امتزاز النفتلين من الماء باستعمال الكوك النفطي المنشط بالصهر القلوي

د. حسان الحاج إبراهيم
د. ناصر النايف
قسم الهندسة الكيميائية ، جامعة البعث

الخلاصة :

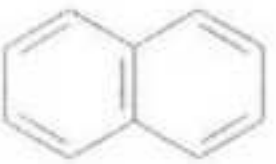
تم في هذه الدراسة اختبار قدرة الكوك النفطي السوري بعد تنشيطه بطريقة الصهر القلوي بهدرسيد البوتاس على امتزاز النفتلين من الماء ودراسة العوامل المتغيرة المؤثرة في هذا الامتزاز . وقد دلت هذه الدراسة على أنه يمكن تمثيل المعطيات التجريبية المتعلقة بامتزاز النفتلين باستعمال الكوك النفطي المنشط بمعادلة لانگموير وفرويندلش .

كلمات مفتاحية : كوك منشط ، كوك نفطي ، الامتزاز ، نفتلين

مقدمة

تعد مشكلة تلوث المياه بالمركبات العطرية من المشكلات المهمة . والمركبات العطرية مركبات غير متطرفة في إجمالها ولكنها أكثر تطرفاً من المركبات الخطية المماثلة لها في عدد ذرات الكربون فهي لذلك أقل بخراً منها وأشد ذوباناً في الماء . والمقادير المقتدرة من المركبات العطرية التي يمكن إدراكها من مذاقها أو نتنها في الماء مقادير صغيرة بالغة الصغر ، وقد تكفي بضع مكروغرامات منها في اللتر لتجعل الماء شَرِيباً (لا عذوبة فيه) أو تجعله شَروباً لا يستساغ (World Health Organization, 2005) .

والمركبات العطرية المضاعفة الحلقات مركبات ملوثة مسمومة ومن المواد التي قد تحدث السرطان ، وهي مواد بعد ذلك خفيفة الحركة شبه متطايرة وشبه ثابتة لا يسهل التخلص منها كما لا يسهل تفكيكها بالمواد الحيوية ، بل إنها قد تثبط التدابير الحيوية التي قد تستعمل في معالجة المياه . وقد توجد هذه المركبات في النفط ، وتغلب فيها عندئذ مركبات النفتلين ومنها النفتلين الميتيلي ، وقد تنطلق هذه المركبات عند احتراق الوقود احتراقاً ناقصاً (Williams, 1990) ، ومن معامل صناعة الكوك وغيرها . ويظهر تحليل الغُسالة والمياه المستعملة في كثير من الأحيان وجود هذه المركبات فيها ، ولذلك تضبط نسبتها في مواصفات المياه العالمية (World Health Organization, 2006) . وقد اختير النفتلين في هذه الدراسة ليكون مثالاً لسائر المركبات العطرية المضاعفة الحلقات لأنه من أكثر هذه المركبات وجوداً في المياه المستعملة الصناعية .



والنفتلين ($C_{10}H_8$) مركب عطري مؤلف من حلقتين بنزوليتين عدد الكربون المكافئ له 11.69 ، وهو مادة بلورية بيضاء بخورة تستعمل في حماية الملابس من العث والحشرات ، وهي مادة يسهل تصعدها في درجات الحرارة المألوفة ويبلغ مقدار

ذوبانها في الماء نحو 30 ملغ في اللتر ، ويعد الماء ملوثاً بالنفتلين إذا زادت نسبته فيه على 0.1 ملغ في اللتر (World Health Organization, 2005) . وقد يؤدي التعرض لمقادير كبيرة من النفتلين إلى الإضرار بالخلايا الحمر في الدم أو إتلافها ، كما قد يؤدي إلى الغثيان والتقيؤ والإسهال واليرقان ، ثم إن النفتلين وفق تصنيف الوكالة العالمية لأبحاث السرطان من المواد التي قد تحدث السرطان . كذلك يمكن لمسحوق النفتلين أن يشكل مع الهواء مزيجاً منفجراً .

وقد بينت الدراسات والأبحاث المجراة أن الامتزاز هو من خير الطرائق الناجعة في معالجة المياه الملوثة بالمركبات العطرية ، فالمركبات العطرية هي من أسهل المواد امتزازاً ومنها النفتلين والمركبات العطرية المضاعفة الحلقات ومبيدات الحشرات والأعشاب [1] والمركبات الهدربونية ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة كالأصبغة والبنزين ومركبات الأمينات وغيرها . ومع أن الأبحاث المجراة في امتزاز المركبات العطرية المضاعفة الحلقات كثيرة فإنها تكاد تقتصر في معظمها على امتزاز هذه المركبات في الطور الغازي مع قلة الأبحاث المتصلة بامتزازها من المحاليل المائية وغيرها (Concepción Ovín Ania, 2007; Moreno-Castilla, 2004) ، وإن كان هذا الامتزاز من المحاليل التي تتعدد فيها المركبات أكثر تعقداً من الامتزاز من الطور الغازي لما قد يحدث من تفاعل بين هذه المركبات ، وتأثير ذلك في قدرة الماز على امتزاز المواد المنحلة في المحلول أو بعضها دون امتزاز المذيب ، ويظهر ذلك خاصة في حالة المحاليل المرقّـقة التي يرتفع فيها تركز المذيب كما هو الحال في محاليل المركبات العطرية المضاعفة الحلقات في الماء .

ويعد الامتزاز بالكربون من أفضل الطرائق الناجعة في إخلاص الماء من المواد الملوثة والمركبات الهدربونية الذائبة فيه ، واستعماله في ذلك قديم ، فقد استعمله العرب منذ القديم في إزالة كدرة الماء الكدر ، فكانوا إذا اضطروا إلى شرب الماء الكدر ألقوا فيه جمراً ملتهباً يطفأ فيه (ابن قيم الجوزية ، 1428) . ونحو ذلك ما

[1] DDT, aldrin, chlordane, BHCs, heptachlor .

حدث في الصين قبل بضع سنوات ، فقد انفجر بعض المعامل الكيميائية في الصين فتسرب إثر ذلك مقدار كبير من البنزول في نهر سِـنْگ هُـوا جِـيانْـگ تشكلت منه طُـفاوة (Slick) امتدت نحو أربعين ميلاً ، فلم يجد السلطان خيراً من الكربون المنشط يقذف به في النهر لإخلاصه من البنزول فيه .

