

## تفحيم المكونات النفطية بواسطة الصودا الكاوية لتحضير فحم منشط

ميادة محمود  
كلية طب الأسنان  
جامعة الموصل

خالد أحمد الغنام  
قسم الكيمياء / كلية التربية  
جامعة الموصل

تاريخ القبول

تاريخ الاستلام

2005/12/5

2005/7/31

### ABSTRACT

The study aimed to produce activated carbon by gradual heating to about 550°C for 4hr. The mixture consist of 1:2 ( residual petroleum: sodium hydroxide) The residual petroleum used was the atmospheric residual from Hammam AL-Alil in the northen of Iraq.

The prepared activated carbon gives good results for the adsorption of iodine No. and methylene blue in comparson to synthetic carbon . Another characters for activated carbon were studied like ash content and density.

### الخلاصة

يتضمن البحث تحضير كاربون منشط من مخلفات التقطير الجوي للمواد القيرية الموجودة في منطقة حمام العليل في شمال العراق . عن طريق مفاعلة هذه المخلفات مع زيادة من هيدروكسيد الصوديوم [ (2:1) مخلفات قيرية : هيدروكسيد الصوديوم] عند 550 ± 25°م لمدة 4 ساعات المادة الكاربونية الناتجة يتم تنقيتها عن طريق الغسل بالماء المقطر لحين التعادل ومن ثم تغسل بالهكسان ورابع كلوريد الكاربون ثم بمحلول (ع 0.3) HCl ثم بالماء لحين التعادل. يلي ذلك عملية تحديد مواصفات الكاربون المنشط المحضر بمقارنتها مع كاربون منشط تجاري من إنتاج شركة B.D.H. .

## المقدمة

لا توجد مادة الفحم المنشط خاصة وفعالة للأغراض كلها ولهذا يلاحظ حصول تصاعد متزايد في تحضير العديد من مواد الفحم المنشط<sup>(5-1)</sup> نجحت في تفحيم مواد عديدة ذوات محتوى كاربوني ومن مصادر متنوعة وقد سجلت براءات اختراع عراقية<sup>(7:6)</sup> من تحضير فحم منشط من نفوط ثقيلة ومخلفاتها ومن كبريت المشراق ومخلفاته.

تمكن سليم<sup>(8)</sup> من تحضير كاربون منشط من المخلفات القيرية بعد معالجتها مع الكبريت وبوجود حفاز من كلوريد الألمنيوم اللامائي عند درجة حرارة قدرها 180-220م ثم كربنة المادة على مرحلتين بين 300-500م بعدها تم تنشيط النماذج بخاريا عند 900م.

تمكن رمضان ورجب<sup>(9)</sup> من تحضير الكاربون المنشط من كربنة المخلفات الثقيلة في مصفى كركوك بأستخدام كل من الكبريت وحامض الكبريتيك وكبريتيد الصوديوم وبولي متعدد كبريتيد الصوديوم، اذ اجريت عملية بلمرة للمادة الأولية عند 180-210م مدة ساعتين ثم اجريت عملية كربنة عند 300م ومدة 3-4 ساعة واتممت عملية الكربنة عند 550م ثم نشط النموذج المحضر حراريا وبخاريا بين 600-1000م ومدة ساعتين تلت ذلك دراسة الصفات الأمتزازية والتحليل العنصري للنماذج المحضرة ومقارنتها بالكاربون المنشط التجاري وقد أعطت هذه النماذج نتائج جيدة.

حضر Petrov<sup>(10)</sup> وجماعته الكاربون المنشط من الفورفورال بأستخدام عوامل التنشيط وظروف معاملة مختلفة.

درس Dagurre<sup>(11)</sup> وجماعته تحضير الكاربون المنشط من الزيت البترولي بأستخدام الكربنة بالكبريت والتنشيط عند 900م بأستخدام غاز ثاني أوكسيد الكاربون.

حضر Alaya<sup>(12)</sup> وجماعته الكاربون المنشط من عدد من المخلفات الزراعية بأستخدام خطوة تكسير حراري واحد عند 600-700م.

حضر Abe<sup>(13)</sup> وجماعته كاربونا منشطا حاويا لمجموعة أمين عن طريق أستخدام عملية Amintion وبوجود مواد عضوية ولاحظوا تأثير ذلك في إمتزاز حامض البنزويك وأول أوكسيد الكاربون وأول أوكسيد النتروجين.

