



## تحضير الكربون المنشط من المخلفات النفطية الثقيلة لإزالة النايتروبنزين من محاليلها المائية

عبد الجبار عباس علي\* أحمد مشعل محمد\*\* إبراهيم عبد الحميد عبد القادر\*

\* وزارة العلوم والتكنولوجيا - دائرة البيئة والمياه

\*\* جامعة الأنبار - كلية العلوم

### الخلاصة:

تم في هذه البحث انتاج الكربون المنشط (A.C) وغير المنشط (N.A.C) من المخلفات النفطية الثقيلة بعمليات التقطير والكرينة والتشيط، واستخدمت مادة كلوريد الخارصين اللامائي (ZnCl<sub>2</sub>) (10% W/V) في عملية التشيط بدرجة حرارة (500) م°، وتم دراسة عملية امتزاز النايتروبنزين على سطح (A.C) و (N.A.C) عند (pH=7) وبأزمان مختلفة (10-120) دقيقة وبدرجات حرارية مختلفة (283، 293، 303، 313) مطلقا باستخدام محاليل بتركيز (50، 100، 150، 200) ملغم لتر مقابل حجم حبيبي للكربون (Mesh70)، وقد اظهرت النتائج ان نسبة الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة وزمن التماس حيث بلغت اعلى نسبة امتزاز للنايتروبنزين (98.40) % مع (A.C) وتركيز (100) ملغم لتر بزمن تماس (120) دقيقة) ودرجة حرارة (313) مطلقا، في حين بلغت (97.05) % باستخدام (N.A.C) عند الظروف السابقة نفسها، وتم تطبيق معادلات فريندلش ولانكماير وتمكن على عمليات الامتزاز، وظهرت النتائج انطباق المعادلات جميعها على عمليات الامتزاز من خلال قيم معامل الارتباط (R<sup>2</sup>)، وتم حساب الدوال الترموديناميكية وبينت قيم ( $\Delta G^{\circ}$ ) أن عمليات الامتزاز تلقائية، وظهرت قيم ( $\Delta H^{\circ}$ ) بان الامتزاز الحاصل هو عملية فيزيائية وماص للحرارة.

### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2017/02/21

تاريخ القبول: 2017/05/08

تاريخ النشر: 2017 /04 /00

DOI: 10.37652/juaps.2017.141452

### الكلمات المفتاحية:

المخلفات النفطية الثقيلة،  
الكربون المنشط،  
النايترو بنزين،  
الامتزاز.

### المقدمة:

النايتروبنزين مادة سامة وتشكل خطورة على البيئة فضلا عن اعتبارها مادة مسرطنة، كما بينت المنظمة الدولية لأبحاث السرطان (IARC) بأن النايتروبنزين مادة ذات تأثير مسرطن بالإستناد إلى بعض الدراسات التي أجريت على حيوانات مختبرية متعددة (2,3).  
الكربون الصناعي ينتج من مواد طبيعية كاربونية مثل الفحم الحجري والنفط واللكنائيت (Lignite) والخشب وغيرها، ويتصف الكربون بشكل عام بخموله الكيميائي في الظروف الطبيعية، كما يتصف بعدم انصهاره تحت الضغط الجوي وإن تم تسليط حرارة عالية عليه، إذ يتأكسد مكوناً أول وثنائي اوكسيد الكربون (CO<sub>2</sub> , CO)، ويمتاز الكربون بصفات توصيل حراري وكهربائي جيدة تتفوق على كثير من العناصر الفلزية، كما يمتاز بمعامل تمدد حراري صغير جداً

النايتروبنزين مركب عضوي بهيئة سائل زيتي شفاف مائل إلى الأصفر وذو رائحة تشبه رائحة اللوز المر وهو لا يتكون بصورة طبيعية وإنما ينتج صناعياً فقط، ويستخدم النايتروبنزين بالدرجة الأولى في تصنيع مركب الأنيلين والذي يستخدم في إنتاج مادة البولي يوريثان (Polyurethane)، ويستخدم النايتروبنزين أيضاً في تصنيع بعض الأدوية والصبغات والمطاط ومذيب لبعض الأصباغ ومواد التلميع ومذيب في عمليات تصفية البترول (1).

\* Corresponding author at: College of Science, University of Anbar

E-mail address: [mishal78\\_2010@yahoo.com](mailto:mishal78_2010@yahoo.com)

مما يكسبه مقاومة كبيرة تجاه الصدمات الحرارية ويجعله ملائماً للاستخدامات في مجالات متنوعة (4).

يعد الكربون المنشط أحد صور الكربون غير البلوري (5)، إذ يعاني أثناء تكوينه خللاً في تركيبه ونقصاً في جزيئات الهيدروجين، ويؤدي هذا الخلل إلى ظهور مسامات غير مستقرة من ناحية محتواها من الطاقة، وتوجد هذه المسامات على الأغلب على السطوح الخارجية لحبيبات الكربون المنشط وفي أحيان أخرى تكون داخلية (6)، وإن حجم هذه المسامات يفوق حجم المسامات في أنواع الكربون الاعتيادية ومن ثم تكون قدرتها على الإمتزاز أكبر (7).