والكربون المنشط من أفضل المواد المازة كفاءة ومن أكثرها استعمالاً في امتـزاز الشوائب وفصلها ، ويمكن به امتزاز عدد كبير من المواد في درجات مختلفة مـن الحرارة ، كما يمكن به كذلك فصل البكتيرية والـخُـمات والمواد الهدربونية التـي يصعب فصلها (Ghose, 2002) . والكربون المنشط ذو بنية منخربة تتـألف من نخاريب مختلفة في أشكالها وحجومها . ويمكن إجمالاً تصنيف النخاريـب فـي شكلين أساسيين : نخاريب مستطيلة تصنف وفق عرضـها ، ونخاريـب مـستديرة تصنف وفق قطرها ، وهو تصنيف كان اقترحه Dubinin ثـم أقـره جمهـور العلماء الكيميائيين [2] . وتقسم النخاريب في الكربون المنشط إلـى ثلاثـة أقـسام : نخاريب دقيقة (Micropores) يقل قطرها عن 2 نانو متر ، وتشكل مـساحة سطحية كبيرة تبلغ نحو 95 ٪ من المساحة السطحية الكليـة للكربـون المنـشط ، ونخاريب متوسطة (Mesopores) تختلف أقطارها بين 2 و 50 نانو متـر ، وهي لا تشكل إلا نحو 5 ٪ من المساحة السطحية للكربون المنـشط ، ونخاريـب كبيرة (Macropores) يزيد قطرها على 50 نانو متر وقد يبلغ فـي نهايتـه العظمى إلى بضعة آلاف نانو متر ، ولا أثر لهذه النخاريب الكبيرة فـي المـساحة السطحية ، فلا تزيد مساحتها السطحية على 0.5 م^2/غ ، وهي تشكل مع ذلك أقنية تنتقل فيها جسيمات المزيز إلى النخاريب الدقيقة والمتوسطة . وتدل الدراسة التـي قام بها نفر من الباحثين على أن النخاريب الدقيقة التي يقل قطرهـا عـن نـانومتر واحد هي التـي تمـسك فـي الغالـب النفتلـين الممتـز مـن محلولـه المـائي (Concepción Ovín Ania, 2007) .

[2] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

والكربون المنشط جسم غير متطرف لا يجتذب الماء ، فيقال إنه كَـلِـــب علـى التشبيه بصاحب الـكَـلَـب الذي يفزع من الماء إذا رآه ويموت عطـشاً ، وهـو أكثر انجذاباً نحو الزيوت والمواد الهدربونية منه نحو الماء . ومـن المعـروف أن امتزاز الذوّب غير المتطرف من المحلول يكون أكبر على الماز غير المتطـرف ، ولكن المذيب لا بد أن يكون عندئذ متطرفاً كالماء لكي يكون انجذاب جزئيات الذوب نحو سطح الماز وامتزازها أكبر من انجذاب جزيئات المذيب . لذلك يسهل ارتبـاط الكربون المنشط بالكربون الهدربوني الذائب في الماء ، علـى خـلاف الكربـون الهدربوني الذائب في المذيبات الهدربونية غير المتطرفـة كالهبتـان (Cabal et. al., 2009) . وتستطيع دقاق الكربون المنـشط مَـيْـز جزيئـات المواد الهدربونية ، واختيار امتزازها من الماء على غيرها من المواد الذائبة فيـه ، ولا سيما امتزاز ما كان كبير الحجم من جزيئات المواد الهدربونية وغير متطـرف كالمركبات العطرية عامة والمركبات العطرية المضاعفة الحلقات خاصة كالنفتلين . وليس من اليسير مع ذلك تبين ما بين امتزاز المركبات المتطرفة وغير المتطرفـة من فارق ودراسة ما يحدث في الامتزاز عند السطح الفاصل بين الجـسم الـصلب والسائل في ذلك ، وإن ذهب جمهور العلماء إلى أن إمساك الجسم الماز للمركبـات غير المتطرفة يعود إلى القوى المشتتة خلافاً لامتزاز المركبات المتطرفة الذي ينجم غالباً عن التأثير المتبادل بين جزيئات المـاز والمزيـز (Radovic, et. al., 2000) . وترتبط قدرة الكربون المنشط على امتزاز المواد الهدربونيـة الذائبة في الماء بشيعان الجسيمات نحو السطح الخارجي للكربون ثم شـيعانها فـي داخل النخاريب . وتزداد قوة التجاذب بين الكربون والجزيئات الممتزة إذا اقتربـت هذه الجزيئات في حجومها من حجوم النخاريب ، وكان حجم النخاريب كافياً لدخول الجزيئات الممتزة فيها دون زيادة كبيرة أو فضل . وأهم العوامل المؤثرة في قـدرة الكربون المنشط على الامتزاز : طبيعة المركبات الكيميائيـة منفـردة منفـصلة أو مجتمعة مختلطة ، وزمن المعالجة ، ودرجة الحرارة .

ولإخلاص الماء من المواد الهدربونية الذائبة فيه طرائق ثلاث ، فقد يكون ذلك بترشيح الجسيمات الكبيرة منها ، أو يكون برين بعضها على السطح الخارجي للكربون المنشط ، أو قد يكون بامتزاز المواد الهدربونية التي يقل تطرفها . والكربون اذا امتز مقادير كبيرة من المواد يفقد نشاطه وقدرته على الامتزاز ، فيقال إنه قد استهلك [3] . ومن الممكن مع ذلك تنشيط هذا الكربون المستهلك بتسخينه إلى درجة مرتفعة من الحرارة ، وإن كان امتزاز المركبات العطرية بالكربون المنشط تدبيراً غير منعكس كما يستدل على ذلك من وجود تراخٍ كبير بين الامتزاز والمج (Tamon, 1996; Lee et. al., 2000; Tamon and Okazaki, 1996) . ويمكن جعل الامتزاز منعكساً مع ذلك وتسهيل المج باستعمال أنواع خاصة من الكربون المنشط .

الكوك النفطي

والمواد التي يمكن الحصول على الكربون المنشط منها كثيرة ، منها الفحم الحجري والخث والقار والخشب والوقود الحيوي والنُفايات والفضول الزراعية (Cabal, et. al., 2009a) ، ومنها النفط ولا سيما النفط الثقيل القاري الذي يعالج للحصول على الكوك النفطي منه . وغالباً ما يكون هذا الكوك النفطي نتاجاً قليل القيمة ترتفع فيه نسبة الكبريت ارتفاعاً يجعله غير صالح للاستعمال المباشر أو غير مرغوب فيه ، كما هو الحال في الكوك النفطي الذي تُنْتِجه مصفاة النفط في حمص ، حيث تتراكم فيها مقادير كبيرة من هذا الكوك النفطي الرخيص الثمن القليل الاستعمال . لذلك كان من المفيد محاولة الاستفادة من هذا الكوك المتراكم بالحصول منه على كربون منشط صالح للاستعمال في طرائق الامتزاز . وقد بينت التجارب السابقة المجراة أنه يمكن الاستفادة من الكوك المنشط في معالجة الماء الملوث بالمشتقات النفطية ، وأنه لا يقل في أدائه في ذلك عن الكربون المنشط التجاري . وقد أمكن باستعمال الكوك المنشط تحقيق كفاءة في الفصل بلغت 86 ٪ عند استعمال الشروط المثلى من درجة الحرارة والزمن ونسبة

---

[3] Spent (ك) .

المادة الممتزة إلى مقدار الكوك المستعمل (الحاج إبراهيم والنايف ، 2005) . كذلك بينت التجربة أنه يمكن الاستفادة من الكوك المنشط في إخلاص الأغواز من أكاسيد الكبريت والنترجين وأبخرة الزئبق وغيرها من المواد المسمومة (Tsuji and Shiraishi, 1997; Lee et. al., 2006) ، وفي معالجة الغاز المعدني وإخلاصه من الأغواز الحمضية فيه ولا سيما إكسيد الكربون الثاني (الحاج إبراهيم والنايف ، 2007) .

والمساحة السطحية للكوك النفطي منخفضة ، وقد قيست هذه المساحة لأنواع خليطة من الكوك النفطي السوري بطريقة BET [4] ، وذلك باستعمال النترجين السائل في درجة منخفضة من الحرارة (-173 °م) . وتختلف المساحة السطحية للكوك النفطي السوري بين 0.04 و 0.23 م^2 / غ ، ويعود هذا الاختلاف إلى أن العينات التي تم اختبارها كانت عينات خليطة من الكوك تحتوي على نسب مختلفة من أنواع الكوك النفطي .

