

دراسة تطبيقية على فحم الكوك البترولي السوري المعالج بالأوزون

محمد يحيى مصري*

(تاريخ الإيداع ١٣ / ٩ / ٢٠٢٠ . قبل للنشر ١٤ / ١ / ٢٠٢١)

الملخص

تم في هذا البحث معالجة فحم الكوك البترولي السوري بالأوزون بهدف تغيير خواصه لإمكانية استخدامه صناعياً، وتتلخص الطريقة في تعريض حبيبات الفحم للأوزون بتركيز $50g/m^3$ (وهو التركيز الأنسب تجريبياً) عند زمن معالجة 15 دقيقة ودراسة الخواص البنيوية للفحم الناتج. حُددت البنية البلورية والمجهرية للفحم المعالج بتقنية الأشعة السينية الإنعراجية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM).

بغية إجراء دراسة تطبيقية على الفحم الناتج عن المعالجة بالأوزون وبناءً على معطيات تغير البنية نتيجة المعالجة بالأوزون أجريت عملية تنشيط للفحم الخام والمعالج بالأوزون بهيدروكسيد البوتاسيوم وإجراء اختبارات امتزاز كل من اليود وأزرق المثلين على سطح الفحم الخام والمعالج بالأوزون المنشطين حيث لوحظ زيادة السعة الامتزازية للفحم المعالج بالأوزون بشكل أكبر منه للفحم الخام.

الكلمات المفتاحية: فحم الكوك البترولي السوري، الأوزون، امتزاز اليود، امتزاز أزرق المثلين، XRD، SEM.

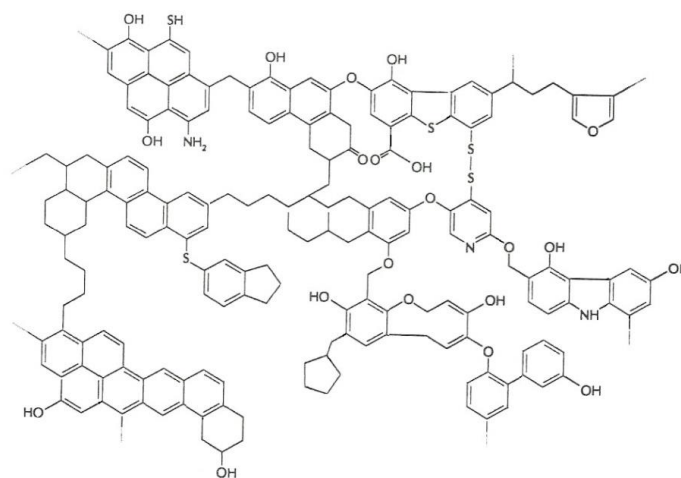
* حاصل على الدكتوراه، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة حلب

المقدمة

يعتبر فحم الكوك البترولي مركباً غنياً بالكربون إذ تصل نسبته إلى 98% في فحم الكوك المكلس. وينتج عن تكويك متبقيات المعالجة الأولية والثانوية في محطات تكرير النفط [1]. ينتج فحم الكوك البترولي السوري الذي يعتبر كمنتج ثانوي في وحدة التفحيم المتأخر في مصفاةي حمص وبانياس واللذان تنتجان عدة آلاف من الأطنان من فحم الكوك البترولي سنوياً [2].

ينتج معظم فحم الكوك البترولي عالمياً وكذلك الكوك البترولي السوري بعملية التكويك المعوّق (Delayed Coking Process)، كما يمكن أن ينتج من تقطير الزيوت البترولية الثقيلة. يشار إلى أن حوالي 3.1% من مجمل النفط تتحول إلى فحم كوك [3].

يوضح الشكل رقم (1) بنية مقترحة (تصورية) لفحم الكوك البترولي [4].



الشكل رقم (1) بنية مبسطة لفحم الكوك

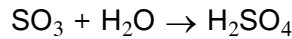
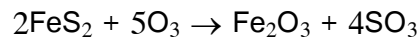
يلاحظ من الشكل رقم (1) أن بنية الكوك فقيرة بالهيدروجين وغنية بالكربون، وبالتالي فإن الكوك يبقى عبارة عن فحم هيدروجيني وليس فحمًا صرفاً [4].

يُستخدم فحم الكوك البترولي على نطاق واسع في الصناعة في حال تمتعه بصفات جيدة، إلا أن فحم الكوك البترولي السوري يعاني من مشكلة ارتفاع نسبة الكبريت فيه والتي تصل حتى (9%) وزناً وهي قيمة عالية إذا ما قورنت بالأنواع الأخرى (في بلدان أخرى) حيث لا تتعدى النسبة 2% في بعض الأحيان ولا تتعدى النسبة 5% بشكل عام. وبهذه النسبة العالية من الكبريت لا يصلح فحم الكوك البترولي السوري حتى للحرق، كما أنه لا يمكن استخدامه في أي صناعة ما لم تُخفّض هذه النسبة حتى 1.5% [2].

يكون الكبريت في فحم الكوك البترولي على شكل كبريت عضوي مرتبط بالكربون المكوّن للكوك، كما يتواجد جزء منه على شكل كبريتات، مع الإشارة إلى أنه في حالة واحدة على الأقل وجد الكبريت على شكل بيريت بنسبة تصل إلى 0.4%. يضاف إلى ذلك وجود الكبريت بشكله الحر بنسب مختلفة ولكنها قليلة [5].