تكون مسامات الكربون المنشط متباينة الأحجام، وتبدأ من الأحجام الكبيرة التي يمكن ملاحظتها بسهولة بوساطة المجهر إلى المسامات الصغيرة التي تقارب أحجام الدقائق الممتازة المقاربة للأحجام الجزيئية، كذلك يتميز الكربون المنشط بصفته غير القطبية.

تعود السعة الإمتزازية للكربون المنشط إلى المساحة السطحية وحجم المسام ونوعها وطبيعة السطح الكيميائية، وتقوم المسامات الدقيقة للكربون المنشط بدور أساسي في عملية الإمتزاز (8)، حيث أن تطور المسامات الدقيقة وتكوّن المجموعات السطحية الأوكسجينية تؤثر في سعة الكربون الإمتزازية للمواد في الطور الغازي أو السائل (9). وتعتمد الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون المنشط بشكل كبير على طبيعة المادة الأولية التي تكوّن منها وعلى عمليات التنشيط (10).

نظراً للصفات التي يتصف بها الكربون المنشط مثل السعة الإمتزازية العالية الناتجة عن المسامية والمساحة السطحية الكبيرة، والإمتزاز السريع والذي يمكن ان يحدث في الطور السائل أو الصلب للمادة الممتزة، والإستقرارية الحرارية، وكونه مادة غير سامة، وغيرها من الصفات، لذلك يستخدم في مجالات واسعة، وقد ازدادت تطبيقاته في الوقت الحاضر بشكل كبير بسبب المشاكل البيئية المتزايدة مع تنامي الصناعة في مختلف المجالات (11).

تهدف هذه الدراسة الى تحضير الكربون المنشط من المخلفات النفطية الثقيلة المتوفرة محلياً وبكميات كبيرة وهي ذات جدوى اقتصادية واطنة بالإضافة الى كونها مادة ملوثة للبيئة وبذلك يمكن التخلص من جزء من هذه المواد بتحويلها الى مواد فعالة ذات فوائد اقتصادية كبيرة يمكن استخدامها لأغراض مختلفة في التطبيقات الصناعية والبحثية، حيث يمكن استخدامها في تنقية المياه وتقليل التلوث وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

## 2. المواد وطرائق العمل:

### 1.2 تحضير الكربون المنشط:

#### 1.1.2 الكربنة الأولية:

أجريت عملية الكربنة الأولية للمخلف النفطي (Extract 60) باستخدام منظومة تقطير زجاجية كما مبين في الشكل (1)، حيث تتكون هذه المنظومة من دورق تقطير ثلاثي العنق سعته (500 مل) مثبت في جهاز تسخين (Heating Mantle)، وثبت في احد اعناق الدورق محرار زئبقي لمتابعة درجة الحرارة، أما العنق الثاني فيحتوي على صمام للتحكم بدخول الهواء عبر المنظومة ويرتبط العنق الثالث بمكثف مزود بمياه باردة بواسطة جهاز تبريد (Chiller) وذلك لتكثيف الأبخرة، ويرتبط المكثف بدورق استلام لجمع المادة المتكثفة والذي بدوره يرتبط بمصائد مربوطة على التوالي تحوي كل واحدة منها على محلول مائي (w/v) 10 % من كبريتات الكاديوم لاصطياد الغازات السامة ذات الرائحة الكريهة الناتجة من عملية التقطير مثل غاز (H<sub>2</sub>S) والغازات الأخرى، ويرتبط بالمصيدة الأخيرة جهاز سحب الهواء (Vacuum Pump) لإحداث الضغط المخلخل وسحب الأبخرة من دورق التقطير.



الشكل (1): منظومة التقطير المستخدمة في عملية الكربنة الأولية وأجريت عملية التقطير والكربنة بطريقتين مختلفتين وذلك باستخدام منظومة التقطير نفسها:

#### 2.1.2 التقطير تحت الضغط المخلخل:

قطرت عينة من المخلف النفطي (Extract 60) بحجم مقداره (500 مل) باستخدام دورق التقطير تحت ضغط مخلخل (20 mm Hg) وبدرجة حرارة (320-360) °م لحين الحصول على مادة صلبة

وضعت في المجفف الزجاجي (Desiccators) لمدة ساعة وحفظت في علب بلاستيكية محكمة.

### 5.2 قياسات الكربون

#### 1.5.2 قياس الرقم الهيدروجيني pH

أخذ غرام واحد من عينة الكربون وأضيف إليها (10 مل) من الماء المقطر في قنينة سعة (40 مل) وأغلقت بإحكام ثم رج النموذج بجهاز الهزاز (Shaker) بدرجة حرارة الغرفة لمدة (30 دقيقة) بعدها رشح المحلول وقيس الرقم الهيدروجيني للراشح بواسطة جهاز قياس الرقم الهيدروجيني (pH Meter).

#### 2.5.2 قياس التوصيلية الكهربائية

أجريت الخطوات نفسها في الفقرة السابقة لقياس pH إلا أن القياس اجري باستخدام جهاز قياس التوصيلية الكهربائية (Electrical Conductivity Meter).

#### 3.5.2 تعيين محتوى الرطوبة

أخذ غرام واحد من عينة الكربون ووضع في فرن بدرجة (150) °م ولمدة (3) ساعات ثم وضع في المجفف الزجاجي (Desiccators) ثم وزن بواسطة ميزان حساس ومن فرق الاوزان قبل وبعد التجفيف حسب النسبة المئوية لبخار الماء في النموذج والذي يمثل محتوى الرطوبة في عينة الكربون (12).

