تحضير مبادل كاتيوني بزيادة حلقات التولوين العطرية في النفاية المطاطية المفلكنة ثم سلفنتها ودراسة بعض خواصه الكيميائية والفيزيائية

عائشة خلف و بهجت فلازي

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة حلب - سوريا

الملخص: تجري في العالم على نطاق واسع محاولات لإعادة استخدام المواد المصنعة المستهلكة وذلك للمحافظة قدر الإمكان على المواد الخام وحرصاً على الحد من تلوث البيئة، وتعد البوليمرات كالمطاط والبلاستيك في مقدمة هذه المواد، ومن ثم دعت الحاجة إلى محاولة التخلص منها في مجالات مفيدة. قمنا في هذا البحث بتحضير مبادل للكاتيونات بمعالجة النفاية المطاطية المفلكنة؛ حيث تم طحن النفاية إلى قطع صغيرة ماعدا الطبقة الحاوية على الأسلاك الفولاذية، ثم معالجتها بحمض الكبريت والتولوين لإدخال حلقات التولوين العطرية إلى الروابط الثنائية الموجودة في البولي بوتاديين والبولي إيزوبرين والتي تمثل حوالي نصف وزن العجلة، وفي المرحلة التالية تم سلفنة الحلقات العطرية الناتجة بحمض الكبريت، والحصول بذلك على مبادل للكاتيونات. تم تحديد مردود التفاعل، والشروط المثلى لإجراء التفاعل، ودرست بعض الخواص الكيميائية-الفيزيائية للمبادل المحضر (السعة الحمضية، السعة التبادلية، معاملات التوزع، ماء الانتفاخ، معاملات الفصل)، كما درس ثبات المبادل تجاه عمليات إعادة التنشيط. تميز المبادل المحضر بسعة حمضية وتبادلية جيدتين، وثبات تجاه عمليات إعادة التنشيط.

الكلمات المفتاحية: السعة الحمضية، السعة التبادلية، معامل التوزع للكاتيونات المدروس

1. المقدمة Introduction

يُعد المطاط المفلكن من أهم البوليميرات الصناعية التي أوجدها الإنسان والأكثر استخداماً لما له من مواصفات قيمة كالقدرة على تحمل جميع الظروف المناخية، والمتانة، واللدونة وعمر الاستخدام الطويل. إلا أن هذه المواصفات الجيدة والمرغوبة في المطاط المفلكن تحولت بعد انتهاء عمره التشغيلي إلى نفاية صعبة المعالجة أو التدوير أو الاستفادة منها بشكل اقتصادي وبالتالي تحولت إلى مشكلة بيئية حقيقية تواجهها جميع دول العالم، وتوجد في الدول

الصناعية الكبرى جبال من العجلات المطاطية التي تمثل عبئاً كبيراً على البيئة، تتألف العجلة المطاطية من أكثر من 30 مادة مختلفة [1]، حيث يمثل المطاط حوالي نصفها، وهو بغالبية بولي إيزوبرين وبولي بوتاديين والقليل من البولي ستايرين، ويمثل أسود الكربون حوالي 26% من العجلة، وهناك حوالي 10% من المواد المطرية و9% من الخيوط التركيبية، والأسلاك المعدنية، ومانعات الأكسدة، إضافة للكبريت المستخدم للفلكنة، ومسرعات الفلكنة، حيث يفلكن المطاط في العجلة المطاطية بربط جزيئاته بالكبريت

3. مواد وطرق العمل Materials and Methods

3-1- الأجهزة المستخدمة:

جهاز UV-VIS ثنائي الحزمة من شركة PG Instruments Ltd نموذج T90 ، جهاز pH ، هزازة wise shake بسرعات متفاوتة ، مجفف حراري، ميزان حساس، حمام مائي.