يعتبر الكبريت ومركباته في النفط المسؤول الرئيس عن الصعوبات التي تظهر خلال عمليات التخزين، حيث تنتقل جزئياً إلى المركبات المنتجة منه مما يقلل من جودتها، كما يتسبب بتلويث وتعطيل عمل المحفزات وتآكل المعدات وتشكل مركبات ضارة مثل SO_2 و H_2S التي يمكن أن تتسبب بعواقب خطيرة على الصحة والبيئة [1]. يعتبر

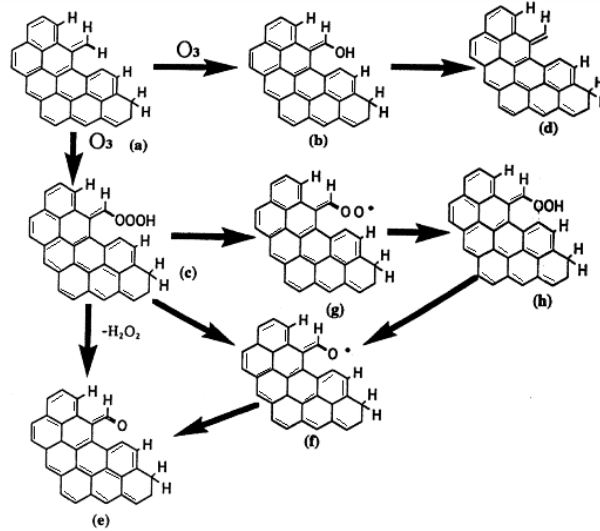
محتوى الكبريت في فحم الكوك البترولي من أهم العوامل المحددة لمجال استخدامه وإمكانية تسويقه. وعموماً تتعلق نسبة الكبريت في فحم الكوك مباشرة بطبيعة خامات التكويد (النفط الخام) ونسبة الكبريت فيه [5]. حازت طرائق الأكسدة المتقدمة (AOPs) Advanced Oxidation Processes على اهتمام متزايد في الفترة الأخيرة، حيث تعد تقانة البحوث في هذا المجال فعالة ومجدية في معالجة الملوثات البيئية [6]. تعتمد طرائق الأكسدة المتقدمة على توليد عامل أكسدة قوي مثل جذور الهيدروكسيل (OH^\bullet) الذي يتم توليده مباشرة اثناء التفاعل بسبب عمره القصير وغير الثابت، وترجع الفعالية القوية لمثل هذه العوامل في تفاعلها مع المواد والمركبات إلى كمون أكسنتها المرتفع، حيث ($\epsilon^\circ = 2.80 \text{ V}$) لجذر الهيدروكسيل و ($\epsilon^\circ = 2.07 \text{ V}$) للأوزون [5, 6]. عند تعريض الفحم للأوزون يتأكسد الكبريت المتواجد في البيريت إلى جذر ثلاثي أكسيد الكبريت الذي يذوب بالماء مشكلاً الكبريتات وفق المعادلات التالية:



يتشكل حمض الكبريت بكميات قليلة جداً وبتراكيز منخفضة ضمن المحلول المائي. أما الكبريت العضوي فيتحول إلى SO_2 ، في حين يتفاعل الأوزون مع الحلقات العطرية المكونة للفحم فيحولها إلى مركبات هيدروكربونية مفتوحة أقل تراصاً وأكثر مسامية، وتظهر على سطحه مجموعات حمضية أكثر فعالية، ويمتلك الفحم الناتج بعد عملية التعرض للأوزون خواص سطحية مختلفة كلياً عما هي عليه قبل المعالجة. كما توضحه التفاعلات المعروضة في الشكل رقم (2) [6,7,8]

عندما يضاف الأوزون للماء فإنه يدخل في سلسلة من التفاعلات تؤدي لتشكيل جذور حرة كجذر الهيدروكسيل

(OH^\bullet) الذي يعتبر عامل مؤكسد قوي كالأوزون ومخرب لبنية فحم الكوك البترولي [9].



الشكل رقم (٢) تفاعلات تفكك الفحم نتيجة التعرض للأوزون

يعبر الشكل السابق عن مخطط تقريبي (مقترح) لما يحدث اثناء تأثير الأوزون على الفحم حيث تتشكل زمر وظيفية مختلفة بالإضافة لجذور حرة تدخل في تفاعلات متعددة تتيح المجال لعملية تنشيط الفحم.

أهمية البحث وأهدافه

يهدف البحث إلى دراسة فعالية طرائق الأكسدة المتقدمة (AOPs) بتأثير الأوزون على نسبة الكبريت الكلي الموجودة في فحم الكوك البترولي السوري وذلك عند معالجة الفحم بالأوزون ودراسة خواص الفحم الناتج عن المعالجة. كما تهدف هذه الدراسة إلى الاستفادة من الفحم المعالج بالأوزون في بعض التطبيقات الصناعية نتيجة تغير في خواصه وكذلك الاستفادة من الكميات المتراكمة من الكوك البترولي المهمل بالقرب من مصافي النفط والذي يسبب مشكلة اقتصادية وبيئية حيث لا يوجد أي تصريف صناعي له نتيجة أشابته بالكبريت ونسبة عالية.