#### 4.5.2 قياس الكثافة

وضعت كمية معينة من عينة الكربون في اسطوانة مدرجة سعة (10 سم<sup>3</sup>) ودكت بلطف لغرض إزالة المسامات بين دقائق الكربون بحيث تشغل العينة حجمها مع ملاحظة جعل دقائق الكربون بمستوى واحد عند حد العلامة ثم وزنت العينة الموجودة في الاسطوانة باستخدام ميزان حساس وحسبت الكثافة كما يلي (13):

$$\text{الكثافة (غرام } \backslash \text{سم}^3) = \frac{\text{الكتلة (غرام)}}{\text{الحجم (سم}^3)}$$

#### 6.5.2 قياس المساحة السطحية

قيست المساحة السطحية النوعية لنماذج الكربون المنشط وغير المنشط باستخدام جهاز قياس المساحة السطحية (Surface Area Analyzer) بإتباع طريقة الامتزاز الايزوثيرمي متعدد الجزيئات والمسمى (B.E.T Isotherm) الذي يستفاد منه في إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية.

#### 6.2 يروثيرمات الامتزاز

أجريت عمليات الامتزاز للنايتروبنزين في محاليلها المائية بتثبيت الدالة الحامضية (pH = 7)، ولغرض الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز للمحاليل المحضرة وضعت (12) نموذجاً من

ومتفحمة، قشطت المادة المتفحمة باستخدام (Spatula) وسحقت بهاون معدني ثم وزنت وحسبت نسبتها وحفظت في علب بلاستيكية محكمة.

### 3.1.2 التقطير تحت الضغط الجوي

أعيدت الخطوات نفسها في الفقرة السابقة ولكن بتأثير الضغط الجوي الاعتيادي وبدرجة حرارة أعلى (380-400) °م ولكن بمنتوج أعلى من الطريقة السابقة. قشطت المادة المتفحمة وسحقت ثم وزنت وحسبت نسبتها وحفظت في علب بلاستيكية محكمة.

### 2.2 الكربنة التكميلية والتنشيط

قسمت المادة الناتجة من عملية الكربنة الأولية إلى جزئين متساويين في الوزن، نزع الجزء الأول بكمية مقدارها لتر واحد من محلول كلوريد الخارصين اللامائي (ZnCl<sub>2</sub>) بتركيز (w/v) % 10 في قرح زجاجي سعة (2000) مل بدرجة (70) °م مع التحريك المستمر باستخدام الخلاط لمدة ساعتين واستمرت عملية النقع لمدة (48 ساعة)، بعد ذلك رشحت المادة وجففت. أما الجزء الثاني من المادة فأبقى بدون معاملة مع محلول كلوريد الخارصين اللامائي، ثم وضع الجزءان في جفن خزفية وحرقت في فرن حرق (Muffle Furnace) بدرجة حرارة (400-500) °م بجو اعتيادي لمدة ساعتين ثم نقلت إلى مجفف (Desiccators) وحفظت في علب بلاستيكية محكمة.

### 3.2 تنقية الكربون المنشط

غسل نموذج الكربون المنشط بمحلول (0.1 مولاري) من حامض الهيدروكلوريك وذلك لإزالة الايونات (Zn<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>)، واستخدم محلول (0.1 مولاري) من نترات الفضة (AgNO<sub>3</sub>) للتأكد من التخلص من ايونات الكلوريد حيث أضيفت بضعة قطرات من المحلول على الراشح الناتج من غسل نماذج الكربون المنشط بالماء المقطر وملاحظة ظهور التعكر من عدمه، وفي حالة ظهور تعكر في الراشح تعاد عملية الغسل مرة أخرى حتى الحصول على راشح صافي، بعد ذلك رشح النموذج وجفف في فرن تجفيف (Oven) بدرجة حرارة (120) °م لمدة (24) ساعة ثم نقل إلى المجفف الزجاجي (Desiccators) لمدة ساعة ثم وزن نموذج الكربون لمعرفة مردود التحميم وحفظ في علب بلاستيكية محكمة للدراسة فيما بعد.

### 4.2 غربلة الكربون وتوحيد حجم حبيباته

مررت نماذج الكربون المنشط وغير المنشط كل على حده من خلال مناخل ذات قياس (Mesh70) وذلك بعد سحقها جيداً بالهاون المعدني وجففت في فرن التجفيف بدرجة (120) °م لمدة (3) ساعات ثم

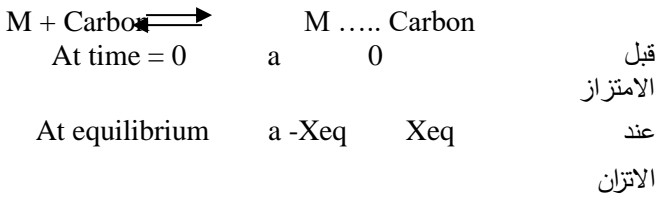
التجريبية وتعتمد قيمها على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة.

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad \dots\dots\dots (5-2)$$

(A ، B): ثوابت تمكن التجريبية.