وتبين الدراسة النظرية للخصائص المختلفة لأنواع الكوك النفطي السوري أن النوع الإسفنجي المنخرب غير المتبلور هو أصلح هذه الأنواع التي يمكن الحصول منها على كربون منشط صالح للاستعمال في الامتزاز (الحاج إبراهيم ، 2005) . وتدل الدراسات السابقة في هذا المجال أنه يمكن مضاعفة مقدرة هذا الكوك على الامتزاز بتنشيطه (Shawwa, et. al., 1999) . ويمتاز هذا النوع من الكوك كذلك على أنواع الكوك الأخرى بانخفاض نسبة الإكسجين فيه حتى 1.7 ٪ ، في حين قد ترتفع نسبة الإكسجين في بعض أنواع الكوك الأخرى إلى 3 ٪ (الحاج إبراهيم ، 2005) . ولنسبة الإكسجين في الكوك أثر كبير في كفاءة امتزاز النفتلين من المحاليل المائية كما أبدت ذلك الدراسة التي قام بها نفر من الباحثين توصلوا من دراستهم إلى أن انخفاض نسبة الإكسجين في الكربون المنشط يزيد من كفاءة امتزاز النفتلين ، لأن الإكسجين بما يشكله من جُمّاع المركبات

---

[4] Brunauer-Emmett-Teller method .

الـمُـمـاهة [5] يعوق النفتلين عن بلوغ النخاريب الداخلية (Concepción Ovín Ania, 2007) أو يقلل من قدرة الكربون على إمساكها إذا قل تركز النفتلين في المحلول (Cabal, et. al., 2009a) .

وقد تم الحصول على عينات الكوك الإسفنجي المنخرب من أكوام الكوك الموجـودة غربي مصفاة حمص ، بفصلها عن سائر أنواع الكوك ، وقد أجريت علـى الكـوك عملية المعالجة الأولية وذلك بتجفيفه في جو المخبر ، ثم جفف الكـوك فـي فـرن درجة حرارته 110 °م ، ثم جرشت عينات الكوك في مطحنة كهربائية ، ونخلـت باستعمال منخل قطره 6 مم وأهمل الكوك المسحوق الذي قل قطر حبيباته عـن 6 مم . ويبين الجدول (1) نتائج تحليل هذا الكوك .

تنشيط الكوك النفطي :

لتنشيط الكوك طريقتان أساسيتان هما التنشيط الحراري بوجود بخار الماء (الحـاج إبراهيم والنايف ، 2005) ، والتنشيط الكيميائي . ومع أنه يمكـن باتبـاع هـاتين الطريقتين كلتيهما تنشيط الكوك وزيادة مساحته السطحية ونخربته ، فـإن بينهمـا فارقاً مهماً في حجوم النخاريب المتشكلة إثر التنشيط ، إذ تدل التجربـة علـى أن التنشيط الكيميائي يزيد من نسبة النخاريب الدقيقة (التي يقل قطرها عن 2 نانو متر) في حين يزيد التنشيط الحراري من النخاريب الأكبر في حجومها ، ويقترح بعـض الباحثين تفسير ذلك بنسبة الأغواز المتشكلة في أثناء التنشيط الكيميائي وأثرها فـي فتح النخاريب (Cabal, et. al., 2009a) . وإجمالاً فـإن طرائـق التنشيط الكيميائي هي من أفضل الطرائق الحديثة المقترحة لتنشيط الكـوك وزيـادة مساحته السطحية ، والتي يمكن بها زيادة النخاريب الدقيقة في الكوك زيادة كبيـرة (Lee et. al., 2000) ، وإخلاصه من المواد المعدنية فيه (Illán, et. al., 1996) . ومن أهم هذه الطرائق صهر الكـوك مـع هدرسـيد البوتاس (أي ماءات البوتاس) أو معالجته مـع هدرسـيد الـصديوم (Jager, 1997; Nurlatifah and Pudiyanto, 1996

[5] Hydration clusters .

Prinsloo and) ، ويفضل هدرسيد البوتاس لأنه يمكن بتنشيط الكوك به زيادة المساحة السطحية زيادة كبيرة (400 – 2,900 م^2/غ) (Mochida et. al., 2006; Mitani et. al., 2004) . وقد استطاع Otowa معالجة الكوك النفطي مع هدرسيد البوتاس (بنسبة 1 /10) وحصل من ذلك على كربون منشط ارتفعت مساحته السطحية إلى 3,000 م^2/ غ ، وكان مقدار تشرب هدرسيد البوتاس في الكوك من أهم الدوالّ في تنشيط الكربون (Cabal et. al., 2009) .

وقد أجريت عملية تنشيط الكوك في هذه الدراسة بالصهر القلوي باستعمال هدرسيد البوتاس لأنها أفضل الطرائق التي يمكن بها الحصول على كوك منشط ترتفع مساحته السطحية ، فأخذت عينة من الكوك وزنها 5 غ ووضعت في بوتقة من الخَصَف وأضيف إليها مقدار من هدرسيد البوتاس الصلب وسخن الخليط في الفرن مدة أربع ساعات في الدرجة 400°م ، أخرجت العينة بعدها من الفرن وغسلت بلتر من الماء المنزوع الشوارد لإزالة الآثار القلوية منها ثم وضعت في إرلماير وأضيف إليها نصف لتر من الماء الملكي (المركب من روح الملح وحمض النترجين بنسبة 3 /1) وسخن الخليط مع التحريك مدة 12 ساعة ، وغسلت العينة بعدها بالماء المنزوع الشوارد مرة أخرى على قمع بوخنر في الضغط المخلخل حتى أصبح الراشح معتدلاً (فأصبح دليل القلية فيها 7) ، ثم سخنت في الفرن مدة أربع ساعات في الدرجة 400°م .

وقد أعيد بعد تنشيط الكوك تجفيفه في جو المخبر ، ثم جرشه ونخله باستعمال منخل قطره 2 سم فصلت به قطع الكوك الكبيرة ، ثم نخل الباقي باستعمال منخل قطره 6 مم ، وأهمل الكوك المسحوق الناعم الذي قل قطره عن 6 مم . ثم قيست المساحة السطحية له بعد تنشيطه . ويبين الجدول (2) اختلاف المساحة السطحية للكوك المنشط باختلاف نسبة الهدرسيد المستعمل ، ومنه يتبين أن المساحة السطحية تزداد مع ازدياد نسبة الهدرسيد حتى تصل إلى قيمة عظمى عند النسبة 6 ثم تنخفض بعدها انخفاضاً مفاجئاً ينجم في الأغلب عن توسع النخاريب الدقيقة واندماج بعضها

مع بعض لتشكل نخاريب متوسطة وذلك واضح من الـشكلين (1) و (2) ، فيبـين الشكل (1) البنية السطحية الدقيقة بالمجهر الماسح الكهروبي للكوك المنـشط عنـد استعمال نسبة هدرسيد 6 ، حيث تختلف أقطار النخاريب بين 2 و 12 نانو متر ، كما يبين الشكل (2) البنية السطحية عند استعمال نسبة هدرسيد 10 حيـث تـزداد أقطار النخاريب فتزيد على 10 نانو متر .