3-2- المواد المستخدمة:

إطار مطاطي مستعمل من صنع معمل أقاميا - حلب. تولوين بنقاوة % 98 ، حمض الكبريت 95-97% ، حمض كلور الماء بتركيز 35-38% ، كبريتات النحاس بنقاوة 95.5% ، كلوريد النيكل بنقاوة % 98 ، كلوريد الكالسيوم بنقاوة 99.5% ، هيدروكسيد الصوديوم عالي النقاوة، EDTA كومبلكسون بنقاوة 99% ، كلوريد الصوديوم بنقاوة 99.5% ، مشعر الميروكسيد

3-3- تحديد الفاقد من الإطار الناجم عن المعالجة بالتولوين وبحمض الكبريت الكثيف كل على حده:

تتألف نفاية الإطار من 32 مادة مختلفة، وينحل بعضها بالتولوين وبعضها الآخر بحمض الكبريت الكثيف، لذلك كان لابد من تحديد الفاقد نتيجة المعالجة بالتولوين وحمض الكبريت، ومن أجل ذلك نُقِعَ 10 g من النفاية المقطعة في التولوين لليوم التالي ثم فصل التولوين وجففت العينة هوائياً حتى ثبات الوزن، ثم نُقِعَ الناتج في حمض الكبريت الكثيف عند الدرجة العادية من الحرارة لليوم التالي حيث أُرِيق الحمض وغُسل الناتج بالجليد المجروش ثم الماء المقطر البارد حتى الحموضة الضعيفة للرشاحة، جفف الناتج هوائياً حتى ثبات الوزن الذي بينت التجربة أنه يساوي 9 غرام أي أن الفاقد الوزني يبلغ 10% وزناً.

3-4- ربط التولوين بالنفاية المطاطية:

يتم تقطيع الإطار المطاطي بعد إزالة الأسلاك المعدنية، إلى قطع ذات أبعاد 2-3 mm ، تحضير مزيج يحوي 60 ml من التولوين و 62 ml من حمض الكبريت الكثيف، وغمر

ليغدو جملة مرنة ذات بنية فراغية [2][3]. تستخدم للاستفادة من نفاية العجلة المطاطية، طريقة الاسترداد، أي عملية نزع الفلكنة[4]، كما يستخدم طريقة التفكك الحراري بمعزل عن الهواء للحصول على وقود سائل، وغازي، وأسود الكربون لإعادة استخدامه[5]، وتمزج مساحيق نفاية العجلة المطاطية مع الإسفلت في عمليات البناء[6]، وتجري على نطاق ضيق نسبياً حتى الآن محاولات لتعديل خواص هذه النفايات بمعالجتها كيميائياً، حيث تؤدي المعالجة الكيميائية لإطارات العجلات المطاطية إلى تغيير كبير في خواصها الفيزيائية والكيميائية وذلك للحصول على مواد ذات خواص جديدة مهمة اقتصادياً وعملياً لتحضير مبادلات شاردية للكاثيونات [7][8][9]، لاستخدامها في تنقية المياه الصناعية أو تحلية مياه البحار أو تحسين خواص التربة، أو لتحضير مبادلات للأنيونات [10][11]، أو تحضير مبادلات كاتيونية وأنيونية معاً[12][13]. ولا تزال الاستفادة من الإطارات المستهلكة اقتصادياً وتقنياً بعيدة كل البعد عن المستوى المطلوب ويؤكد ذلك تزايد عدد الإطارات المطاطية المستهلكة في العالم [14].

2. الهدف من البحث العلمي

The Aim of Scientific Research

تكمن أهمية البحث في تخفيف العبء البيئي الذي تتسبب به نفاية العجلات المطاطية وذلك بتحويلها إلى مبادل كاتيوني رخيص الثمن وذو سعة جيدة، حيث يهدف البحث إلى زيادة الحلقات العطرية في النفاية المطاطية ثم سلفنتها لتحويل النفاية إلى مبادل كاتيوني مما يسمح بتنقية المياه الصناعية والزراعية، وتوفير المياه الصالحة للاستخدام التي تحتاجها منطقتنا بشكل كبير جداً وتخليص البيئة من مادة ملوثة مما ينعكس إيجابياً على التنمية الاجتماعية والاقتصادية.

المرتبطة بالعينة مساوية $m_t - 9$ ، ومن ثم نسبة
الروابط الثنائية المرتبطة بالتولوين (مرود التفاعل) تساوي:

$$\text{مرودود التفاعل} = \frac{m_t - 9}{7.66} \times 100\%$$

3-6- سلفنة النفاية المطاطية المدخل عليها البنزن:

لإجراء عملية سلفنة الناتج المدخل عليه التولوين، يوضع
الناتج في حوجلة مزودة بمبرد عكوس وميزان حرارة وخلات
ويصب فوقه ببطء حمض الكبريت الكثيف، حت الغمر
وتُحرك الجملة وتسخن الحوجلة ببطء حتى الدرجة 110
°C مع التحريك وتشغيل المبرد، ثم تسخن عند هذه الدرجة
لمدة 5 ساعات، ثم تبرد ويفصل الحمض الفائض.