### 7.2 حساب الدوال الترموديناميكية

تم حساب قيم ثابت اتزان الامتزاز ( $K_{eq}$ ) عند درجات حرارية مختلفة وذلك عند حصول حالة الاتزان بين كمية المادة الممتزة وتركيز المادة المتبقية (غير الممتزة) في محلول النايتروبنزين، ولو فرضنا ان معادلة الاتزان يمكن كتابتها بالشكل الاتي:



فان قيمة ثابت اتزان الامتزاز يمكن التعبير عنها كما يأتي:

$$K_{eq} = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}} \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

اذ ان:

$$K_{eq} = \text{ثابت الاتزان.}$$

$$X_{eq} = \text{كمية المادة الممتزة عند الاتزان.}$$

$$a = \text{التركيز الابتدائي}$$

$$a - X_{eq} = \text{تركيز المادة الحرة (غير الممتزة) عند الاتزان.}$$

وكذلك حسب قيم الدوال الترموديناميكية ( $\Delta S^\circ, \Delta H^\circ, \Delta G^\circ$ )

كما مبين في المعادلات الاتية (15):

اولا : حسب قيم ( $\Delta G^\circ$ ) من المعادلة :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \quad \dots\dots\dots (7-2)$$

اذ ان:

$$R = \text{ثابت الغازات العام } (8.314 \text{ J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1})$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة.}$$

ثانيا : وحسبت قيمتي ( $\Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ ) من المعادلة الاتية:

$$\ln K_{eq} = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad \dots\dots\dots (8-2)$$

ومن رسم العلاقة بين ( $\ln K_{eq}$ ) مقابل ( $1/T$ ) تم الحصول

على خط مستقيم بميل مقداره ( $-\Delta H^\circ/R$ ) ويتقاطع يساوي ( $\Delta S^\circ/R$ ).

### 3. النتائج والمناقشة:

#### الصفات الفيزيائية:

يعتبر الكربون المنشط مادة مسامية صلبة سوداء اللون ينعدم

فيها الطعم والرائحة ويمكن التمييز بينها وبين الكربون الاعتيادي عن

عينات الكربون المحضرة (المنشط \ غير المنشط) بمقدار (0.3 غرام) لكل نموذج في علب بلاستيكية سعة (40 مل) وأضيف إلى كل نموذج

(10 مل) من محلول المادة الملوثة (النايتروبنزين) ثم أغلقت العلب بإحكام ووضعت في جهاز الرج الكهربائي (Shaking Incubator)

وشغل الجهاز بسرعة (300 دورة \ دقيقة)، وبعد فترات مختلفة من الرج المستمر (10، 20، 30، 40، 50، 60، 70، 80، 90، 100، 110،

120) دقيقة أخرجت النماذج الواحد تلو الآخر ورشحت بورق ترشيح مصنوع من الألياف الزجاجية (Micro Glass Fiber Filter) وقيست

الامتصاصية للمحاليل الرائقة بوساطة جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Visible Spectrophotometer) ثم عين

تركيز الاتزان من منحنى المعايرة بطول موجي (269 nm).

أجريت الخطوات أعلاه بدرجات حرارية مختلفة (283، 293، 303، 313) مطلقة وباستخدام تراكيز مختلفة لمحاليل المواد الملوثة

(50، 100، 150، 200) ملغم \ لتر مقابل حجم حبيبي للكربون المستخدم (Mesh 70).

وحسبت كمية المادة الممتزة في الحالات جميعها بموجب العلاقة الرياضية الاتية (14):

$$Q_e = V_{sol} (C_o - C_e) / M \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

اذ أن:

$$Q_e = \text{النسبة الكتلية للمادة الممتزة الى المادة المازة (ملغم \ غرام).}$$

$$V_{sol} = \text{الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (لتر).}$$

$$C_o = \text{التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة (ملغم \ لتر).}$$

$$C_e = \text{التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة (ملغم \ لتر).}$$

$$M = \text{كتلة المادة المازة (غرام).}$$

بعد ذلك حسبت النسبة المئوية الكتلية للمادة الممتزة الى المادة المازة ( $Q_e \%$ ) بموجب العلاقة الرياضية الآتية:

$$Q_e \% = (C_o - C_e) / C_o \times 100 \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

وتم تطبيق معادلات الامتزاز على النماذج المحضرة، اذ ان معادلة لانكماير مبينة بالمعادلة رقم (3-2)، ومعادلة فريندلش بالرقم

$$(4-2)، ومعادلة تمكن بالرقم (5-2).$$

$$C_e/Q_e = 1/K_L Q_o + C_e/Q_o \quad \dots\dots\dots (3-2)$$

( $Q_o, K_L$ ): ثوابت لانكماير التجريبية.

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$$

$$K_f) (4-2) \dots\dots\dots (n, \dots\dots\dots): \text{ ثوابت فريندلش}$$

(94.92) % الى (96.45، 96.78، 96.97، 97.05) % عند الظروف السابقة نفسها كما موضح في الجدول (2)، وتبين النتائج بأن نسب الامتزاز تزداد مع زيادة درجة حرارة المحلول بسبب وجود عملية امتصاص مرافقة للامتزاز وهذه العملية تكون ماصة للحرارة (Endothermic) (18).

