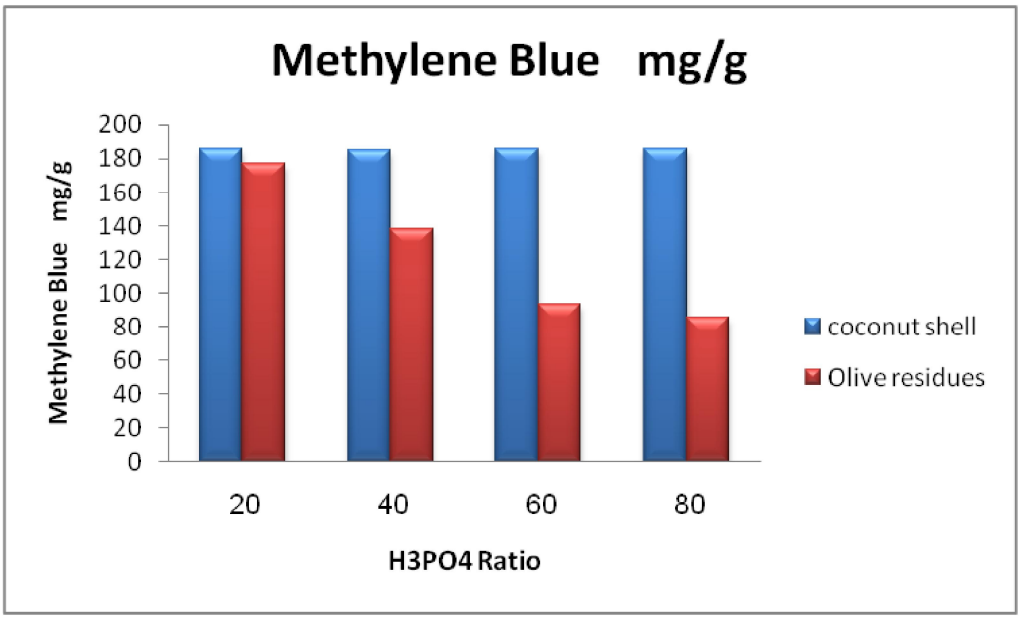
شكل (3-7) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام H_3PO_4 من حيث محتوى الرماد



شكل (3-8) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام H_3PO_4 من حيث الكثافة



شكل (3-9) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام H_3PO_4 من خلال الرقم اليودي



شكل (3-10) مقارنة بين الكربون المحضر من قشور جوز الهند ومخلفات الزيتون والمنشط باستخدام H_3PO_4 من خلال امتزاز صبغة الميثيلين

الاستنتاجات

بشكل عام يتضح أنه كلما زادت نسبة الإضافة ازدادت كفاءة الإزالة ولعل ذلك يعود إلى زيادة مواقع الامتزاز على أسطح المواد المستخدمة والتي تعمل على مسك كميات أكبر من الجزيئات الممتزة. وتبين من دراسة المساحة السطحية الداخلية والخارجية للكربون المنشط المحضر أن للكربون المنشط الناتج كفاءة عالية للامتزاز، وذلك من خلال امتزاز اليود وصبغة الميثيلين الزرقاء من محلولهما المائي، على التوالي.

المراجع References

1. Mona. S.(2009.), Production and Characterization of Activated Carbon From Cotton Stalks and Their Application on Adsorption of Some Dyes and Phenols From Aqueous Solutions, Ph.D. thesis, ALeppo University, Faculty of Sciences, Chemistry Department,

2. Burdock G.A. (1971), "Encyclopedia of food and color additives, Boca Roton,CRC.

3. Stoeckli H.F.,(1990) , "Microporous carbon and their characterization", Carbon, 1990, 18 , 1-6.

4. Saleem, F.F., (1997): "Production of activated carbon from local Raw Materials/effect of structural modifications on physical and mchanical properties", Ph. D.Thesis, University of Mosul.

5. O'Grady, T.M. and Wennerberg, A.N., (1984): "High Surface Area Active Carbon", ACS symposium series 303, publ.ACS, Washington, DC, USA, pp.302-309.

6. داؤد، أ.ج.،" (1990): تحويل المخلفات المطاطية إلى كاربون منشط بمفاعلتها مع عنصر الكبريت وإجراء بعض الدراسات على الكاربون المحضر"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.

7. قاسم، ل.ي.،" (1991): إنتاج الكاربون المنشط من مصادر نباتية"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.

8. Yamaguchi, T. and Sato, Y., Nippon Kagoku Kaishi, 1993, Iss.3, 271.

9. Teng, H. and Wang, C.(2000), Carbon, 38, 817.

10. حمدون، ع.أ.،" (2002): تحضير الكاربون المنشط من المخلفات النفطية الثقيلة بالمعالجة الكيميائية"، رسالة دكتوراه، جامعة الموصل.

11- تحضير كربون منشط من قشور جوز الهند والمواد المضافة (النايلون 6.6) بوساطة الكربنة الانصهارية الجافة في الوسط القاعدي، عمر موسى رمضان، رغيد يوسف غزال، ميادة محمود علي (2005)، المجلة القطرية للكيمياء، المجلد 20 ، 457-463.

12. Jabbar. S. F, Khalaf. M. N. and Zidan. R. K. (2014) Preparation of activated carbon by chemical activation using Z.Spina-Christi fruits nuclei as raw material,Basrah University, J. Thi-Qar Sci. Vol.4 (3).

13. Juntgen H.(1986)"Activated carbon as catalyst" Fuel,Vol. 56.

14. Vohler O., Vonsturn E., Von Kienel H. and Klies P., Chmit,(1986) "Carbon", Ed.Ullman's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Ed ,Berlin ,VCH.

15. ASTM- D2854-70, Standard test method for apparent density of activated carbon

16. Wellen. C. W. (1997),"Method of producing activated carbon" , US Patent #5,585,911.
17. Rodriguez. F. J. and Molina . M.(1992), Overview, carbon , 30, 1111.
18. AWWA Standard for granular activated carbon , (1974) , B 604 - 74 , Sec. 7 , Approved by journal of the american water works association board of directors .

A comparative analysis study of activated carbon prepared from coconut shells, olive residues using chemical activation methods

A. M. Aajtal, A. M. Malitan, Z.S. Shaklawoun and I. M. Ismail

Abstract:
This research aimed at to preparing and producing activated carbon from some natural residues (coconut shells, olive residues) and comparing different activation methods (using NaOH, H_3PO_4), by treating these residues with sodium hydroxide and phosphoric acid in different proportions, moisture, ash and density content of the activated carbon was measured.
The results of the research obtained through the internal and external surface area of the activated carbon prepared showed that the resulting activated carbon has a high efficiency of adsorption, through adsorption of the methylene blue dye and iodine from their aqueous solution, and the adsorption efficiency is relatively higher for the activated carbon prepared from coconut shells.

Key words: activated carbon, coconut shells, olive residue, chemical activation.