ومن المعلوم أن زيادة المساحة السطحية للكوك المنشط مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بإبانة الكبريت والمواد المعدنية منه (Lee et. al., 2000) ، وأن هذه الزيادة تعود غالباً إلى المواقع التي يتم عندها نزع الكبريت والمادة المعدنية من الكوك ، إذ يؤدي انكسار الروابط بين ذرات الكربون والكبريت إلى تشكل النخاريب والمواقـع التي يمكن أن يتم عندها التنشيط . ومن تحليل الكـوك المنـشط يتبـين أن نـسبة الكبريت فيه قد انخفضت بعد التنـشيط إلـى مـا دون 1 ٪ (الجـدول 3) ، كمـا انخفضت نسب العناصر الثقيلة فيه ولا سيما الفنديم (الجدول 4) .

وقد استعمل في تجارب الامتزاز في هذه الدراسة الكوك المنشط باسـتعمال نـسبة الهدرسيد المثلى المبينة في الجدول (3) ، وكانت مساحته السطحية 1,500 م^2 / غ ، وهي قيمة مرتفعة تزيد على المساحة السطحية للكوك المنشط بالحرارة (والتي لم تزد على 879 م^2 / غ (الحاج إبراهيم والنايف ، 2005)) كما تزيد على قـيم المساحة السطحية للأنواع التجارية المتوافرة من الكربون والتي تتراوح بين 950 و 1150 م^2 / غ .

امتزاز النفتلين بالكوك المنشط :

وقد تم تحضير عينات الماء الملوث بالنفتلين بإضافة الماء المنزوع الـشوارد إلـى محلول النفتلين في روح الخمر (الإيتانول) للحصول على التركيز المطلوب ، وكان دليل القلية لهذه العينات واقعاً في المجال من 7 إلى 8 . وقد أجريـت اختبـارات الامتزاز في الضغط الجوي وفي درجة حـرارة ثابتـة (25°م) وزمـن بقـاء 3 ساعات ، مع الاستفادة في اختيار زمن البقاء من نتائج الأبحاث السابقة التي تـشير إلى ثبات تركيز النفتلين في الماء بعد نحـو ثـلاث سـاعات (Cabal et.

2009 ,.al) . وقد أجريت سلسلة من التجارب باستعمال قيم مختلفة لتركيز النفتلين في الماء مع تغيير مقدار المادة المازة المستعملة (وهي الكوك المنشط) وكان المجال المستعمل للتركيز بين 2.5 و 30 ملغ في اللتر ، وتراوحت مقادير الكوك المستعملة بين خمس غرامات وخمسة عشر غراماً ، وكان حجم عينة الماء لتراً واحداً (الشكل 3) . وقد كان الكوك المستعمل بشكل حبيبي لأن التجارب السابقة بينت قلة جدوى الكوك المسحوق في امتزاز المركبات العطرية ، كما أنه قد يمكن إعادة تنشيط الكوك الحبيبي في حين لا يمكن في الغالب تنشيط الكوك المسحوق .

ومن المعروف أنه يمكن معالجة الماء بإحدى طريقتين هما : طريقة الخوض وفيها يضاف الكوك المسحوق إلى الماء ويخاض الخليط ، وطريقة الرشحان حيث يدفع الماء على حبيبات الكوك . وقد أجريت عملية الامتزاز بطريقة الرشحان لسهولتها وتجنباً لما قد يحدث من تفرد حبيبات الكوك أثناء خوضها مع الماء ونقص فاعليتها تبعاً لذلك . ومع أن لطريقة الرشحان مساويها كذلك وأهمها أن تراكم المزيز يزيد في المدخل ويقل في المخرج فلا يتم الانتفاع بطبقات الكوك كلها على سواء ، فإنه يمكن التغلب على ذلك باستعمال مقادير أكبر من الكوك المنشط ، وزيادة زمن البقاء .

وقد استعمل في اختبار الامتزاز وعاء يحتوي على طبقة الكوك المنشط التي أجريت من خلاله عينات الماء المحضرة . وبعد عملية الامتزاز كانت تغسل طبقة الكوك بالماء المقطر ، ثم تؤخذ عينات الماء فترشح ، ثم تؤخذ الرشاحة فيضاف إليها كلوريد الكربون الرباعي فتنفصل الرشاحة بذلك إلى طورين : طور عضوي في الأعلى يضم كلوريد الكربون الرباعي مع النفتلين ، وطور مائي في الأسفل ، ثم يفصل الطوران بعضهما عن بعض باستعمال قمع فصل ، وتحدد نسبة النفتلين في الطور العضوي باستعمال جهاز التحليل الكروماتغرافي السائل (GC mass) ، وهذه تمثل النسبة المتبقية غير الممتزة من النفتلين في الماء ، وتحسب من ذلك كفاءة الكوك المنشط في امتزاز هذا المركب .

نتائج امتزاز النفتلين بالكوك المنشط :

يبين الجدول 5 (والشكل 4) كفاءة امتزاز النفتلين مع تغير تركز النفتلين في الماء وكتلة الكوك المستعملة . وواضح من هذا الجدول أن كفاءة الامتزاز تزداد بازدياد مقدار الكوك المستعمل كما تتناقص مع زيادة تركز النفتلين . وهذه النتائج تتفق في إجمالها مع نتائج امتزاز المركبات العطرية الوحيدة الحلقة (الحاج إبراهيم والنايف) كما تتفق كذلك مع نتائج امتزاز النفتا (الحاج إبراهيم والنايف ، 2005) .

ومن المعروف أن حجم الجزيء العطري من العوامل المهمة المؤثرة في الامتزاز بالكربون المنشط ، وأن هذا العامل ذو شان كبير في الامتزاز بالكربون المنشط . وتدل الدراسات السابقة على أن كفاءة امتزاز التولوين أفضل من كفاءة امتزاز البنزول بنسبة تتراوح بين 4 و 13 ٪ (الحاج إبراهيم والنايف) ، ويعود ذلك على الأغلب إلى الفرق في حجم جزيء البنزول نسبة إلى حجم جزيء التولوين (Nouri et. al., 2002) . ومن المنتظر لذلك أن تكون كفاءة امتزاز النفتلين أفضل منهما جميعاً ، وهذا ما تؤيده الدراسة الحالية .

ويبين الجدول 6 حساب قيم التركز التوازني والسطحي لعلاقتها بحساب الامتزاز وفق معادلة Langmuir . ويبين الشكل 5 التمثيل البياني لمعادلة Langmuir في الامتزاز :

$$\theta = \frac{kc}{1+kc}$$

حيث : θ = التركز السطحي

C = تركز المزيز (النفتلين) في محلول الماء في حالة التوازن .

k = عدد ثابت .