الجدول (2): النسب المئوية لامتزاز النايتروبنزين من محلوله المائي بتركيز ابتدائي (100) ملغم/لتر باستخدام الكربون المنشط وغير المنشط ذي الحجم الحبيبي (Mesh 70) عند درجات حرارية وازمان مختلفة

Time (min)	Adsorption Efficiency %							
	283 K		293 K		303 K		313 K	
	A.C	N.A.C	A.C	N.A.C	A.C	N.A.C	A.C	N.A.C
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	93.73	92.64	95.22	92.91	95.85	93.78	96.88	94.92
20	95.35	94.08	96.19	94.18	96.26	95.27	97.58	95.97
30	95.59	95.23	96.45	95.38	96.61	95.86	97.62	96.48
40	95.66	95.57	96.63	95.65	96.91	96.16	97.64	96.64
50	95.78	95.89	96.69	95.89	97.00	96.27	97.70	96.82
60	95.85	96.13	96.73	96.05	97.05	96.31	97.80	96.93
70	95.89	96.23	96.88	96.29	97.08	96.35	98.00	96.96
80	95.94	96.26	96.93	96.38	97.16	96.39	98.07	96.99
90	96.16	96.31	97.00	96.43	97.23	96.40	98.16	97.00
100	96.27	96.37	97.10	96.46	97.31	96.43	98.27	97.00
110	96.45	96.42	97.17	96.69	97.37	96.66	98.38	97.04
120	96.60	96.45	97.31	96.78	97.50	96.97	98.40	97.05

3.3 ايزوثيرمات الامتزاز :

طريق قابليتها على ازالة الشوائب وتقية المياه من خلال عملية الامتزاز (16) ويوضح الجدول (1) القياسات التي تم إجراؤها على نماذج الكربون المنشط وغير المنشط التي تم تحضيرها.

الجدول (1): بعض الصفات الفيزيائية للكربون المنشط وغير المنشط

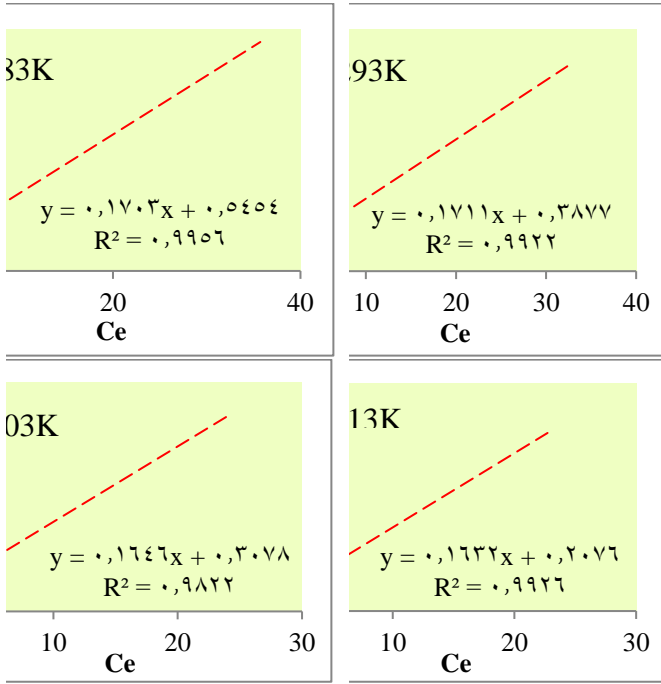
#### المحضر

نوع الكربون	( غرام / سم <sup>3</sup> ) الكثافة	الرطوبة %	الدالة الحامضية pH	التوصيلية الكهربائية (ميكرو سينس / سم <sup>2</sup> )	المساحة السطحية (م <sup>2</sup> / غرام)
منشط	0.593	2.1	5	60.5	387.54
غير منشط	0.621	1.1	5.2	40.6	113.67

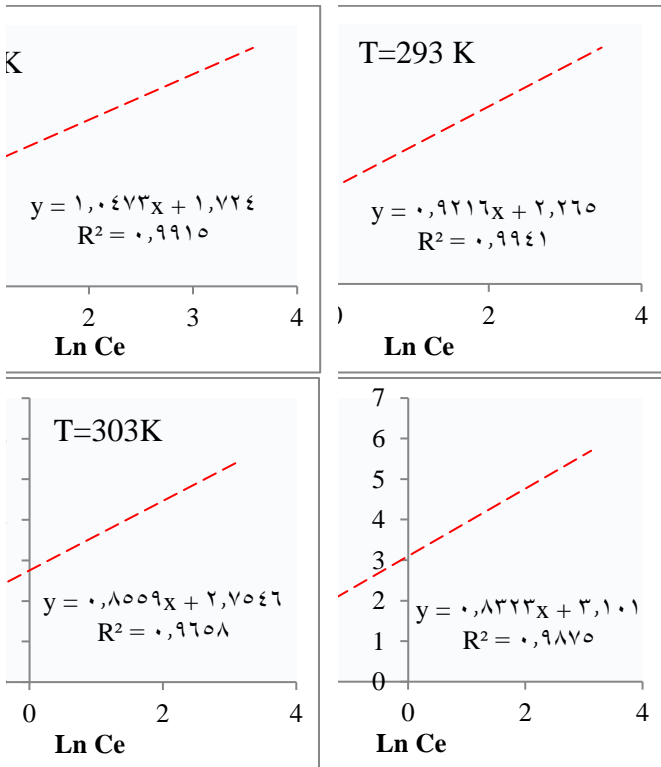
يتبين من خلال الجدول اعلاه بأن الكثافة تقل للكربون المنشط نتيجة تأثير العامل المنشط وذلك لتكون التراكيب المسامية فتزداد بذلك المساحة السطحية، أما بالنسبة للرطوبة تكون ضمن المدى المسموح به في الكربون (اقل من 10 %) (17)، وأعطت الدالة الحامضية للكربون المنشط قيمة مقدارها (5) في حين اعطى الكربون غير المنشط دالة حامضية مقدارها (5.2)، ويعود سبب الاختلاف في قيم الدالة الحامضية الى زيادة حامضية سطح الكربون المنشط بسبب مجاميع السطح الأوكسجين، أما بالنسبة للمساحة السطحية فهناك اختلاف واضح بين كلا النوعين (المنشط وغير المنشط) ويعود سبب ذلك الى دور مادة كلوريد الخارصين (ZnCl<sub>2</sub>) في عملية التنشيط وزيادة مسامية الكربون المحضر والتي بدورها تزيد المساحة السطحية للكربون.