يغسل ناتج السلفنة بالجليد المجروش ثم بالماء البارد
المقطر حتى الحموضة الضعيفة للرشاحة، ثم يجفف الناتج
هوائياً حتى ثبات الوزن. يعبر عن عملية السلفنة وفقاً
للتفاعل:

3-7- السعة الحمضية:

تُعرف السعة الحمضية بأنها عدد ميلي مكافئات الزمر
الحمضية (SO_3H) الموجودة في غرام واحد من المبادل
الشاردي المحضر. حُددت السعة الحمضية للمبادل
المحضر بنقع 1 غرام من المبادل المجفف هوائياً في حجم
معين (100 ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو
التركيز

(0.1 N) لمدة 3 أيام، وبعد النقع تمّ معايرة الرشاحة
بمحلول عياري من حمض كلور الماء وحسبت السعة
الحمضية من العلاقة التالية:

فيه 120 g من النفاية المطاطية، مع التحريك وبعد
الامتصاص الكامل للسائل يضاف 60 ml أخرى من
التولوين بالتدريج مع التحريك الجيد حتى الامتصاص الكامل
وتترك الجملة لليوم التالي، في اليوم التالي يضاف في
الحوجلة 90 ml من التولوين بالتدريج مع التحريك الجيد
ويتابع التحريك لمدة 3 ساعات ثم تترك الجملة 3-7 أيام
حيث يراق السائل ويجفف الناتج على الهواء لليوم التالي
لتبخير التولوين، ثم يغسل الناتج بالجليد المجروش ثم بالماء
المقطر البارد حتى الحموضة الضعيفة للرشاحة $\text{pH} > 3.5$
بعدها يجفف على الهواء حتى ثبات الوزن، سنرمز للوزن
الناتج ب mt يتم خلال هذه العمليات التفاعل على مرحلتين
وذلك على النحو التالي:

3-5- تحديد نسبة الروابط الثنائية في النفاية التي ارتبطت بالبنزن (مرودود التفاعل):

يتبين من تركيب العجلة المطاطية ووفقاً لأعمال سابقة
[15]، أن 120 g من النفاية المطاطية (ماركة أفاميا)
تحتوي حوالي 1 mol من الروابط الثنائية. لقد أجرينا
الدراسة على عينات من النفاية المطاطية المذكورة كتلتها
10 g فهي تحوي $10/120 = 1/12$ مول من الروابط
الثنائية، أي ممكن أن تضم كحد أعظمي $1/12$ مول من
التولوين أي $92/12 = 7.66$ g منه، وقد بينا ان العجلة
تتقد من 10% تقريباً من وزنها بسبب انحلال المواد
الثانوية فيها، أي يتبقى من العينة 9 g ، إذا كانت كتلة
العينة بعد ارتباطها بالتولوين هي mt، تكون كتلة التولوين

في حالة شوارد النيكل) وذلك وفق العلاقة:

$$N = (A/A_0) N_0$$

A_0 : الامتصاصية الضوئية للمحلول قبل غمر المبادل فيه.

A : الامتصاصية الضوئية للمحلول بعد غمر المبادل فيه وحلول التوازن.

وبالنسبة لشوارد الكالسيوم تم تحديدها بطريقة المعايرة بالكومبلكسون بوجود مشعر الميروكسيد وتحدد نقطة نهاية المعايرة بانقلاب اللون من الوردي إلى البنفسجي وذلك باستخدام العلاقة:

$$N = (V/V_0) N_0$$

V_0 : حجم محلول الكومبلكسون اللازم لمعايرة حجم معين

من المحلول الابتدائي للكاثيون قبل غمر المبادل فيه.

V : حجم محلول الكومبلكسون اللازم لمعايرة الحجم نفسه من محلول الكاثيون بعد غمر المبادل فيه وحلول التوازن.