ومن المعلوم أن هذه المعادلة تستند على أساس إحصائي ترموديناميكي ، وهي أول علاقة مُبسّرة نظرية توضع لدراسة توازن الامتزاز ، ومع أن النتائج التجريبية لا تنطبق كل الانطباق على هذه المعادلة فإنها ذات فائدة مع ذلك في تمثيل توازن الامتزاز ، أما أهم نواحي الضعف فيها فهو افتراض تجانس مواقع الامتزاز على السطح الصلب في طاقتها ، مع إهمال التفاعلات الجانبية بين

الجزيئات الممتزة . وتدل الدراسة المرجعية مع ذلك أن معادلة Langmuir هي المعادلة المفضلة في تمثيل امتزاز المركبات العطرية المضاعفة الحلقات (Luthy and Walters, 1984) . ومن المشاهد أن التطابق مع معادلة Langmuir تطابق جيد في تمثيل امتزاز النفتلين . وهذه النتائج تتفق كذلك مع ما سبق التوصل إليه في تمثيل امتزاز المركبات العطرية الوحيدة الحلقة (Radovic, et. al., 2000) ، وكذلك امتزاز النفثا حيث تبين أن التطابق مع معادلة لانغمير تطابق جيد ولا سيما التطابق في مجال التركز المنخفض للنفثا في الماء (الحاج إبراهيم والنايف ، 2005) .

ويبين الجدول 7 حساب قيم التركز التوازني وكفاءة الامتزاز لعلاقتها بحساب الامتزاز وفق معادلة Freundlich . ويبين الشكل 6 التمثيل البياني لمعادلة Freundlich في الامتزاز :

$$x/m = Kc^{1/n}$$

حيث : x = كتلة المزيز (النفتلين) (ملغ)

m = كتلة الماز (الكوك) (غ)

$\frac{x}{m}$ = كفاءة الامتزاز (ملغ نفتلين / غ كوك)

C = تركز المزيز (النفتلين) في محلول الماء في حالة التوازن .

K و n عددان ثابتان متعلقان بطبيعة الماز والمزيز ودرجة حرارة الامتزاز . ويدل ارتفاع قيمة الثابت n وزيادته على الواحد على كفاءة الماز في امتزاز المزيز .

ومن المعلوم أن هذه المعادلة تقوم على أساس عملي تجريبي يفترض فيه انعدام التجانس في طاقة مواقع الامتزاز على سطح الماز ، فلا تكون جميع هذه المواقع بذلك نشطة ، كما يفترض فيه إمكان حدوث التفاعل بين جزيئات المزيز . وقد شاع استعمال هذه المعادلة في مختلف منظومات الامتزاز ولا سيما الامتزاز الكيميائي لأنها تعطي نتائج أدق ، وكما يظهر من الشكل 6 فإن التطابق بين النتائج التجريبية

كان جيداً في حالة النفثلين في مجال التركز المدروس وذلك واضح خاصة عند استعمال مقادير قليلة من الكوك (5-10 غ) . وبحساب الثابت n يتبين أن قيمته تزيد على الواحد وتزيد إجمالاً بزيادة مقدار الكوك المستعمل ، فقد بلغت قيمة الثابت 2 عند استعمال مقادير قليلة من الكوك وارتفعت إلى 6 عند استعمال 15 غ من الكوك ، وهو دليل واضح على كفاءة استعمال الكوك المنشط في امتزاز النفثلين ، وهي كفاءة تفضل كفاءة امتزاز المركبات العطرية الوحيدة الحلقة والنفثا . وقد بينت النتائج أيضاً أنه يمكن تمثيل امتزاز النفثلين بمعادلتي Langmuir و Freundlich ، وقد كان التطابق شبه تام كما يبين الشكلان 5 و 6 .

وبموازنة النتائج السابقة مع النتائج التي سبق الحصول عليها عند امتزاز المركبات العطرية الوحيدة الحلقة والنفثا ، يتبين أن سلوك النفثلين عند امتزازه باستعمال الكوك النفطي المنشط يمتاز عن سلوك المركبات العطرية الوحيدة الحلقة أو سلوك المواد الهدربونية عند امتزازها ممتزجة في مزيج كالنفثا ، وباستعمال الكوك المنشط بالطريقة الكيميائية يمكن فصل النفثلين من المحاليل المائية فصلاً شبه كامل وإخلاص الماء منه وذلك عند استعمال المقادير المناسبة من الكوك في ذلك .

طائفة من الاصطلاحات المستعملة في هذه المقالة :

- التراخي (= Hysteresis) : وهو في علم الفيزياء تعلق حالة الجسم الحاضرة بسابق أحواله الماضية ، وغالباً ما يكون ذلك إذا كان التغير على التراخي تغيراً غير مباشر بعد حدوث علة التغيير ، فيكون بين العلة والمعلول فترة .
- الخط المُتَسَاوِي (= Isotherm) : وهو خط في الرسم البياني يصل بين النقاط المتماثلة في درجات حرارتها .
- الذَوْب = الذائب (= Solute) : وهو المادة المذابة في مادة مذيبة .
- العَلاقة المُتَسَاوِية (= Isothermal = Isotherm) : وهي العلاقة بين متغيرين (كالحجم والضغط) عند ثبات درجة الحرارة .

📖 قَـرّد (= Flocculate) : يقال قرد المادة : جعلها قَـــرِدة . وفـي حديث عمر بن الخطاب رضي الله عنه : ذُرّي الدقيقَ وأنا أحَـرّك لك لئلا يتقرّد ، أي لئلا يركب بعضه بعضاً .

📖 الـقَـرِد = الـمُـتَـقَـرّد (= Flocculent) : وهي صفة المـادة غير البلورية إذا ركب بعضها بعضاً فكانت كالسحاب الـقَـرِد . قال ابن سـيده : والقرد من السحاب الـمُـتَـعَـقِّـد الـمُـتَـلَـبِّـد بعضه على بعض شبه بالوبر القرد .

📖 الـكَـلَـب = Hydrophobia .

📖 كَـلِـب (= Hydrophobic) : وهي صفة من يفزع من الماء إذا رآه ، وأطلقت في الكيمياء على كل مادة لا تجتذب الماء ولا تذوب فيه ولا تمتزج معه . وهي في الأصل صفة يوصف بها المصاب بالـكَـلَـب . والـكَـلَـب جنون الكلاب يقال كَـلِـب الكلب إذا أخذه سُـعار وداء شبه الجنون فإذا عقر إنساناً كَـلِـب المعقور وأصابه داء الكَـلَـب ، فيقال : كَـلِـب الرجل كَـلَـباً فهو كَـلِـب إذا عضه الكلب الـكَـلِـب أو إذا أصابه داء الكلاب . والـكَـلَـب أو داء الكلاب داء يعرض للإنسان من عضّ الكلب الـكَـلِـب ، فيصيبه شبه الجنون ، فلا يعضّ أحداً إلا كَـلِـب ، ويعرض له أعراض رديئة ، ويمتنع من شرب الماء فإذا رأى الماء فزع منه حتى يموت عطشاً .

📖 الـمَـزيز (= Adsorbate) : وهو الجسم الذي يُـمْـتَـزّ ، وهـو الجسم الصلب أو السائل أو الغازي الذي يمتزه الجسم الماز ، فيمسك المـاز علـى سطحه بجسيمات المزيز من جزيئات أو ذرات أو شوارد . والمزيز في اللغة هـو القليل مما يُـمْـتَـزّ .

📖 المنحني الـمُـبْـسَـر (= Isotherm) : وهو منحنٍ يبين العلاقة بين متغيرين (كالحجم والضغط) عند ثبات درجة الحرارة .

📖 مُـنَـخْـرب = Porous ، ويقول العامة : مساميّ .

📖 المادة المُقَرِّدة (= Flocculant = Flocculating agent) .

📖 المازّ (= Adsorbent) : وهو الجسم الصلب أو السائل الذي يمتز غيره من الأجسام ، ومن المواد المازة المعروفة الفحم والسلكا والفلزات والزئبق والماء .