القسم العملي

1. المواد المستخدمة

استُخدم في هذا البحث المواد التالية:

فحم كوك بترولي من إنتاج مصفاة حمص في الجمهورية العربية السورية، ذو المواصفات الموضحة في الجدول

رقم (1).

الجدول رقم (1) مواصفات الكوك البترولي السوري

0.28	الرطوبة (%)
11.97	المواد الطيارة (%)
0.80	محتوى الرماد (%)
8.40	محتوى الكبريت (%)
1.39	الكثافة الحقيقية (g/cm ³)
86.95	الكربون المثبت (%)
8372	القيمة الحرارية (KCal/Kg)

ويوضح الجدول رقم (2) التركيب العنصري لفحم الكوك البترولي السوري.

الجدول رقم (2) التركيب العنصري لفحم الكوك البترولي السوري

المكون	النسبة المئوية
Carbon (C%)	84.2
Hydrogen (H%)	4.5
Nitrogen (N%)	1.1
Oxygen (O%)	1.8
Sulfur (S%)	8.4
C / H (wt)	18.71

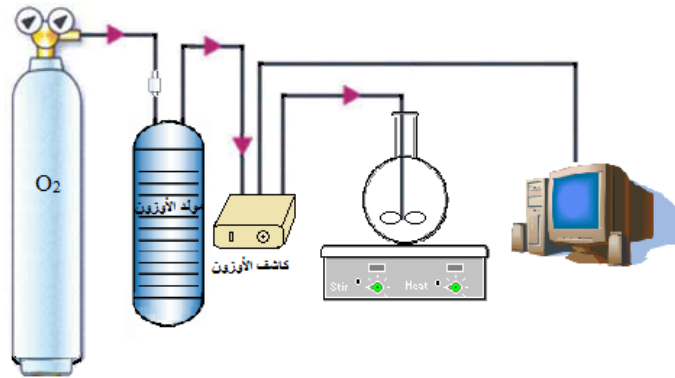
- غاز الأوزون (O₃) تم توليده من الأكسجين باستخدام جهاز مولد للأوزون.
- محلول مائي لليود من إنتاج شركة "MERCK".
- هيدروكسيد البوتاسيوم KOH نقي من إنتاج شركة "MERCK".
- صباغ أزرق المتيلين C₁₆H₁₈ClN₃S
- ثيوسلفات الصوديوم Na₂S₂O₃

2. الأجهزة المستخدمة

- مولد أوزون صنع شركة BMT-Messtechnik Ltd الألمانية.
- كاشف أوزون صنع شركة BMT-Messtechnik Ltd الألمانية.
- فرن كهربائي مخبري مبرمج (1600°C) طراز (B170) (Controller) صنع شركة (Nabertherm) السويدية.
- مجهر إلكتروني ماسح (SEM) صنع شركة Hitachi اليابانية.
- جهاز مطيافية أشعة X الإنعراجية (XRD) صنع شركة Shimadzu اليابانية.
- جهاز تحديد القيمة الحرارية (المحتوى الحراري) صنع شركة (IKA) الألمانية.
- جهاز Spectrophotometer صنع شركة Shimadzu اليابانية.
- أسطوانة غاز أوكسجين (محلية).
- بواتق بورسلانية على شكل زورق خاصة بالفرن الأنثوي.
- جهاز قياس رطوبة طراز (ED323S) صنع شركة (Sartorius) الألمانية.
- ميزان حساس إنتاج شركة PRECISA نموذج 160A، بدقة 0.1 mg، ±.
- حوالة ثنائية الفتحة مثبتة على حامل ومجهزة بخلاط مغناطيسي.

3. المعالجة بالأوزون

تم توليد الأوزون من أكسجين نقي 99% مضغوط في أسطوانة، ويتدفق في مولد الأوزون بضغط حوالي 1bar وذلك من خلال مراقبة مقياس الضغط الموصول بعد اسطوانة الأكسجين مباشرة كما هو موضح في الشكل رقم (3).
 حُدد تركيز الأوزون الناتج عن المولد بواسطة كاشف الأوزون، والذي يعمل على مبدأ قياس الإمتصاص الضوئي للأوزون في الهواء أو الأكسجين عند طول موجة (UV 254 nm)، والمتصل مع كمبيوتر لمراقبة وتسجيل تركيز الأوزون وضغط الأكسجين خلال زمن التجربة كما في الشكل رقم (3).
 اعتمد نتيجة التجارب المتكررة على تركيز الأوزون المتولد والمار في المفاعل (50 g/m³) حيث يمكن مراقبته والتحكم به بشكل جيد.



الشكل رقم (3) المخطط التجريبي لمعالجة الفحم بالأوزون

أجريت معالجة الفحم بالأوزون كما في الشكل رقم (3)، وفق الشروط المبينة في الجدول رقم (3) حيث أجريت في مفاعل زجاجي عبارة عن حوالة زجاجية ثنائية الفتحة سعتها 250ml، وُضع فيها 100ml من الماء المقطر

وأضيف إليها لاحقاً 5g من الفحم ثم مُرر في الحوجلة غاز الأوزون مع تحريك للمزيج السابق بواسطة خلاط مغناطيسي خلال مدة التجربة، ثم رشحنا على قمع بوخزر ثم غسل الفحم الراسب بالماء المقطر بشكل جيد، ثم جففنا الفحم المعالج في فرن تجفيف عند درجة حرارة 105°C حتى ثبات الوزن لإزالة ماء الرطوبة من مسامات الفحم.