#### 2.3 امتزاز النايتروبنزين:

تبين النتائج بان نسب الامتزاز باستخدام الكربون المنشط المحضر اعلى من نسب الامتزاز باستخدام الكربون غير المنشط وهذا يدل على كفاءة عملية التنشيط المستخدمة، فعند استخدام الكربون المنشط ذي الحجم الحبيبي (Mesh 70) ومحاليل مائية بتركيز ابتدائي (100) ملغم / لتر ازدادت (Q<sub>e</sub> %) من (93.73، 95.22، 95.85، 96.88) % عند درجات حرارية (283، 293، 303، 313) مطلقة على التوالي ويزمن تماس (10) دقائق الى (96.60، 97.31، 97.50، 98.40) % يزمن تماس (120) دقيقة ، وقد زادت نسبة الامتزاز باستخدام الكربون غير المنشط من (92.64، 93.64، 93.78،

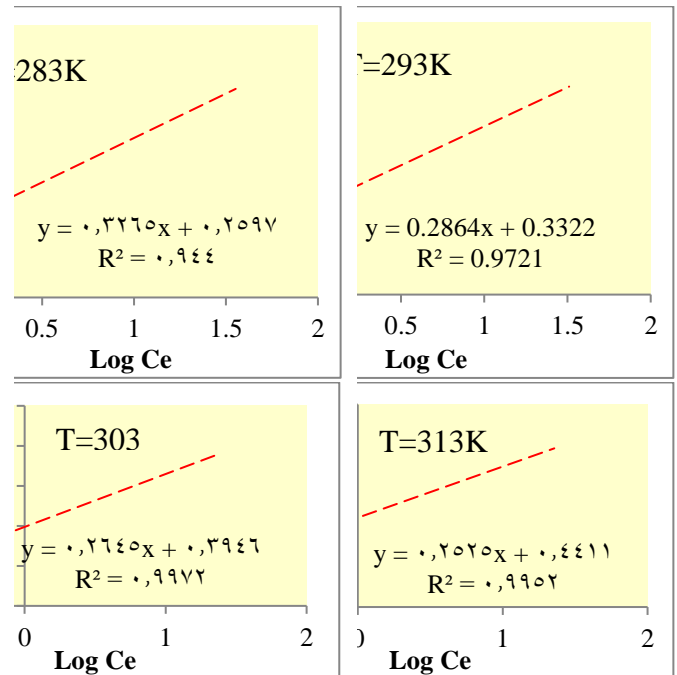


الشكل (3): العلاقة الخطية لايزوثيرم لانكماير لامتماز النايتروبنزين على سطح الكربون المنشط عند درجات حرارية مختلفة



الشكل (4): العلاقة الخطية لايزوثيرم تمكن لامتماز النايتروبنزين على سطح الكربون المنشط عند درجات حرارية مختلفة

طبقت معادلات فريندلش ولانكماير وتمكن التي تصف العلاقة بين كمية المادة الممتازة وتركيزها في المحلول عند الاتزان وذلك للحصول على ايزوثيرمات الامتماز للنايتروبنزين على سطح الكربون المحضر، اذ تم استخدام محاليل مائية بتركيزات (50، 100، 150، 200) ملغم لتر، ودرجات حرارية (283، 293، 303، 313) مطلقة، وزمن تماس (120) دقيقة واستخدم الكربون المنشط وغير المنشط المحضر بحجم حبيبي (Mesh70)، وتم الحصول على النسب المئوية للامتماز وقيم  $(C_e)$  و  $(Q_e)$  المقابلة لها ومن خلال رسم العلاقة الخطية للمعادلات اعلاه والتي توضحها الاشكال من (2) الى (5)، وتم الحصول على قيم ثوابت فريندلش ولانكماير وتمكن وعلى قيم معامل الارتباط  $(R^2)$ ، كما موضحة في الجدول (3)، ويتضح من قيم  $(R^2)$  انطباق كل من معادلة فريندلش ولانكماير وتمكن على عمليات الامتماز، اذ تراوحت قيم  $(R^2)$  لايزوثيرم فريندلش لحالات الامتماز جميعها بين (0.877 و 0.997)، و لايزوثيرم لانكماير بين (0.913 و 0.995)، و لايزوثيرم تمكن بين (0.928 و 0.998). وتراوحت قيم  $(n)$  لامتماز النايتروبنزين على سطح الكربون المنشط بين (3.062 و 3.960) عند الدرجات الحرارية بين (283 و 313) مطلقة على التوالي وتشير قيم  $(n)$  الى قوة التداخل بين المادة المازة والمتمزة <sup>(19)</sup>، وتشير الزيادة في قيم  $(K_f)$  الى زيادة سعة الامتماز مع زيادة درجة الحرارة في حالات الامتماز جميعها.