📖 النَخْربة (= Porosity = Porousness) : وهي خصيصة من خصائص الأجسام الصلبة المنخربة ، وتقيس حجم النخاريب في الجسم المنخرب نسبة إلى حجمه الكلي (Bulk volume) ، أو هي النسبة المئوية لحجم النخاريب في الجسم الصلب المنخرب . وتعرف عند المحدثين بالمسامية ، والمسامية مصدر صناعي محدث من المسام ، والمسام كلمة لا واحد لها من لفظها ، وهي منافذ العرق في البدن ، ولا صلة لها بالمعنى المطلوب .

📖 النُخْروب (ج نخاريب) (= Pore) : والنخاريب هي شقوق الجسم وثُقَبه . يقال : هو أضيق من النخروب .

المراجع العربية :

ابن قيم الجوزية أبو عبد الله شمس الدين محمد بن عبد الرحمان ، 1428 - الطب النبوي ، ص 387 .

الحاج إبراهيم حسان ، 2005 ، **Analysis of Syrian green delayed coke**. المؤتمر السوري المصري السادس في الهندسة الكيميائية والنفطية ، حمص ، 8-10 تشرين الآخر ، ص 22-33 .

الحاج إبراهيم حسان ; **النايف** ناصر ، 2005 ، **دراسة إمكانية فصل المشتقات النفطية من المياه باستعمال الكوك النفطي السوري** . مجلة بحوث جامعة حلب (سلسلة العلوم الهندسية) ، العدد 46 ، ص 235-253 .

الحاج إبراهيم حسان ; **النايف** ناصر ، 2007 ، **معالجة الغاز الطبيعي السوري بالامتزاز باستعمال الكوك النفطي** . مجلة باسل الأسد للعلوم الهندسية ، العدد 24 ، ص 53-71 .

الحاج إبراهيم حسان ; **النايف** ناصر ، **امتزاز المركبات العطرية الوحيدة الحلقة من الماء باستعمال الكوك النفطي المنشط** . بحث مقبول للنشر في مجلة بحوث جامعة حلب .

المراجع الإنكليزية :

- CABAL, B.; ANIA C.O.; PARRA J.B.; PIS J.J., 2009- **Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media.** *Chemosphere*, (76), 433-438.
- **Cabal B. et. al,** 2009a- **Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods.** *Journal of Hazardous Materials*, (161), 1150-1156.
- **Concepción Ovín Ania M.** et. al, 2007- **Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions.** *Applied Surface Science*, (253) 11, 5741-5746.
- **Ghose M.K.**, 2002- **Complete physico-chemical treatment for coke plant effluents.** *Water Research*, (36), 1127-1134.
- **Illán M.J.; García A.; Salinas C.; Linares A.,** 1996- **Activated carbons from Spanish Coals. 2. Chemical activation.** *Energy and Fuels*, (10), 1108-1114.
- **Lee S.H.; Cheong S. C.,** 2000- **Chemical activation of high sulphur petroleum cokes by alkali metal compounds.** *Fuel Processing Technology*, (64), 141-153.
- Lee S.H.; Rhim Y.J.; Cho S.P.; Baek J.I., 2006- **Carbon-based novel sorbent for removing gas-phase mercury.** *Fuel*, (85) 2, 219-226.
- **Luthy; Walters,** 1984- **Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon.** *Environ. Sci. Technol.*, (18) 6, 395-403.

- **Mitani S.; Lee S.; Yoon S.; Korai Y.; Mochida I.,** 2004- **Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor.** *Journal of Power Sources*, (133) 2, 298-301.
- **Mochida I.; Yoon S.; Qiao W.,** 2006- **KOH Activation of Needle Coke to Develop Activated Carbons for High-Performance EDLC.** *Energy and Fuels*, (20) 4, 1680-1684.
- **Moreno-Castilla C.,** 2004- **Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials.** *Carbon*, (42), 83-94.
- **Nouri S.; Haghseresht F.; Lu M.,** 2002- **Adsorption of Aromatic Compounds by Activated Carbon: Effects of Functional Groups and Molecular Size.** *Adsorption Science and Technology*, (20) 1, 1-15.
- **Nurlatifah S.; Pudiyanto T.I.,** 1996- **Development technique in the activation process of petroleum coke.** Spring national meeting of the American Chemical Society, New Orleans, LA (USA), Preprints of Papers, ACS, Division of Fuel Chemistry; Vol. 41; Issue 1.
- **Prinsloo F.F.; de Jager S.G.E.,** 1997- **Preparation of active carbon from coke by chemical activation.** Proceedings, American Carbon Soc., 130-131.
- **Radovic L.R.; Moreno-Castilla C.,** 2000- **Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions**. Radovic L.R.: Chemistry and Physics of Carbon, Dekker, New York, 227-406.
- **Shawwa A.; Smith D.; Sego D.,** 1999- **Colour and Chlorinated Organic Reduction in Kraft Pulp Mill Waste water Using Activated Petroleum Coke.** Sustainable Forest Management Network of Centres of Excellence, MIT-6 Report, Canada.
- **Tamon H.,** 1996- **Adsorption of Aromatic Compounds**. *J. Colloid and Interface Science*, (179) 1, 25.
- **Tamon H.; Okazaki m.,** 1996- **Desorption characteristics of aromatic compounds in aqueous solution on solid adsorbents.** *Journal of Colloid and Interface Science*, (179) 1.
- **Tsuji K.; Shiraishi I.,** 1997- **Combined desulfurization, denitrification and reduction of air toxics using activated coke.** *Fuel*, (76) 6, 549-553.

- **Williams P.T.,** 1990- **Sampling and analysis of polycyclic aromatic-compounds from combustion systems—a review.** *J. Inst. Energy,* (63), 22-30.
- **World Health Organization;** 2005- **Petroleum products in drinking water.**
- **World Health Organization;** 2006- **Guidelines for drinking-water quality.** First addendum to third edition vol. 1 recommendations.

الجدول 1 : خصائص الكوك الإسفنجي المنخرب .

(1) التحليل المجمل على أساس الكوك الجاف

الرماد (٪ وزناً)	0.2
الرطوبة (٪ وزناً)	0.3
الكربون الثابت (٪ وزناً)	0.87
المواد البخورة (٪ وزناً)	12.5
الكبريت (٪ وزناً)	7.7
القيمة الحرارية العظمى (كيلو جول / كيلو غرام)	34.8×10^3
الكثافة الحقيقية (غ / سم^3)	1.40

(2) التحليل العنصري على أساس الفحم الجاف الخالي من الرماد

الكربون	84.9
الهدرجين	4.6
النترجين	1.1
الإكسجين	1.7
الكبريت	7.7
نسبة الكربون إلى الهدرجين (وزناً)	18.5

الجدول (2) اختلاف المساحة السطحية للكوك المنشط باختلاف نسبة الهدرسيد المستعمل

نسبة هدرسيد البوتاسيم إلى الكوك وزناً	المساحة السطحية $م^2 / غ$
1	220
2	540
4	850
6	1500
8	510
10	360

الجدول 3 : انخفاض نسبة الكبريت في الكوك المنشط بالصهر القلوي

واختلافها باختلاف نسبة الهدرسيد المستعمل

نسبة هدرسيد البوتاسيم إلى الكوك وزناً	نسبة الكبريت المئوية الوزنية
1	0.9
2	0.7
4	0.5
6	0.2
8	0.2
10	0.2