وتم في هذا البحث تحضير فحم منشط من تفاعل مخلفات نفطية ثقيلة وهذه الفضلات هي مواد قيرية متوفرة في حمام العليل لذلك فان استغلالها (أو جزء منها على الأقل) في التوصل إلى إنتاج مواد مفيدة يؤدي إلى نتائج إيجابية واقتصادية وبيئية وذلك بتفاعلها إلى الصودا الكاوية وتجري عملية التكويد عند درجة 550م اذ يعمل القلوي بوصفه عامل تنشيط لكربنة المخلفات فينتج فحم منشط جيد النوعية بمقارنته بمثيله التجاري.

## الجزء العملي

### المواد والأجهزة:

إن المواد المستعملة جميعا كانت عالية النقاوة ومجهزة من شركات معروفة والمواد المستعملة هي:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{I}_2$  وهكسان وهذه المواد من إنتاج شركتنا BDH وFluka وصبغة المثلين الزرقاء من إنتاج شركة Hopkin and Williams. أما الاجهزة فهي:

جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء من نوع (Pye Unicam Spectrophotometer 1100).  
جهاز الطرد المركزي من نوع (Heraeus Christ CMBH Osterode).  
جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي من نوع (Hitachi-Perkin Elemer Spectro-photometer). (60) MHz  
جهاز الفرن الكهربائي من نوع (Memmert Maeleun Western Germany).

### التجارب

تم الحصول على المخلفات القيرية من منطقة حمام العليل مباشرة وكانت نسبة الإسفلتيين فيه 61.5% أما مكوناتها الهيدروكاربونية فهي برافينات 22.3% والنفثينات 22.3% والارومية 33.2% والارومية المستقطبة 18.1% واعتمادا على ما تحويه من نسبة عالية من الإسفلتيين والعطرية المستقطبة أي ان المحتوى الكربوني عال أمكن استخدامها في إنتاج الفحم.

### تحضير مخلفات التقطير الجوي من المخلفات القيرية:

أجريت عملية أولية للمخلفات القيرية تحت الضغط الجوي الاعتيادي وباستعمال حمام رملي ثبتت درجة حرارته عند  $350 \pm 5^\circ\text{C}$  ثم فصلت المواد المتقطرة وازيلت وحسبت مخلفات التقطير النهائية وكانت تمثل 90% من المخلفات القيرية الأصلية.

### فصل الإسفلتيين عن مكونات المواد القيرية بواسطة الأيثر البترولي:

فصل الإسفلتيين باستخدام نسبة (30:1) من المخلفات القيرية إلى الأيثر البترولي وذلك بالرج مدة 2 ساعة رشح الخليط بعد ذلك وغسل الإسفلتيين بكمية مناسبة من الأيثر البترولي وجفف وحسبت نسبته فكانت 61:5%.

### فصل المكونات الهيدروكاربونية للمادة القيرية باستخدام هلام السليكا:

جزعت المادة القيرية باستخدام عمود تجزئة أبعاده (50×1.5) سم حاوياً لهلام السليكا (60-120) ملي مايكرون حجم الحبيبات والمنشطة عند 350م مدة (4) ساعة. وكانت نسبة المادة القيرية إلى هلام السليكا (25:1)، (وزن:وزن) اذ تمزج المادة القيرية مع الهكسان بحجم مناسب ثم تمرر خلال عمود الفصل بسرعة انسياب تبلغ 20 قطرة في الدقيقة تقريباً. وتستمر إضافة الهكسان من أعلى العمود حتى نحصل على معامل انكسار ثابت للجزء المستلم. ثم يحسب الجزء البارافيني بعد إزالة المذيب، و يستخدم السايكلو هكسان بعد ذلك ثم التلوين وأخيراً الإيثانول للحصول على الجزء النفثيني والأروماتي المستقطب ثم تشخيص الأجزاء المفصولة بواسطة IR, Hnmr.