السعة التبادلية هي القيمة العظمى للتبادل النوعي

3-9-معامل التوزيع:

تتألف جملة مبادل - محلول الكاثيون من طورين، الطور الأول هو هيكل المبادل الحاوي على الزمر الفعالة القادرة على استبدال الكاتيونات المدروسة والطور الثاني هو محلول الكاثيون المدروس، وعند نفع كتلة من الشكل الملحي للمبادل المدروس ضمن محلول حاوي على كاتيونات، تبدأ الكاتيونات بالحلول محل كاتيون الصوديوم وتستمر هذه العملية حتى حصول توازن ويكون عدد مكافئات الكاتيونات المستبدلة مكافئاً لعدد مكافئات الكاتيونات المغادرة حيث يسود توزيع متوازن للكاثيون المدروس بين طور المبادل وطور محلول الكاثيون. تحسب معاملات توزيع الكاثيون بين المبادل والمحلول وفقاً للعلاقة التالية:

$$\alpha_{\text{cation}} = \frac{X_{\text{cation}}}{N_{\text{cation}}}$$

α_{cation} : معامل التوزيع للكاثيون المدروس مقدراً بـ ml/g .

X_{cation} : التبادل النوعي للكاثيون المدروس في المحلول

$$X_a = \frac{(N_0 - N) V}{m}$$

N_0 : نظامية محلول NaOH قبل النقع مقدرة بـ meq/L

N : نظامية محلول NaOH بعد النقع مقدرة بـ meq/L

m : كتلة المبادل الجاف مقدرة بـ g.

V : حجم محلول NaOH مقدراً بـ ml.

X_a : السعة الحمضية للمبادل مقدرة بـ meq/g.

3-8-التبادل النوعي والسعة التبادلية:

تعتبر قدرة المبادل على استخلاص الكاتيونات من محاليلها المائية من أهم الخصائص التي تحدد الجدوى الاقتصادية وجودة المبادلات المحضرة. لذلك قمنا بدراسة الخواص التبادلية للمبادل المحضر بالنسبة للشوارد المدروسة. حدد التبادل النوعي للمبادل وذلك بأخذ 1g من المبادل على شكل ملح صوديومي وإضافته إلى حجم معين من محلول الكاثيون المدروس ذي التركيز الابتدائي (N_0) وتركه منقوعاً لمدة 72 ساعة، ولحساب التبادل النوعي تستخدم العلاقة:

$$X_{\text{cation}} = \frac{(N_0 - N) V}{m}$$

N_0 : التركيز الابتدائي للكاثيون المدروس مقدراً بـ g-eq/L.
 N : التركيز التوازني للكاثيون المدروس بعد حصول التبادل مقدراً بـ g-eq/L.

m : كتلة المبادل الجاف مقدرة بـ g.

V : حجم محلول الكاثيون مقدراً بـ ml المضاف إلى m غرام من المبادل.

X_{cation} : التبادل النوعي للمبادل بالنسبة للكاثيون المدروس مقدرة بـ meq/g.

تم تحديد N في حالة شوارد النحاس والنيكل بطريقة طيفية، حيث يتم قياس الامتصاصية عند طول موجة الامتصاص الأعظمي (812 nm في حالة شوارد النحاس و 389 nm

3-11-ماء الانتفاخ:

يُعرف ماء الانتفاخ بأنه كمية الماء التي يمتصها غرام واحد من المبادل الجاف، إنَّ ازدياد الزمر الفعالة يؤدي إلى ازدياد سعة المبادل الذي يقود إلى ازدياد ماء الانتفاخ وبالتالي زيادة تفتح بنيتها وزيادة كمية الماء الداخلة لهيكل المبادل وازدياد تركيز الأيونات القابلة للتبادل في المحلول الداخلي. حُدثت كمية ماء الانتفاخ بأخذ 1g من المبادل المجفف هوائياً

ونقعها بالماء المقطر حتى توقف الانتفاخ (مدة 72 ساعة) وتحديد وزنها، ثم تجفيفها عند الدرجة 105°C حتى ثبات الوزن وذلك باستخدام العلاقة التالية:

$$W = \frac{m^* - m}{m}$$

m^* : وزن العينة بعد النقع بالماء المقطر مقدرة بالغرام
 m : وزن العينة بعد التجفيف عند الدرجة 105°C حتى ثبات الوزن.

W : كمية ماء الإنتفاخ $\text{g H}_2\text{O} / \text{g}$

3-12-ثبات المبادل تجاه عمليات التنشيط:

تهدف عملية تنشيط المبادل إلى تكرار استخدامه، ونختبر هذه العملية للتأكد من الثبات الفيزيائي لهيكل المبادل المحضر، وتأثير عمليات التنشيط على قدرته التبادلية بالنسبة للكاتيونات المدروس (النحاس)، تجرى عملية تنشيط المبادل المحضر والمستهلك في عملية تبادل الشوارد المعدنية وذلك بنقعه في محلول كلوريد الصوديوم 3N وتركه لليوم التالي مع التحريك بين فترة وأخرى، ثم إزالة السائل وإضافة دفعة ثانية منه وتكرر العملية حتى زوال لون شوارد النحاس، ثم غسله من بقايا كلوريد الصوديوم وتجفيفه هوائياً.