الجدول 4 : نسب العناصر الثقيلة في الكوك قبل التنشيط وبعده

العنصر	قبل التنشيط	بعد التنشيط
الفنديم	740	8
النيكل	240	62
الكلسيم	210	105
الحديد	42	26

الجدول 5 : تغير كفاءة امتزاز النفتلين مع تغير التركز وكتلة الكوك المستعملة

تركز النفتلين (ملغ/لتر)	كفاءة الامتزاز (نسبة مئوية)		
	كتلة الكوك = 5 غ	كتلة الكوك = 10 غ	كتلة الكوك = 15 غ
2.5	80	88	100
5.0	74	84	99
10.0	60	74	99
15.0	57	73	97
20.0	55	68	92

25.0	52	66	92
30.0	47	60	92

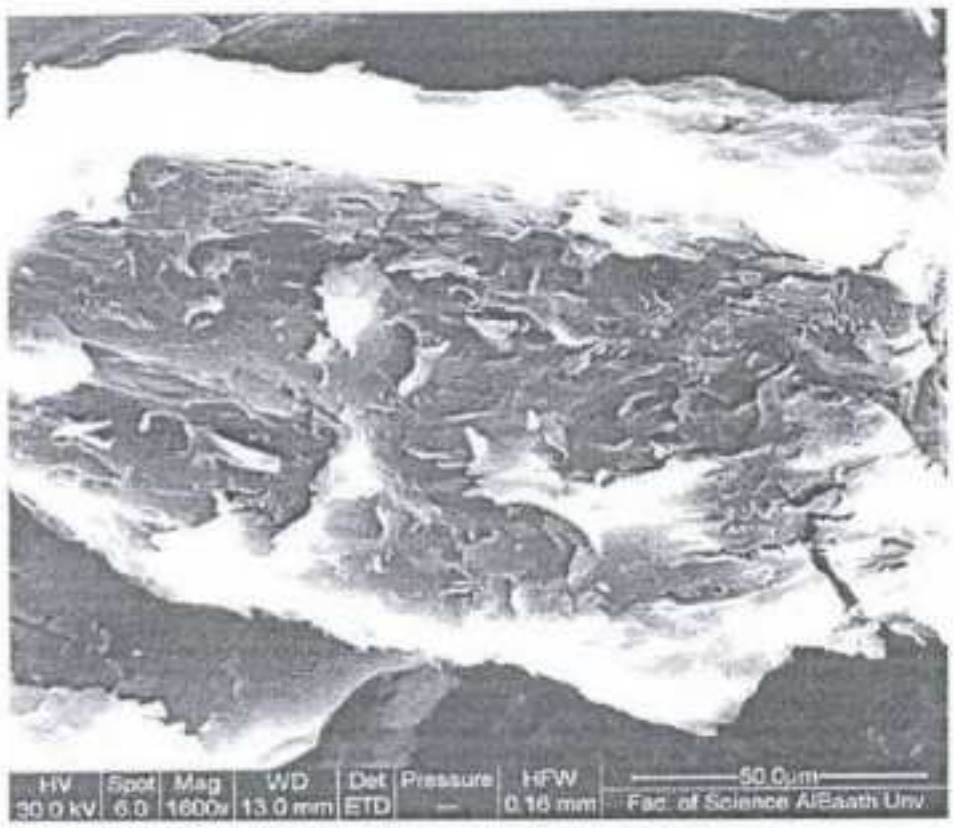
الجدول 6 : قيم التركز التوازني والسطحي عند امتزاز النفتلين باستعمال الكوك المنشط .

كتلة الكوك (غ)	تركز النفتلين (ملغ/لتر)	التركز التوازني (ملغ/لتر)	مقلوب التركز التوازني (لتر/ ملغ)	التركز السطحي (1) $10^{-3} \times \frac{\text{ملغ}}{\text{م}^2}$	مقلوب التركز السطحي $10^{3} \times \frac{\text{م}^2}{\text{ملغ}}$
5	2.5	0.5	2.0	0.3	3.3
	5.0	1.3	0.8	0.5	2.0
	10.0	4.0	0.3	0.8	1.3
	15.0	6.5	0.2	1.1	0.9
	20.0	9.0	0.1	1.5	0.7
	25.0	12.0	0.1	1.7	0.6
	30.0	16.0	0.1	1.9	0.5
10	2.5	0.3	3.3	0.1	10
	5.0	0.8	1.3	0.3	3.3
	10.0	2.5	0.4	0.5	2.0
	15.0	4.0	0.3	0.7	1.4
	20.0	6.5	0.2	0.9	1.1
	25.0	8.6	0.1	1.1	0.9
	30.0	12.0	0.1	1.2	0.8
15	2.5	0.0	-	0.1	10.0
	5.0	0.1	10.0	0.2	5.0
	10.0	0.2	5.0	0.5	2.0
	15.0	0.5	2.0	0.7	1.4
	20.0	1.7	0.6	0.8	1.3
	25.0	2.1	0.5	1.0	1.0
	30.0	2.5	0.4	1.2	0.8

(1) التركز السطحي = $\frac{\text{كتلة النفتلين الممتزة}}{\text{مساحة الكوك السطحية} \times \text{كتلة الكوك}}$

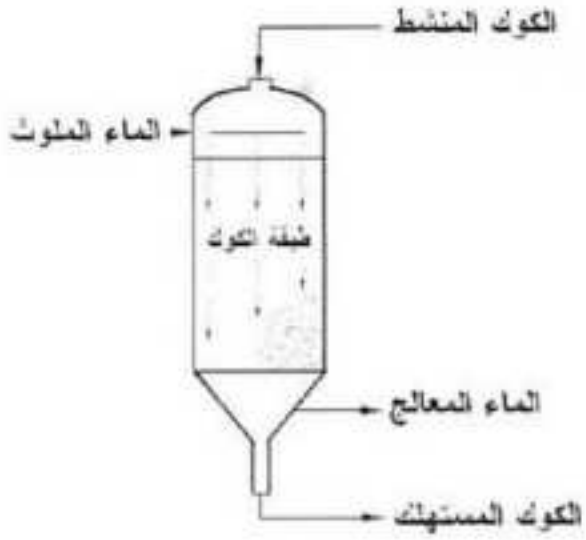
الجدول 7 : قيم التركز التوازني وكفاءة امتزاز النفتلين باستعمال الكوك المنشط .