### تحضير الفحم المنشط:

يفاعل وزن معلوم من مخلفات التقطير الجوي لقيير حمام العليل (A) مع الصودا

الكاوية وحسب النسب الآتية:

أ. مخلفات التقطير الجوي مع NaOH بنسبة (0:1)

ب. مخلفات التقطير الجوي مع NaOH بنسبة (1\2:1)

ج. مخلفات التقطير الجوي مع NaOH بنسبة (1:1)

د. مخلفات التقطير الجوي مع NaOH بنسبة (2:1)

وفيما يأتي تفاصيل طريقة التحميم في كل حالة من الحالات المذكورة في أعلاه:

يخلط 10 غم من A مع NaOH وكما في النسب (من أ إلى د) ويضاف إليه 20 مل من الماء المقطر في قده من الفولاذ المقاوم للصدأ (STAINLESS STEEL) على شكل الحرف U ويغطي بغطاء من الفولاذ كذلك ثم يسخن الخليط بالتدريج مع التحريك بين مدة وأخرى عند درجة 550 ± 10°م يترك الخليط عند هذه الدرجة مدة 1 ساعة ثم تعاد التجربة مدة 2,3,4 ساعة و يترك ليبرد ثم تغسل المواد المتفحمة و الملوثة بالقلوي عدة مرات بالماء لإزالة تأثير القلوي والتأكد من ذلك باستعمال ورق الليتموس، بعد ذلك يغسل بالهكسان ورابع كلوريد الكربون. ثم بمحلول 0.3 ع HCl ثم بالماء و يجفف الفحم الناتج ويوزن ويطحن إلى 250-300 مش وبذلك يحصل على فحم منشط.

### قياسات مهمة أخرى:

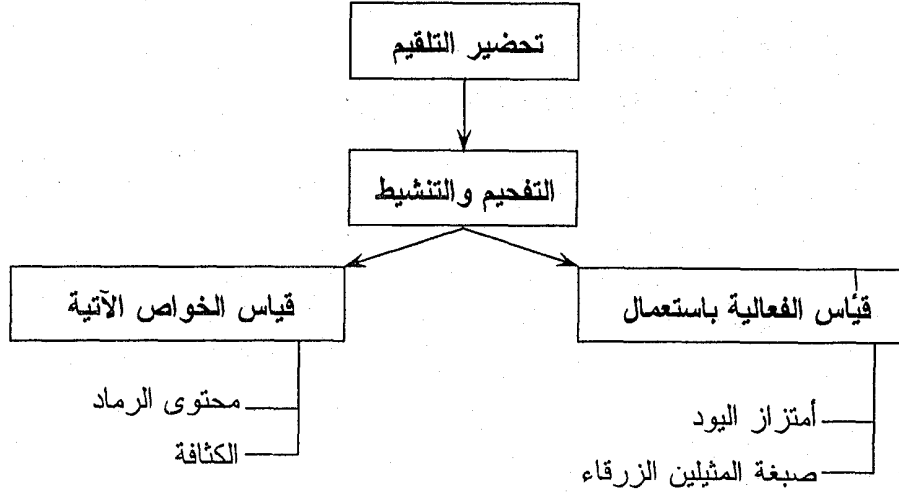
1. يحدد نشاط الفحم المحضر والتجاري من خلال امتزازه للبيود<sup>(14)</sup>.
2. يحدد نشاط الفحم المحضر والتجاري من خلال امتزازه للمثلين الأزرق<sup>(15)</sup>.

3. قياس الكثافة للكربون المنشط (16).

4. تحديد نسبة الرماد (17).

### النتائج والمناقشة:

يساعد المخطط الآتي في تتبع خطوات إجراء الدراسة



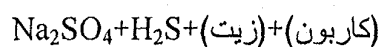
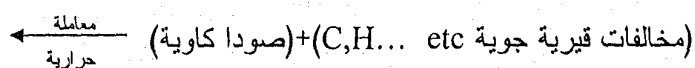
ان نتائج تجزئة المادة القيرية يبين صلاحيتها بوصفها مادة أولية في إنتاج الكربون المنشط لما تحتويه من نسبة عالية من الإسفلتيين 61.5 % فضلا عن النسبة الكبيرة من المواد الحلقية النفثينية والعطرية المستقطبة التي مجموعها 74.7% أي أن عدد ذرات الكاربون في وحدة الحجم أو الوزن عالية.