4. النتائج والمناقشة Result and dissections

4-1-مردود التفاعل

أُجريت عملية ربط النفاية المطاطية بالتولوين وفقاً للطريقة

مقدراً ب meq/g .

N_{cation} : التركيز التوازني للكاتيون المدروس مقدراً بـ g-eq/L

3-10-معامل الفصل:

إنَّ لمعامل الفصل أهمية كبيرة في دراسة خواص المتبادلات حيث يعطي فكرة عن انتقائية المبادل لأحد الكاتيونات المتواجدة في المحلول وعن قوة ارتباط الكاتيون بهيكل المبادل والقدرة التنافسية للكاتيون المدروس على احتلال المراكز الفعالة في هيكل المبادل بوجود كاتيونات أخرى.

تمَّ حساب معامل الفصل للكاتيون المستبدل بالنسبة لكاتيون الصوديوم من أجل المبادل المحضر وذلك باستخدام العلاقة

$$\beta_{\text{cation}} = \frac{\alpha_{\text{cation}}}{\alpha_{\text{Na}}}$$

β_{cation} : معامل فصل الكاتيون المدروس مقدراً ب ml/g .
 α_{cation} : معامل التوزع للكاتيون المدروس مقدراً ب ml/g .
 α_{Na} : معامل التوزع لكاتيون الصوديوم مقدراً ب ml/g .
 وقد حُسب معامل التوزع لكاتيون الصوديوم من العلاقة

$$\alpha_{\text{Na}} = \frac{X_{\text{max}} - X_{\text{cation}}}{N_{\text{ocation}} - N_{\text{cation}}}$$

α_{cation} : معامل التوزع لكاتيون الصوديوم مقدراً ب ml/g .
 X_{max} : السعة التبادلية للمبادل بالنسبة للشاردة المعدنية وقد أعتبرت مساوية للسعة الحمضية للمبادل

X_{cation} : التبادل النوعي بالنسبة المعدنية المدروسة في المحلول مقدراً بـ $\text{mg-eq } N_{\text{ocation}}$: التركيز الابتدائي للكاتيون المدروس مقدراً ب g-eq/L
 N_{cation} : التركيز التوازني للكاتيون المدروس مقدراً ب g-eq/L

$X_{\text{max}} - X_{\text{cation}}$: عدد ميلي مكافئات كاتيون الصوديوم في غرام واحد من المبادل عند حلول التوازن.

$N_{\text{ocation}} - N_{\text{cation}}$: عدد مكافئات كاتيون الصوديوم في لتر من المحلول عند حلول التوازن.

جدول (2): تغير التبادل النوعي بالنسبة لكاتيون النحاس بتغير حجم المحلول وتغير تركيزه

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	4.5	4.4	4.3	4.2	4
0.05 N	4	3.9	3.7	3.4	3
0.04 N	3.5	3.4	3.2	2.9	2.6
0.03 N	2.9	2.8	2.6	2.4	2.1
0.02 N	2.2	2.1	2.0	1.9	1.5
0.01 N	1.4	1.3	1.2	1.1	0.8

الشكل (1): تغير التبادل النوعي بالنسبة لكاتيون النحاس بثبات تركيز المحلول وتغير حجمه

جدول (3): تغير التبادل النوعي بالنسبة لكاتيون النيكل بتغير حجم المحلول وتغير تركيزه

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	4.0	3.9	3.8	3.6	3.4
0.05 N	3.1	3.0	2.9	2.7	2.3
0.04 N	2.8	2.7	2.6	2.4	2.1
0.03 N	2.3	2.2	2.1	1.9	1.7
0.02 N	1.7	1.6	1.5	1.4	1.2
0.01 N	1.0	1.0	0.9	0.8	0.7

الشكل (2): تغير التبادل النوعي بالنسبة لكاتيون النيكل بثبات تركيز المحلول وتغير حجمه

المعروضة في القسم العملي (الفقرة 3-4) في شروط حرارية وأزمنة تفاعل مختلفة، وعرضت النتائج في الجدول (1)، فحصلنا على القيم الواردة في الجدول لكتلة العينة بعد ارتباطها بالتولوين m_t ، وحسبنا قيم المردود وفقاً للفقرة (3-5).