الجدول رقم (3) شروط المعالجة بالأوزون

الضغط	1 atm
تركيز غاز الأوزون	50 g/m ³
درجة الحرارة	عند الدرجة العادية
زمن المعالجة	15 min
وزن العينة	5 g

4. تنشيط فحم الكوك البترولي السوري الخام والمعالج بالأوزون

لدراسة الخصائص السطحية والبنية النسيجية لفحم الكوك البترولي السوري المعالج بالأوزون ومقارنتها بالفحم الخام اخترنا هيدروكسيد البوتاسيوم لتنشيط الفحم كونه يعتبر أفضل من هيدروكسيد الصوديوم من حيث المساحة السطحية الناتجة بعد التنشيط [11].

نُشط الفحم باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، وذلك بمزج عينات الفحم مع KOH بنسب مختلفة كما هو موضح في الجدول رقم (4)، ثم وضعت العينات في بواتق من النيكل لتعالج حرارياً في مرمدة مزودة ببرنامج حراري من درجة حرارة الغرفة حتى درجة الحرارة 400°C بمعدل تسخين 20°C/min، ثم تُبثت درجة الحرارة عند 400°C لمدة 90min، بعد ذلك رفعت درجة الحرارة حتى درجة الحرارة 800°C بنفس معدل التسخين السابق حتى الوصول إلى درجة الحرارة 800°C وتُبثت لمدة ساعتين. تم العمل في جو خامل من غاز الأوزون لمنع احتراق عينات الفحم المدروسة.

بعد انتهاء المعالجة وفق الأسلوب السابق يتم غسل الفحم الناتج بحمض كلور الماء، ومن ثم بكمية كافية من الماء المقطر حتى تصل قيمة الـ pH لمحلول الغسيل إلى pH≈6. بعدها يُجفف الفحم الفعال AC الناتج عند درجة الحرارة 120°C لمدة 12 ساعة [12].

الجدول رقم (4) نسب التنشيط للفحم ورمز كل منها

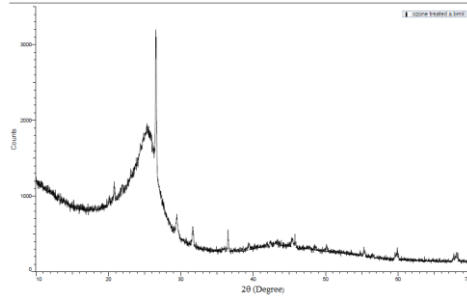
رمز العينة	نسبة المزج الوزنية KOH:Coke	العينة
PC	بدون تنشيط (للمقارنة)	فحم خام
AC-3	3:1	فحم خام
AC-4	4:1	فحم خام
OAC-3	3:1	فحم معالج بالأوزون

بغية التأكد من تنشيط الفحم المعالج والحصول منه على فحم فعال، تمت دراسة عمليات امتزاز كل من اليود وأزرق المتيلين على سطح الفحم المعالج بالأساليب المختلفة المتبعة في هذه الدراسة.

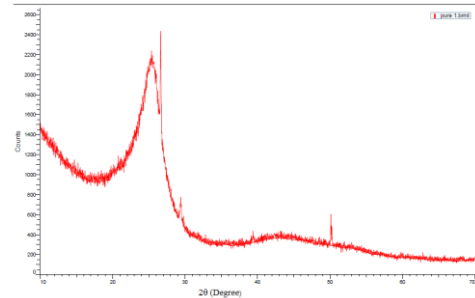
النتائج

1. تغير البنية البلورية والمجهرية للفحم المعالج

لدراسة تغير البنية والأطوار البلورية لفحم الكوك البترولي بعد المعالجة بالأوزون سُجلت أطياف الـ XRD للفحم قبل وبعد المعالجة وقيمت والشكلين رقم (4) ورقم (5) يوضحان طيف الـ XRD لفحم الكوك البترولي السوري الخام والمعالج على الترتيب.

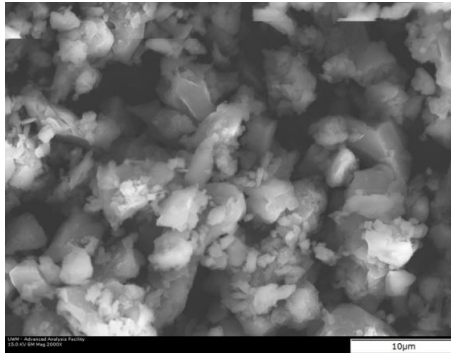


الشكل رقم (5) طيف XRD للفحم البترولي المعالج بالأوزون

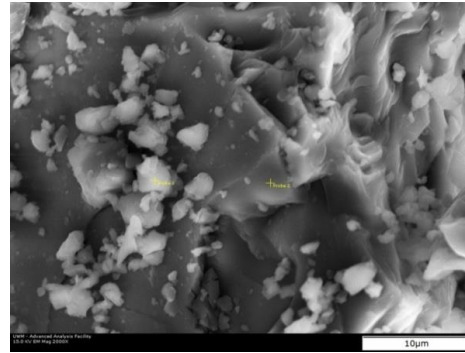


الشكل رقم (4) طيف XRD للفحم البترولي الخام

ولدراسة تغير البنية البلورية للفحم البترولي بعد المعالجة تم أخذ صور مجهرية للفحم البترولي الخام والمعالج بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM كما هو موضح في الشكلين رقم (6, 7) على التوالي.