ومن ملاحظة التكوين للمواد القيرية مع الصودا الكاوية فان تبدو المحاسن الاقتصادية والبيئة باستعمال المخلفات القيرية بوصفها مصدرا للفحم واضحة ولغرض التبسيط، فسوف نركز مناقشتنا على حالة المعاملة مع هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) للمخلفات القيرية الجوية ومدة 4 ساعات التي أظهرت التجارب أنها الحالة الأكثر إيجابية. إن التفصيلات الخاصة بالتكوين والتنشيط للمخلفات القيرية الجوية مع (NaOH) ولمدد زمنية مختلفة مبينة في الجدول (1) ويدل هذا الجدول على إن نسبة الكاربون المنشط الناتج كانت في حدود 40-70% من مجموع المادة المتفاعلة. إن هيدروكسيد الصوديوم هو العامل المؤثر في عملية التنشيط الذي يطور التركيب المسامي الدقيق (Microporous) في إنتاج الفحم لأن وجود  $Na^+$  قد يعوق تكون الكرافيت بما يسمى الرصف البلوري في عملية الكربنة بتكوين ما بين البلورات الأساسية وهذا واضح من استخدام المسح بالمجهر الإلكتروني اذ يلاحظ وجود

مسامات كبيرة في الفحم المنشط باستخدام (NaOH) وعدم وجودها عند عدم استخدامه<sup>(5)</sup> وهذا " واضح كذلك باستخدام  $H_2SO_4^{(18)}$  بدل ال (NaOH) اذ يحتاج نموذج الفحم إلى تنشيط بعد الكربنة لان  $H_2SO_4$  - كما هو واضح- مادة مجففة تأخذ  $H_2O$  وتترك C على عكس مادة ال (NaOH) التي هي مادة آكلة أي تدخل في التركيب فيحصل لها (PENTRATION) اختراق وبذلك تعمل خلا في الرصف البلوري.

حددت فعالية الكربون المنشط بالصودا بأمتراز اليود وأمتراز صبغة المثلين الزرقاء. ثم عبر عن النتائج المحصل عليها بمؤشرات الفعالية للمخلفات وكما مبين في الجدول (2). إن الغاية الأساسية من عرض النتائج في الجدول (2) هي اظهار أن نوعية الفحم المحضر تضاهي إن لم نقل تتفوق على نوعية الفحم التجاري جيد النوعية. وفي هذه المقارنة بين الفحم المحضر والتجاري تثبت كذلك جدارة الفحم المحضر. وفي الجدول (2) مختصر لنتائج القياسات المهمة لأخرى ذات العلاقة بنوعية الفحم المنشط المحضر وفعاليتة وهذه القياسات كلها تدعم الاستنتاج العام بشأن جدارة الفحم المنشط المحضر.

تجدد الإشارة قبل إنهاء المناقشة إلى موضوع تكوين كمية من الزيت الناتج من عملية التكسير الحراري وحسب المعادلة النموذجية في أدناه: -



وواضح من المعادلة حدوث تأين للمجاميع الوظيفية أي مجموعات الحوامض الكابوكسيلية والفينولية على الحلقة الأروماتية في البداية وذلك عند خلط محلول هيدروكسيد الصوديوم مع القير<sup>(19)</sup> وكذلك يتفاعل قسم من  $Na^+$  مع S العنصر الموجود أصلا في التركيب القيري أو الناتج من تفاعل S العنصري مع الهيدروكربونات وعند درجة اقل من 100م<sup>(20)</sup> اذ يتكون  $Na_2S$  فيحدث خلا في الرصف البلوري فضلا عن تكوين  $Na_2SO_4$  في النهاية.

إن مزايها هذه الطريقة الجديدة هي استغلال المخلفات القيرية الثقيلة لإنتاج زيت فضلا عن الفحم المنشط. ناهيك عن ان استخدام الكبريت في تحضير فحم منشط يقلل من الأمتراز كما أثبت دراسات سابقة<sup>(21,22)</sup>.