جدول (1): نتائج حساب المردود وفق شروط تفاعل مختلفة:

العينات	T ₄	T ₃	T ₂	T ₁
مدة التفاعل	30 ساعة متقطعة	7 أيام	5 أيام	3 أيام
درجة الحرارة	50 °C	الدرجة العادية	الدرجة العادية	الدرجة العادية
مردود التفاعل %	54.1	51.4	42.5	33.4

وفقاً لما سبق فإن أفضل طريقة للعمل كانت وفق الشروط التي طبقت على العينة T₃، لذلك أختيرت لتحضير المبادل.

4-2- السعة الحمضية:

حددت السعة الحمضية للمبادل الذي أدخل عليه التولوين بنقع 1g من المبادل المأخوذ بشكله الحامضي في 100 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 N لمدة 3 أيام مع التحريك بين فترة وأخرى ومعايرة كل من المحلول الابتدائي والرشاحة، واستخدام المعادلة المعروضة في القسم العملي الفقرة (3-7) لحساب السعة الحمضية، حيث بلغت السعة الحمضية القيمة 4.5 meq/g.

4-3- التبادل النوعي:

تمّ تحديد التبادل النوعي للمبادل بالنسبة لكاتيونات النحاس والنيكل والكالسيوم وفقاً للفقرة (3-8) وذلك بإضافة 1 g من المبادل المحضر مأخوذاً بشكله الملحي الصوديومي إلى المحاليل ذات الحجوم التالية مقدرة ب ml والتركيز التالية مقدرة ب eq/l فحصلنا على النتائج التالية:

المحلول عند حجم ثابت

جدول (6): نتائج حساب معاملات التوزع لكاتيون النيكل مقدرة بـ ml/g

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	43	43	43	44	52
0.05 N	71	70	72	73	85
0.04 N	80	80	81	83	111
0.03 N	89	90	91	93	136
0.02 N	100	100	102	102	150
0.01 N	133	133	135	142	186

الشكل (5): دراسة تغير معامل التوزع لكاتيون النيكل كنسبة لتركيز

المحلول عند حجم ثابت

جدول (7): نتائج حساب معاملات التوزع لكاتيون الكالسيوم مقدرة بـ ml/g

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	36	36	36	37	41
0.05 N	61	60	60	63	85
0.04 N	70	71	71	76	100
0.03 N	77	80	80	86	114
0.02 N	85	85	87	96	135

جدول (4): تغير التبادل النوعي بالنسبة لكاتيون الكالسيوم بتغير حجم المحلول وتغير تركيزه

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	3.4	3.3	3.2	3.1	2.9
0.05 N	2.7	2.6	2.5	2.4	2.3
0.04 N	2.5	2.4	2.3	2.2	2.0
0.03 N	2.0	2.0	1.9	1.8	1.6
0.02 N	1.5	1.4	1.4	1.3	1.2
0.01 N	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6

الشكل (3): تغير التبادل النوعي بالنسبة لكاتيون الكالسيوم بثبات تركيز المحلول وتغير حجمه

نلاحظ مما سبق أن التبادل النوعي يزداد بازدياد حجم محلول الكاتيون وبازدياد تركيزه الابتدائي، حيث تؤدي زيادة حجم المحلول وزيادة تركيزه إلى ازدياد كمية الكاتيونات وبالتالي زيادة قدرتها التنافسية مع كاتيون الصوديوم للارتباط بهيكل المبادل.

4-4-معامل التوزع:

تمّ تحديد معاملات التوزع للمبادل بالنسبة لكاتيونات النحاس والنيكل والكالسيوم

جدول (5): نتائج حساب معاملات التوزع لكاتيون النحاس مقدرة بـ ml/g

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	49	49	50	53	67
0.05 N	95	97	98	103	150
0.04 N	106	108	109	114	186
0.03 N	120	122	122	131	233
0.02 N	141	142	150	181	300
0.01 N	49	49	50	53	67

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	0.62	0.67	0.76	0.88	1.59
0.05 N	0.31	0.34	0.43	0.54	0.89
0.04 N	0.25	0.29	0.35	0.45	0.97
0.03 N	0.18	0.21	0.27	0.34	0.85
0.02 N	0.12	0.14	0.17	0.22	0.55
0.01 N	0.08	0.10	0.12	0.16	0.31