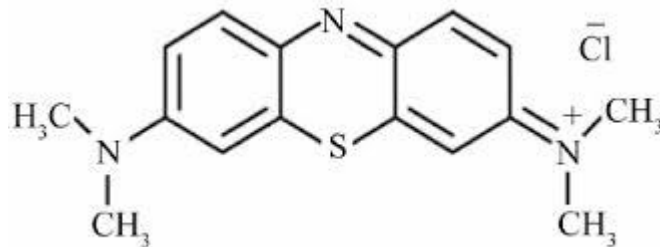
الشكل رقم (7) صورة SEM للفحم المعالج بالأوزون



الشكل رقم (6) صورة SEM للفحم الخام

2. امتزاز أزرق الميتلين على الفحم الخام والمعالج بالأوزون

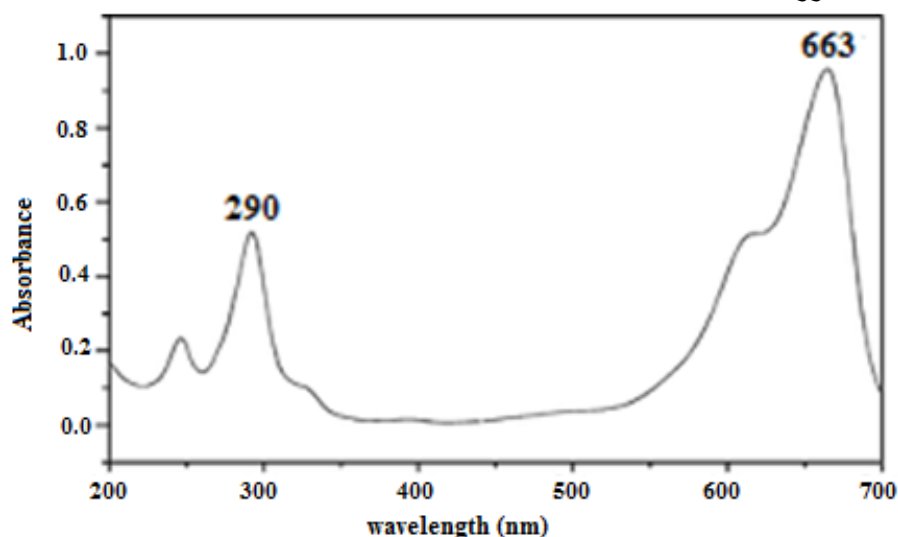
تحتوي جزيئة صباغ أزرق الميتلين على مراكز حمضية وأساسية تستطيع الارتباط بالمراكز الفعالة على سطح الفحم الفعال. ولجزيئتها البنية المفصلة التالية:



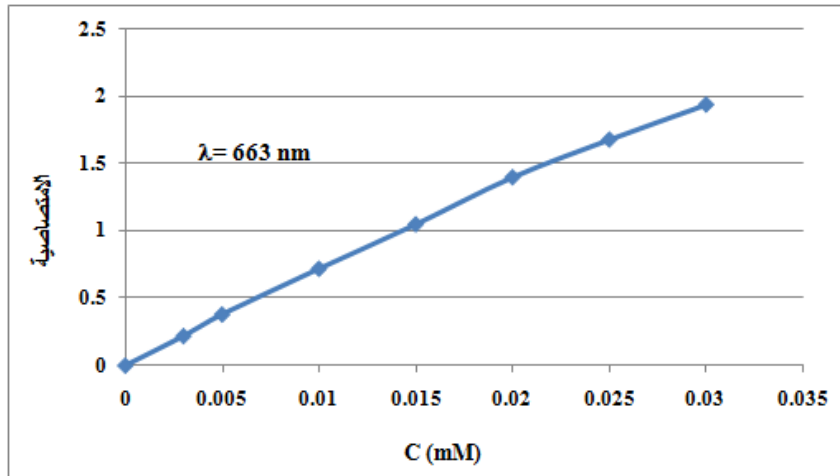
تم أخذ محلول تركيزه 20mg/l من أزرق الميتلين وحدد طيف امتصاصه في المجال (200–700) nm باستخدام الجهاز الطيفي وباستعمال خلايا كوارتز.

يُبين الشكل رقم (8) طيف امتصاص أزرق المتيلين، ويلاحظ من الشكل قمتا امتصاص رئيسة عند 290nm وقمة أعظمية عند 663nm.

أخذت عدة محاليل مائية لأزرق المتيلين بتركيز مختلفة (0.03-30) mol/l وقيست امتصاصيتها الأعظمية في المجال (200-700) nm عند درجة الحرارة 25°C، ثم رسمت التركيزات بدلالة الامتصاصية الأعظمية وتم بذلك الحصول على خط مستقيم يمثل المنحني القياسي لأزرق المتيلين الموضح بالشكل رقم (9) الذي استخدم لتحديد تراكيز المحاليل بعد عملية الامتزاز.