كتلة الكوك (غ)	تركز النفتلين (ملغ/لتر)	التركز التوازني (ملغ/لتر)	لغرتم التركز التوازني	كفاءة الامتزاز (ملغ/غ)	لغرتم كفاءة الامتزاز
5	2.5	0.5	0.30 -	0.4	0.40 -
	5.0	1.3	0.11	0.7	0.15 -
	10.0	4.0	0.60	1.2	0.08
	15.0	6.5	0.81	1.7	0.23
	20.0	9.0	0.95	2.2	0.34
	25.0	12.0	1.08	2.6	0.41
	30.0	16.0	1.20	2.8	0.45
10	2.5	0.3	0.52 -	0.2	0.70 -
	5.0	0.8	0.10 -	0.4	0.40 -
	10.0	2.5	0.40	0.8	0.10 -
	15.0	4.0	0.60	1.1	0.04
	20.0	6.5	0.81	1.4	0.15
	25.0	8.6	0.93	1.6	0.20
	30.0	12.0	1.08	1.8	0.26
15	2.5	0.0	-	0.2	0.70 -
	5.0	0.1	1.0 -	0.3	0.52 -
	10.0	0.2	0.70 -	0.7	0.15 -
	15.0	0.5	0.30 -	1.0	0.00
	20.0	1.7	0.23	1.2	0.08
	25.0	2.1	0.32	1.5	0.18
	30.0	2.5	0.40	1.8	0.26

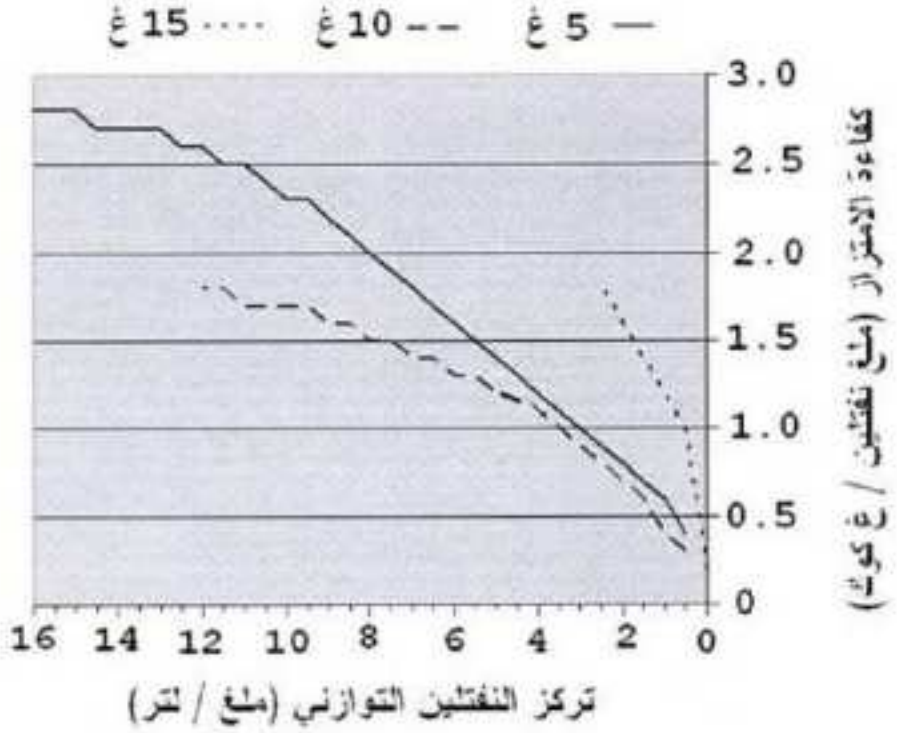


الشكل ١ : البنية السطحية الدقيقة لتكوك المنشط باستعمال نسمة القرميد ٦ .

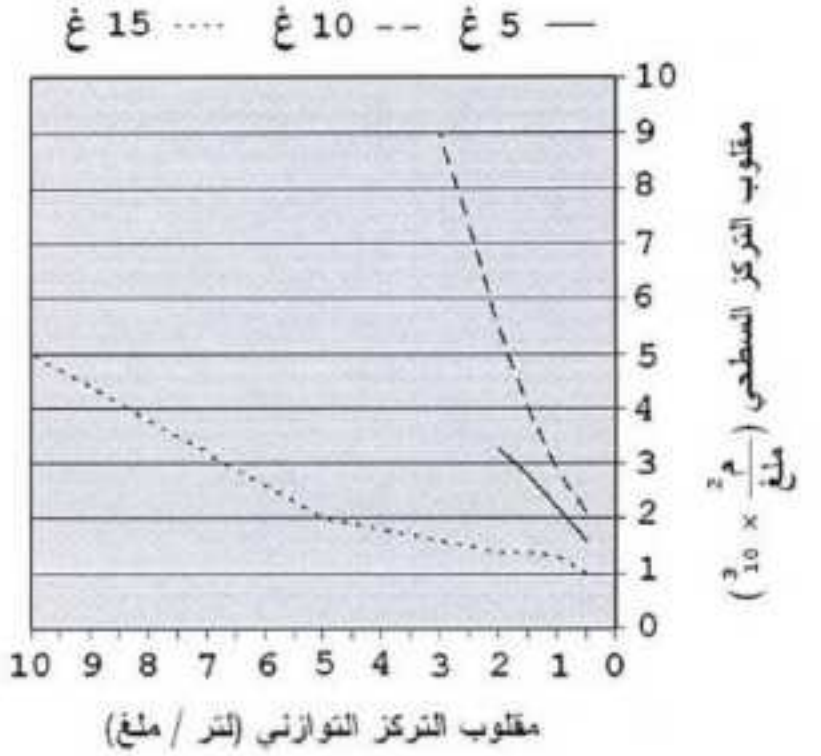
الشكل ٢ : البنية السطحية الدقيقة لتكوك المنشط باستعمال نسمة القرميد ١٠ .



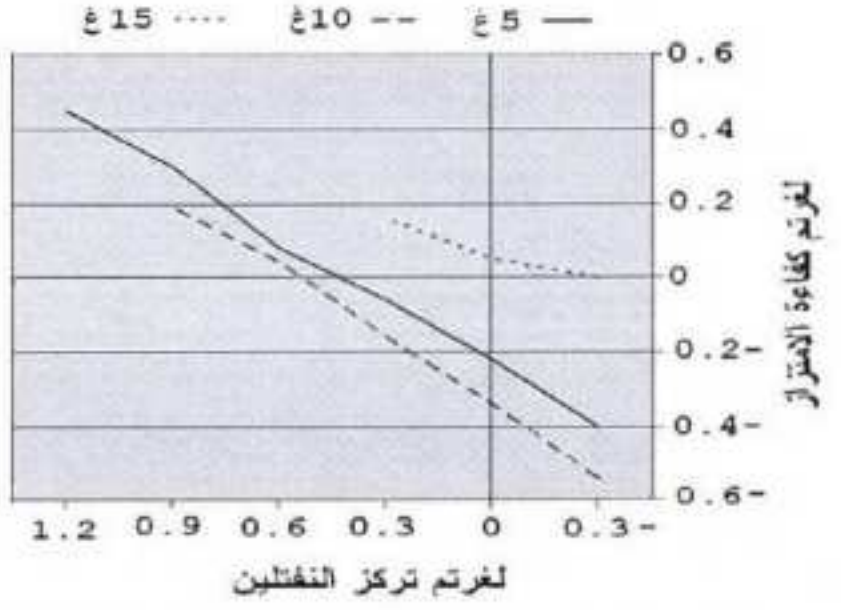
الشكل ٣ : الوعاء المستعمل في تجارب الامتزاز



الشكل 4 : منحنيات امتزاز النفثلين بالكوك المنشط



الشكل 5 : تطبيق معادلة لانگموير على امتزاز النفتلين بالكوك المنشط



الشكل 6 : تطبيق معادلة فرويندلش على امتزاز النفتلين بالكوك المنشط

Abstract

Syrian sponge coke activated by treatment with molten potassium hydroxide is used in the adsorption of naphthalene from water. Some of the factors that are expected to affect the process of adsorption are also investigated. The results obtained indicate that the adsorption of naphthalene by activated coke can be represented by the Langmuir and Freundlich equations.

Keywords: Activated carbon, petroleum coke, adsorption, naphthalene.