جدول (10): نتائج حساب معاملات الفصل مقدرة بـ ml/g لكاتيون الكالسيوم عن كاتيون الصوديوم

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	0.23	0.25	0.31	0.41	0.74
0.05 N	0.18	0.20	0.25	0.36	0.89
0.04 N	0.17	0.20	0.25	0.36	0.80
0.03 N	0.12	0.16	0.20	0.29	0.63
0.02 N	0.08	0.10	0.12	0.20	0.46
0.01 N	0.04	0.04	0.06	0.10	0.22

4-6- ماء الانتفاخ:

بلغ ماء الإنتفاخ القيمة $\text{g H}_2\text{O} / \text{g}$

(0.49) للشكل الحمضي والقيمة $\text{g H}_2\text{O} / \text{g}$ (0.61)

للسلح الملحي.

4-7- ثبات المبادل تجاه عمليات التنشيط:

وكانت النتائج على النحو التالي:

عدد مرات التنشيط	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
السعة التبادلية	4	4	4	4	4	3.9	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8

نلاحظ أن المبادل المحضر يحافظ على سعة تبادلية ثابتة عملياً تجاه عمليات إعادة التنشيط.

5-الاستنتاجات Conclusions:

- حُضر مبادل للكاتيونات بإدخال حلقات التولوين العطرية إلى النفاية المطاطية ثم سلفنتها بحمض

الشكل (6): دراسة تغير معامل التوزع لكاتيون الكالسيوم كتابع لتركيز المحلول عند حجم ثابت

نلاحظ مما سبق تناقص معامل التوزع بزيادة حجم المحلول عند ثبات التركيز، إن تزايد حجم المحلول يؤدي إلى زيادة التركيز التوازني للكاتيون في المحلول وزيادة التبادل النوعي، غير أن حدة تزايد التبادل النوعي مع تزايد حجم المحلول تتناقص ثم تتوقف، أي أن ازدياد حجم المحلول يؤدي إلى زيادة كبيرة في مقام العلاقة ($\alpha = X/N$) مقارنة مع الزيادة في بسط العلاقة، كما يلاحظ تزايد معامل التوزع بإنقاص التركيز الابتدائي للكاتيون، ويُعزى هذا للانخفاض الشديد في التركيز التوازني للكاتيون.

4-5- معامل الفصل:

نعرض في الجداول التالية قيم معاملات فصل الكاتيونات المدروسة عن كاتيون الصوديوم

جدول (8): نتائج حساب معاملات الفصل مقدرة بـ ml/g لكاتيون النحاس عن كاتيون الصوديوم

الحجم التركيز	500	400	300	200	100
0.1 N	44.30	5.44	3.60	3.72	5.33
0.05 N	1.52	1.57	1.51	1.59	3.00
0.04 N	0.74	0.83	0.90	1.03	2.54
0.03 N	0.43	0.50	0.56	0.74	2.04
0.02 N	0.27	0.31	0.40	0.66	1.50
0.01 N	0.16	0.20	0.24	0.40	0.86

جدول (9): نتائج حساب معاملات الفصل مقدرة بـ ml/g لكاتيون النيكل عن كاتيون الصوديوم

209-224. 2002.

- [9] ABDEL-BARY E.M., FALAZI B., YEHIA A.A., Application of sulfated waste rubber powder as ion exchanger, 3d Arab International Conference on Polymer Science and Technology, Vol. (2), 636p. Sept. 4-7, Mansoura Univ., Mansoura, Egypt. 1995.
- [10] WOLF F., WEISE M., LINDAU S., ECKERT S., Synthesis and Application of Ion-Exchangers Based on Elastomers-Re-Use of Waste Tire Materials Based on Styrene-Butadiene Co-Polymers, Plastic and Kaushik, Vol. 28 issue(2)69-71. 1981.
- [11] FALAZI B., SOBAHI A., The Preparation of Anionic and Mixed Exchangers from Rubber Waste, Damascus University Journal for Basic Science, 17 (1), 95-108. 2001.

[12] فلازي بهجت، سليمان أحمد، " تحضير مبادلات شاردية بالتكاثف المتعدد للأينيلين والفورم ألدهيد في هيكل ناتج تفاعل نفاية العجلة المطاطية مع بلاماء حمض المالينيك " مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الأساسية، العدد (72) لعام 2010م.