الشكل رقم (8) طيف امتصاص أزرق المتيلين من الماء



الشكل رقم (9) المنحني القياسي لأزرق المتيلين

وُزنت عينات الفحم بدقة (0.2g لكل عينة) ووضعت في أرنماير مصفر سعة 100ml وأضيف لكل منها 50ml من محلول أزرق المتيلين معلوم التركيز بحيث تكون التركيزات متدرجة من الأدنى إلى الأعلى. تُرُكت العينات لمدة 72 ساعة عند درجة الحرارة 25°C (للتأكد من امتزاز أزرق المتيلين على الفحم بشكل كامل وكاف) وخلال هذه الفترة هزت العينات في هزاز كهربائي لمدة ست ساعات على الأقل لبلوغ التوازن، ثم رُشح المحلول وقيست الامتصاصية عند طول الموجة 663nm وحُدد التركيز التوازني من المنحني القياسي أو العياري لأزرق المتيلين، وحسبت الكمية الممتزة X بوحدة mmol/g كمايلي:

إذا كان التركيز البدائي $C_0 = m_0/M$ بوحدة mmol/l حيث m_0 تركيز المحلول الأصلي المضاف من أزرق المتيلين بوحدة mg/l و M الكتلة الجزيئية لأزرق المتيلين (319.86 g/mol) وكان تركيز المحلول بعد بلوغ التوازن $C = m/M$ ، حيث تمثل m تركيز المحلول بعد عملية الامتزاز بوحدة mmol/l فإن الكمية الممتزة بوحدة mmol/g تحسب من العلاقة:

$$X = V(C_0 - C)/Y$$

حيث: Y - كتلة الفحم المستخدم (g).

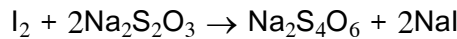
V - حجم المحلول المستخدم والمضاف إلى عينة الفحم (L).

يرسم العلاقة بين الكمية الممتزة X والتركيز التوازني C نحصل على منحنى امتزاز أزرق المتيلين على الفحم كما سنلاحظ لاحقاً في الشكل رقم (10).

3. امتزاز اليود على سطح الفحم الخام والمعالج بالأوزون

يعتبر امتزاز اليود من المحاليل المائية (KI/I_2) طريقة تجريبية مناسبة لتوصيف ومقارنة المواد ذات الأصل الكربوني، هذا وأن العدد اليودي (I_N) يُعتبر من أكثر العوامل المستخدمة لتوصيف الفحم الفعالة، ويعرف بأنه عدد الملي غرامات من اليود التي يمتزها غرام واحد من الكربون عند شروط معينة [10].

لدراسة امتزاز اليود على سطح الفحم الغير معالج بالأوزون AC، تم تحضير محلول مائي من (KI/I_2) بتركيز 0.05M. حيث أضيف 1g من الفحم AC إلى 50ml من المحلول مع التحريك لمدة 24h عند درجة الحرارة $25^\circ C$ ، وتحديد تركيز المتبقي من I_2 بمعايرته بواسطة محلول تركيزه 0.01N من ثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ باستخدام مطبوخ النشاء وفق المعادلة التالية:



لحساب كمية اليود الممتز على أنواع الفحم المحضرة استخدمت العلاقة التالية [12]:

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/W$$

حيث: Q_e - كمية اليود الممتز على سطح الفحم (mg/g).

C_0 - تركيز محلول اليود البدائي (mg/ml).

C_e - تركيز محلول اليود بعد امتزاز الفحم (mg/ml).

V - حجم محلول اليود (ml).

W - وزن عينة الفحم (g).

النتائج والمناقشة

1. الخواص البلورية والمجهريّة للفحم الخام والمعالج

يتضح من الشكلين رقم (4) و(5) وجود قمة إنعراج عند ($2\theta = 25^\circ$) لكل من فحم الكوك البترولي الخام والمعالج بالأوزون، وهذه القمة تدل على أن المركب المتشكل هو مركب شبه جرافيتي [13]. وكما هو واضح من الشكل رقم (5) أن قمة الإنعراج للفحم المعالج ذات مساحة أقل مما هي عليه للفحم الخام (الشكل رقم (4))، ويعود سبب ذلك إلى أن الأوزون عمل على تغيير بنية فحم الكوك وتشكيل مركبات بلورية أصغر حجماً (بدليل القمة الحادة التي تشكلت في طيف XRD للفحم المعالج بالأوزون) وذات مسامية عالية، وهذا ما يتوافق مع صور المجهر الإلكتروني الماسح

لفحم الكوك البترولي الخام والمعالج بالأوزون، حيث يتبين من صورة الـ SEM لفحم الكوك البترولي الخام (الشكل رقم (6)) أن حبيبة الفحم ذات حجم كبير يزيد عن $10\mu\text{m}$ ويتوضع على سطحها بعض المواد الشائبة، أما بالنسبة للفحم المعالج بالأوزون فيبين الشكل رقم (7) وجود تجمعات عديدة وصغيرة الحجم (أقل من $10\mu\text{m}$)، وذات أشكال بلورية مختلفة عن حبيبات فحم الكوك البترولي الخام، نتيجة تأثير الأوزون على بنية الفحم والذي عمل على تفكيك الفحم وإعطاء مركبات ذات مسامية أكبر وحجم بلوري أصغر مما يسمح باستخدام الفحم الناتج عن المعالجة كمادة مازة.