الشكل (2): العلاقة الخطية لايزوثيرم فريندلش لامتماز النايتروبنزين على سطح الكربون المنشط عند درجات حرارية مختلفة

موجبة، أي ان العشوائية (اللا إنتظام) للجزيئات الممتزة يزداد بزيادة درجة الحرارة.

الجدول (3): قيم ثوابت فريندلش ولانكماير وتمكن لامتزاز النايتروبنزين عند درجات حرارية مختلفة من الاشكال (2) و(3) و(4)

الجدول (4): الدوال الترموديناميكية لعملية امتزاز النايتروبنزين

Carbon Type	C <sub>o</sub> (mg/L)	T(K)	K <sub>eq</sub>	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol.K	ΔG° kJ/mol
A.C	100	283	28.411	17.500	89.40	-7.874
		293	36.174			-8.741
		303	39.000			-9.229
		313	61.500			-1.071
N.A.C	100	283	27.169	4.722	44.27	-7.769
		293	30.055			-8.289
		303	32.003			-8.730
		313	32.898			-9.090

#### 4. الاستنتاجات:

من خلال هذا البحث تم التوصل الى امكانية تحويل المخلفات النفطية الثقيلة الملوثة للبيئة الى مواد ذات قيمة اقتصادية واستخدامات متعددة من الناحية التطبيقية والبحثية، حيث أثبتت الدراسة ان الكاربون المنشط المحضر من المخلفات النفطية الثقيلة يمتز النايتروبنزين من محاليلها المائية بكفاءة عالية وبنسبة مئوية تقترب من 100% لذلك يمكن استخدامه في معالجة المياه الملوثة وأن امتزاز النايتروبنزين يزداد بزيادة درجة الحرارة، وأعطت نماذج ايزوثيرمات معادلات فريندلش ولانكماير وتمكن انطباقا وعلاقات خطية جيدة ومعاملات ارتباط جيدة جدا و اشارت قيم الدوال الترموديناميكية الى ان عمليات الامتزاز الحاصلة هي عمليات ماصة للحرارة بموجب قيم انتالبية الامتزاز الموجبة فضلا عن تلقائية عمليات الامتزاز بموجب القيم السالبة لدالة كيبس.

#### المصادر:

1. Wakefield, J. C., "Nitrobenzene, general information", CHAPD HQ, Health Protection Agency, Version 1, (2008).
2. Weisburger, E. K. and Hudson, V. W., "Aromatic nitro and amino compounds", Chapter fifty-seven. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY (2001).
3. International Programme on Chemical Safety (IPCS). "Nitrobenzene environmental" Health Criteria 230. WHO. Geneva, (2003).

Temp. (K)	Freundlich Constants			Langmuir Constants			Temkin Constants				
	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>o</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	B	A		
A.C	283	0.944	3.062	1.818	0.995	5.871	0.312	0.991	1.047	5.18	
	293	0.972	3.491	2.148	0.992	5.844	0.441	0.994	0.921	11.677	
	303	0.997	3.780	2.480	0.982	6.075	0.534	0.965	0.855	24.987	
	313	0.995	3.960	2.761	0.992	6.127	0.786	0.987	0.832	41.505	
	N.A.C	283	0.877	3.278	1.704	0.991	5.500	0.263	0.947	0.953	4.992
		293	0.937	3.333	1.894	0.995	5.656	0.347	0.951	0.951	7.072
303		0.985	3.357	2.110	0.987	5.988	0.389	0.988	0.979	9.104	
313	0.989	3.166	2.124	0.990	6.176	0.405	0.992	1.029	8.784		

#### 4.3 الدوال الترموديناميكية:

تم حساب الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H^\circ$ ) و ( $\Delta S^\circ$ ) لعمليات امتزاز النايتروبنزين من معادلة فانت هوف من خلال رسم قيم ( $\ln K$ ) مقابل ( $1/T$ ) اذ يمثل الميل قيمة ( $-\Delta H^\circ/R$ )، اما التقاطع فيمثل ( $\Delta S^\circ/R$ )، وتم حساب قيم ( $\Delta G^\circ$ ) من المعادلة (2-7).

وكانت قيم التغير في الانتالبي المحسوبة موجبة وهذا دليل على ان التفاعل ماص للحرارة خلال عمليات الامتزاز وهذا يتطابق مع الزيادة الحاصلة في قيم ( $K_f$ ) حيث تزداد سعة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة، وكذلك يتوافق مع ما جاء به (Zawani) وآخرون (20) في حالة امتزاز (Remazol Black) على سطح الكاربون المنشط، اذ يزداد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة وهذا كله يعتمد على طبيعة المادة الاولية المستخدمة في تحضير الكاربون المنشط وعلى طبيعة المادة الممتزة، وان الامتزاز الحاصل للنايتروبنزين هو امتزاز فيزيائي اذ ان قيم ( $\Delta H^\circ$ ) الخاصة به اقل من (40 كيلو جول/مول)<sup>(21)</sup>، كما تشير قيم ( $\Delta G^\circ$ ) السالبة على ان التفاعل يسير بصورة تلقائية باتجاه تكوين النواتج خلال عمليات الامتزاز، ونلاحظ من خلال قيم التغير في الانتروبي بانها