[13] فلازي بهجت، الرميان فهد، ملاح عبد الرحمن، " تحضير مبادلات مختلطة وتحديد سعاتها ودرجات انتفاخها في الماء وثباتها الميكانيكي والحراري " رسالة دكتوراه، جامعة حلب، كلية العلوم 2010م.

[14] HAYASHI H., One Dozen Uses for Old Tire and Tubes. The Appropriate Technology, Information Center, India. 1996.

[15] فلازي بهجت، كده سعود، " تحضير مبادلات شاردية من إطارات العجلات المطاطية المستهلكة وإجراء دراسة كيميائية فيزيائية على النواتج " رسالة ماجستير، جامعة حلب، كلية العلوم 2013م.

الكبريت حيث تم اختيار شروط مختلفة للتفاعل وتبين

أن أفضل مرود كان عند الدرجة العادية من الحرارة

وعند أزمنة تفاعل مرتفعة نسبياً

- بلغت السعة الحمضية القيمة (4.5) meq/g

- كان للمبادل المحضر قدرة جيدة على مبادلة الكاتيونات

(النحاس - النيكل - الكالسيوم) من محاليلها المائية.

- وجد أن المبادل المحضر يحافظ على سعة تبادلية ثابتة

عملياً تجاه عمليات إعادة التنشيط.

6-المراجع(References)

- [1] Makarov V.M., Drozdovski V. F., **Reprocessing of Tire and Rubber Wastes Recycling from the Rubber Products Industry**, 1st Eng. Ed, Ellis Harwood, chi Chester, 209 pp., 1991.
- [2] GOODYEAR C., 1844-U.S. patent No. 3,633. June 15.
- [3] FIX S.R., Microwave DE vulcanization of Rubber. Elastomeric, 112 (6), 38-48. 1980.
- [4] SCHAEFER R., ISRINGAUS R. A., Reclaimed Rubber Technology, 3rd edition, Morton, M., ed., Van No strand Reinhold Company, New York, 505. 1987.
- [5] ROY C .H .DARMSTADT, Carbon Recovered from Rubber Waste by Vacuum Pyrolysis : Comparison with Commercial Grades, International Conference on Rubbers, Calcutta, India. December 12-14, 1997.
- [6] GREBENKINA Z .I., et al., Asphaltic-Concrete Road Pavement Construction Handbook", soyuzdornii, Moscow, 142; 1976, Methodological Recommendation On the Construction of Asphaltic-Concrete Pavements with Rubber Crumb Used, Soyuzdornii, Moscow, 18. 1978.
- [7] FALAZI B., Preparation and Study of Ion-Exchange from Sulphonated Scrap Tires and Products of Poly-Condensation of Phenol Sulphonic Acid and Formaldehyde, Res. J. of Aleppo Univ. Basic Science Series, (57), P. 19. 2007.
- [8] FALAZI B., AMINE M., KEDA S., Reaction of Maleic Anhydride with Waste Rubber, Res. J. of Aleppo Univ. Basic Science Series, (37),

Preparation of cationic exchanger by increasing the aromatic toluene rings in vulcanized rubber waste and then sulfonation and studying some of its chemical properties

Aisha Khalaf and Bahjat Falazi,

Chemistry Department, College of Science, Aleppo University, Aleppo City, Syria

Abstract: Taking place in the world on a large scale, attempts to re-use of materials manufactured and consumed in order to maintain as much as possible on raw materials and in order to reduce environmental pollution, and Polymers such as rubber and plastics are at the forefront of these materials, so there is a need to try to eliminate them in useful areas. In this research we prepared a cation exchanger by treating vulcanized rubber waste; the waste was grinded into small pieces except the layer containing steel wire. It is then processed with sulfuric acid and toluene to introduce aromatic toluene rings into the binary bonds found in polybutadiene and polyisoprene, which represent about half the weight of the wheel. In the next stage sulfonation of aromatic rings resulting in sulfuric acid occurred, In the next stage, the sulfonating of the aromatic rings produced with sulfuric acid occurred, thereby obtaining a cation exchanger. Determine the reaction yield, optimum conditions for conducting the reaction, and studies some chemical-physical properties of the prepared exchanger (acid capacity, exchange capacity, distribution coefficients, bloating water, separation coefficients). Also, the stability of the exchanger towards reactivations was studied. The prepared exchanger is characterized by good acidic and reciprocal capacity and stability toward reactivation processes.

Keywords: acid capacity, exchange capacity, distribution coefficient of studied cation