2. امتزاز أزرق المتيلين

أنجز امتزاز أزرق المتيلين من المحاليل المائية عند درجة الحرارة 25°C وباستخدام محاليل ذات تراكيز بدائية مختلفة على عينات الفحم الخام والمعالج بالأوزون، حددت التراكيز التوازنية C_e بوحدة (mmol/l) من قياس الامتصاصية الأعظمية عند طول الموجة 663nm وحسبت الكمية الممتزة X بوحدة (mmol/g) من العلاقة التالية:

$$X = v(C_0 - C_e)/m$$

حيث: C_0 - التراكيز البدائية (mmol/l).

v - حجم محلول صباغ أزرق المتيلين المضافة إلى العينة الصلبة بالليتر

m - كتلة الفحم المستخدم (g).

وطبقت علاقة لانغموير للامتزاز من المحاليل لحساب سعة الامتزاز X_m ، ومن ثم عدد أزرق المتيلين MBN بوحدة mg/g، والمساحة السطحية المتقبلة لجزيئة أزرق المتيلين S_{MB} . تأخذ علاقة لانغموير الشكل التالي:

$$C_e/X = 1/BX_m + C_e/X_m$$

حيث: X - كمية أزرق المتيلين الممتزة (mmol/g).

C_e - التركيز التوازني (mmol/l).

X_m - سعة الطبقة الأحادية (mmol/g).

B - ثابت لانغموير (l/mol).

يسمح حساب X_m عند ضربه بالكتلة الجزيئية لأزرق المتيلين من تحديد عدد أزرق المتيلين MBN، وكذلك حساب المساحة السطحية المتقبلة لجزيئات أزرق المتيلين S_{MB} بوحدة (m^2/g) بعد أخذ القيمة المناسبة لمساحة مقطع جزيئة أزرق المتيلين.

يبين الشكل رقم (10) مخططات لانغموير الخطية، الناتجة من رسم (C_e/X) بدلالة C_e ، حيث تُحسب X_m من ميل الخط المستقيم، ويحسب ثابت لانغموير من تقاطع الخط البياني مع المحور C_e/X . وتحسب المساحة السطحية المتقبلة لأزرق المتيلين S_{MB} من العلاقة:

$$S_{MB}(\text{m}^2/\text{g}) = X_m L A_m 10^2$$

حيث: X_m - سعة الطبقة الأحادية (mmol/g).

L - عدد أفوكادرو.

A_m - سطح مقطع جزيئة أزرق المتيلين (nm^2).

وبتعويض قيمة سطح مقطع جزيئة أزرق المتيلين والبالغة 1.20nm^2 وتعويض قيمة عدد أفوكادرو

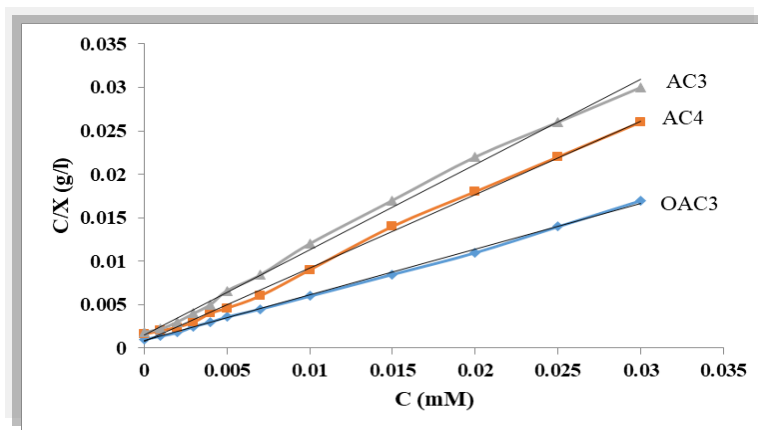
$L = 6.022 \times 10^{23}$ تؤول العلاقة السابقة إلى الشكل [14]:

$$S_{MB}(m^2/g)=722.2 \times X_m$$

ويوضح الجدول رقم (5) نتائج امتزاز أزرق المتيلين من المحاليل المائية على بعض عينات الفحم المدروسة.

الجدول رقم (5) عوامل امتزاز أزرق المتيلين من المحاليل المائية

S_{MB} (m^2/g)	MBN (mg/g)	X_m ($mmol/g$)	Sample
710.236	314.422	0.983	AC-3
713.735	316.021	0.988	AC-4
1393.156	617.001	1.929	OAC-3



الشكل رقم (10) رسومات لانغموير الخطية لامتزاز أزرق المتيلين

يُلاحظ من الجدول رقم (5) ازدياد كل من S_{MB} ، MBN، X_m بزيادة نسبة تنشيط الفحم وعند أكسدة الفحم بالأوزون وذلك وفق ما هو موضح في الشكل رقم (10)، ويعود سبب ذلك إلى أن الأوزون عمل على زيادة مسامية حبيبات الفحم، وهو ما دل عليه ازدياد كمية أزرق المتيلين الممتز ضمن مسامات الفحم.