14. Alyaa, K., Noor, A., and Kathan, H., "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by using activated carbon / urea-formaldehyde composite resin as an adsorbent", *Int. J. Chem. Sci.*, Vol. 14 (2), 635-648 (2016).
15. Yingjie, D., Danfeng, Z., and Kexin, Z., "Nitrobenzene adsorption capacity of NaOH-modified spent coffee ground from aqueous solution ", *Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 1, 1-7 (2016).
16. Sweetlin, R. R., and Aroul, R., "Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption using tamarind nut carbon", *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)*, Vol. 2 (10), 66-69 (2016).
17. Saleh, N.J., Ismaeel, M.I. and Ibrahim, R.I., "Preparation activated carbon from Iraqi reed", *Eng. & Tech.*, Vol. 26 (3), 291-203 (2008).
18. Jabbar, H., and Simaa, T., "Removal of methylene blue dye from aqueous solution by using commercial granular activated carbon with different types of adsorbents", *Mesopotamia Environmental Journal*, Vol. 2 (2), 1-11(2016).
19. Ozturk, N., and Bektas, T. E., "Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials", *J. Hazardous Materials*, Vol. 112, 155-162 (2004).
20. Zawani, Z., Luqman, C.A. and Thomas, S. Y. C., "Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the palm kernel shell activated carbon (PKS-AC) ", *European Journal of Scientific Research*, Vol. 37(1), 67-76 (2009).
21. Ramadhan, O. M. and Rigibi, M. A., "Activated carbon by modified carbonization", *Sciences and Educt.*, Vol. 46, 110-121 (2000).
4. Shreve, R.N., Brink, J.A. and Jr., B., "Chemical process industries", 4th ed., New York, pp.163-166 (1976).
5. Adamson, A. W. and Gast, A. P, "Physical chemistry of surfaces ", 6<sup>th</sup> Edition, Jon Wiley and sons, New York, (2001).
6. Paul, N., "Carbon Adsorption Hand Book", 2<sup>nd</sup> edition, New York Eliesevier Publishing Comp., (1980).
7. كوركيس ، داني م. ي.، "دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز بعض معوضات الفينول والانيلين باستخدام مواد مازة مختلفة"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت (2008).
8. Rodriguez-Reinoso, F., "Introduction to carbon technologies." Pub. Dela Univ., Dealicante, Spain, 35-101, (1997).
9. Tsai, W., and Chang, C., "Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob." *J. Resour. conserv. recycle.* Vol. 32(1), 43-53 (2001).
10. Jankowska, H., and Swiatkowski, A., "Active carbon", Ellis Horwood, New York, (1991).
11. Falah, H., Ahmed, F., Abbas, J., and Zahraa, H., "Preparation and characterization of activated carbon from Iraqi Khestawy date palm ", *Journal of chemistry*, Vol. 1, 478-485 (2015).
12. ISO, 5.62-1981, " Determination of volatile matter content of hard coal and coke ", the full text can be obtained from ISO central secretarial cose postable 5G, CH-1211: Genera 20 or Any ISO member, (1981).
13. AL-Kubaisy, A. M., "Removal of some pollutants from aqueous solutions using ultrasonic technique and prepared multi walled carbon nanotubes", Ph.D. Thesis, College of Sciences - University of Anbar, (2014).



## Preparation of Activated Carbon from Heavy Crude Oil wastes for Removal of Nitrobenzene from Aqueous Solution

Abdul-Jabbar A. Ali, Ahmed Mishaal Mohammed, Ibrahim A. Abdulqadir

E-mail: [mishal78\\_2010@yahoo.com](mailto:mishal78_2010@yahoo.com)

### Abstract:

In this research, activated carbon (A.C) and non-activated carbon (N.A.C) have been produced from heavy crude oil wastes by distillation operations, carbonization and activation. Anhydrous zinc chloride ( $ZnCl_2$ ) (10% W/V) have been used for activation process with temperature of (500) °C. Adsorption processes of Nitrobenzene on the surface of (A.C) and (N.A.C) have been studied at (pH = 7) with various periods for contact (10-120) minutes and with temperatures of (283, 293, 303, 313) K, using solutions of (50, 100, 150, 200) mg \ L versus grain size of carbon (Mesh 70). The results showed that the percentage of adsorption increases with increasing of temperature and contact time. The highest percentage of adsorption of Nitrobenzene reached to (98.40) %, using (A.C) and solutions of (100 mg \ L) concentration at contact time of (120 minutes) and temperature of (313 K), whereas a higher percentage of adsorption of Nitrobenzene reached to (97.05) %, using (N.A.C) at the same previous conditions. Equations of Freundlich, Langmuir and Temkin have been applied on the adsorption processes. The results showed that all of the equations fit with adsorption processes according to correlation factor values ( $R^2$ ). The thermodynamic functions have been calculated. Values of ( $\Delta G^\circ$ ) showed that the adsorption processes were spontaneous. Values of ( $\Delta H^\circ$ ) showed that the adsorption processes were physisorption and endothermic.