الجدول (1)

النماذج	وزن المخالطات القيرية: وزن NaOH	الزمن (الساعة)	الفحم المنشط (wt%)
1	0.5:1	1	70.64
2	1:1	1	67.76
3	2:1	1	62.22
4	None	1	77.03
5	0.5:1	2	70.70
6	1:1	2	65.90
7	2:1	2	58.12
8	None	2	73.70
9	0.5:1	3	69.12
10	1:1	3	61.15
11	2:1	3	60.50
12	None	3	69.42
13	0.5:1	4	49.80
14	1:1	4	15.90
15	2:1	4	39.40
16	None	4	55.80

جدول (2)

الكثافة (gm / cm <sup>3</sup> )	نسبة الرماد (wt%)	المثلين الأزرق	عدد اليود	مخلفات قيرية: NaOH	الزمن (hr)
0.38	2.6	68	440	0.5:1	1
0.39	5.2	22.7	432	1:1	
0.19	6.5	44.0	506	2:1	
0.76	2.0	43	197	0:1	
0.43	1.5	26.1	392	0.5:1	2
0.38	3.3	66.8	387	1:1	
0.28	% 0	% 0.1	520	2:1	
0.87	8.1	61	113	0:1	
0.43	2.0	40.5	328	0.5:1	3
0.35	4.3	80.0	380	1:1	
0.34	5.4	87.5	468	2:1	
0.89	7.0	52	126	0:1	
0.40	4.6	57.0	306	0.5:1	4
0.30	5.8	84.1	345	1:1	
0.36	7.8	92.5	464	2:1	
0.88	9.1	46	164	0:1	
0.35	3.2	90	694	تجاري	5



## المصادر

1. Berl.E; Chem, Abst. (1982), 26, 1, 266.
2. Takase.H., Ohashi. O, Japan Kokai 74.03, 894. (C1. 14E33), Chem. Abst. (1964), 81, 39550b.
3. . Jiri. I, catl, Chem, Abst. (1977), 87, 1545610.
4. "Activated Carbon a Fascinating Material" A. Capelle and F. de Vooyo,Editors. Novit N .V. Amersfoort, the Netherland, (1983).
5. Yamaguchi T, Fuel, (1980), Vol, 59, June, p444-445.
6. Ali .L. H., etal, (1985), Iraqi Patent No. 1805/26/11/1985.
7. Ali .L. H., etal, (1991), Iraqi Patent No. 2380/15/12/1991.
8. Saleem, F.,F., "Production of Acitvated Carbon from Local Raw Materials/ Effect of Structural Modification on Physical and Mechanical Propeties" Ph.D.Thesis University of Mosul (1997).
9. Ramadhan O.M.and Rigib, M.A. "Activated Carbon by Modified Carbonized ", J.Sc.Educt.,Vol.46,P.110-101,(2000).
10. Petrov and et al., "Preparation and Characterization of Carbon Adsorbents from Furfural",J.Carbon,Vol.38,No.15,pp.2069-2075,(2000).
11. Dagurre,E.and et al., "Microporosity of Activated Carbon Produced from Heat Treated and Fractionated Pitch " ,J. Carbon ,Vol .38,No..1, pp.59-64,(2000).
12. Alaya ,M.N. and et al., "Activated Carbon from Some Agricultural Wastes Under Action of One Step Steam Pyrolysis",J.Porous Materials,Vol,4,No.4.,pp.509-517,(2000).
13. Abe,M.and et al ., "Amination of Aativated Carbon and Adsorption Characteristics of its Aminated Surface" ,J.Langmuruir, Vol. 16,No.11,pp.5059-5063(2000)
14. Awwa b600-78. Powder Activated Carbon, Extracts. Were Reprinted from B600-78. Awwa Standard For. Activated Carbon by Worker Association.
15. Test Methods For Activated Carbon Rastebau Int. and Engineering GmbHw, Germany. Devsches Ar. Zncibuch,6<sup>th</sup> Ed.
16. ASTM D2866-70 Standard. Test Method for Aparent. Density of Activated Carbon.
17. ASTM D2866-70. Total Ashcouient of Activated Carbon Extract Were Reprinted With Permission The Annual Book of ASTM. Standared Copyright. ASTM, (1918), RACE Street, philadelphia, PA, (1913).
18. F. F Saleem(79) "M.Sc. Thesis" University of Mousl, Mousl, Iraq.
19. Jcfffrey. C. and et al, Fucl,(1980), Vol 59, Junc. P425-430.

20. Gruse, W. A. and Stevens, D. R. "Chemical Technology of Petroleum", McGraw Hill Book Company, Inc. Publishers, New York, (1960), p. 176-177.
21. United State Patent, 4, 286, 972, Sept. 1(1981).
22. Y. A. Shihab, et al. J of pet. Res. Vol. 1, No. 1, p.209-211, (1988).