3. امتزاز اليود

يبين الجدول رقم (6) سعة امتزاز اليود على سطح الفحم الخام والمعالج بالأوزون.

الجدول رقم (6) كمية اليود الممتز على سطح الفحم

كمية اليود الممتز (mg/g)	Sample
2000	AC-3
2140	AC-4
3822	OAC-3

نلاحظ من الجدول أن كمية اليود الممتز تزداد في الفحم المعالج بالأوزون والمنشط (العينة OAC-3) أكثر مما هي عليه في الفحم غير المعالج بالأوزون والمنشط بـ KOH (العينتين AC-3, AC-4) مما يؤكد على أن الفحم المعالج بالأوزون يمتلك خصائص سطحية أفضل من الفحم الخام.

الاستنتاجات

- ١- إن معالجة فحم الكوك البترولي بالأوزون تغير من خواصه البنيوية.
- ٢- يتضح من مخطط الـ XRD لفحم الكوك البترولي السوري المعالج بالأوزون أنه يفقد جزء من خواصه البلورية والغرافيتية مقارنة بالفحم الخام غير المعالج.
- ٣- تؤدي معالجة الفحم بالأوزون إلى تغير في بنيته البلورية نتيجة تفكك الفحم لدى تعرضه للأوزون وتشكيل مركبات بلورية أصغر حجماً وذات مسامية عالية (حيث يتفاعل الأوزون مع الحلقات العطرية المكونة للفحم فيحولها إلى مركبات هيدروكربونية مفتوحة أقل تراصاً وأكثر مسامية) كما يتبين من صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM).
- ٤- بينت نتائج دراسة إمتزاز اليود أن عينات فحم الكوك المعالجة بالأوزون ذات عدد يودي مرتفع مما يدل على ارتفاع نسبة التنشيط للعينات المعالجة بالأوزون وهو ما يثبت وجود مراكز فعالة نشيطة على سطح الفحم المعالج بالأوزون أدت إلى زيادة في نسبة الامتزاز.
- ٥- دلت نتائج امتزاز أزرق المتيلين على أن عينات الفحم المنشط والمعالج بالأوزون أدت إلى ارتفاع نسبة أزرق المتيلين الممتزة مما يدل على زيادة مسامية هذا النوع من الفحم المنشط.
- ٦- إن الامتزاز على سطح الفحم المعالج بالأوزون هو امتزاز فيزيائي نتيجة لتفكك بنية الفحم المعالج وتشكيل مركبات هيدروكربونية أقل تراصاً وأكثر مسامية.

المراجع

- 1- K Van Heek; 2000- Fuel, Vol. 79, pp 1-26.
- 2- البزرة، يحيى وليد، فاتح، رزان سليم، 2004- دراسة طيفية بالأشعة تحت الحمراء للكوك البترولي السوري وأشكاله المحدثة واستخدامها كمصافٍ جزئية لفصل مكونات المحاليل القطبية واللاقطبية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد (20) العدد الثاني.
- 3- A. Radenovic, 2009- **Sulphur Separation by Heat Treatment of Petroleum Coke.**
- 4- أبو بكر، محمد؛ ٢٠٠٣- **كيمياء النفط والغاز**، الجزء العملي، منشورات جامعة حلب.
- 5- Al-Haj Ibrahim. H, Morsi. B. I; 1992- **Desulfurization of Petroleum Coke**, University of Pittsburgh.
- 6- Chiang H. L., Huang C. P, Chiang P. C., 2002- **The Surface Characteristics of Activated Carbon as Affected by Ozone and Alkaline Treatment**, Chemosphere 47, pp257-265.
- 7- الحاج عمر، صلاح، ٢٠١٣- **معالجة الفحم الحجري بالأوزون لتخفيض نسبة الكبريت**، مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الهندسية، العدد 103.
- 8- Hoigne J. and Bader H, 1976- **The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solution**, Water Research, v. 10, p. 377-386.
- 9- H.O. Pierson, 1993- **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes Properties, Processing and Applications**, Noyes Publications USA, pp80.

10- عبد العال، حسام الدين، 2002- الخواص السطحية للكربون الفعال المنتج من القشور الصلبة للفستق

السوداني، كلية العلوم، جامعة حلب.

11- Ahmadpour Ali, Rashidi Hamed, Darabi Jaber, 2013- Comparing the Performance of KOH and NaOH Activated Anthracites for Methane Storage, Adsorption Science and Technology 31(8):pp729-746.

12- Cleiton A. Nunes e Mário C. Guerreiro, 2011, **Estimation of Surface Area and Pore Volume of Activated Carbons by Methylene Blue and Iodine Numbers**, *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 3, pp472-476.

13- Alaa H. Jalil, 2012- **Surface Area Determination of Activated Carbons Produced from Waste Tires Using Adsorption from Solution**, *Tikrit Journal of Pure Science* 17 (2).

14- A. Radenovic, K. Terzic, 2010- **Microstructure and Physical-Chemical Properties of Petroleum Coke as Carburizer**, *NAFTA* 61 (3) pp136-139.