اصطناع مبادل أيوني من فحم الكوك البترولي السوري المشوب بنسب مرتفعة من الكبريت واستخدامه في إزالة قساوة المياه الصناعية وفي التخلص من أيونات الكادميوم من المحاليل الملوثة بها

سوزان عبدا و يحيى وليد البزرة
قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق

تاريـخ الإيداع 2003/02/17
قبل للنشـر في 2003/06/16

الملخص

لقد تم أول مرة اصطناع مبادل أيوني من الكوك بفعالية مقبولة من دون التنشيط الحـراري المـسبق لهذه المادة، خلافاً لما هو متعارف عليه للفحوم الفعالة الاصطناعية، بطريقة بـسيطة وذلـك بمعالجتـه بالأوليوم ومن ثم بكلوريد الصوديوم في درجة حرارة الغرفة. وتميز بذلك عن الفحوم الأحفورية أيـضا، ولقد اختبرنا أداء هذا المبادل في إزالة قساوة المياه الناتجة عن أيونات الكالسيوم والمغنزيوم ووجـدناه مبادلاً مقبولاً حيث تكون سعة التبادل للمبادل الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 20 مل من الأوليوم 103 ميلي مكافئاً غرامياً / 100 غ مبادل وهو ذو بنية متماسكة بشكل مقبول، أما من أجل المبادل الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 40 مل من الأوليوم فهي 170 ميلي مكافئ غرامي /100 غ مبادل وهو ذو بنية هشة جداً .

ولقد تم حساب ثوابت التوازن لتفاعل التبادل مع أيونات Ca^{+2}، Mg^{+2} في درجات حـرارة مختلفـة وكذلك حرارة الامتزاز للتفاعل، الطاقة الحرة ΔG، الأنتروبية ΔS.

كما تم اختبار أداء المبادل الأول في إزالة أيونات الكادميوم من المحاليل الملوثة بها. وقد تراوحـت نسبة إزالة أيونات الكادميوم المزالة؛ وذلك بثبات كمية المبادل وازدياد تركيز أيونات الكادميوم مع ثبـات حجم المحلول من 86.67% إلى 28.33 % بالنسبة للمبادل الأول.

الكلمات المفتاحية: الكوك البترولي، المبادل الأيوني، معالجة المياه، Cd^{2+} المزالة.

Ion Exchanger from Syrian Petroleum Coke of High Sulphur Content and its Use for Industrial Water Softening And Cadmium Ions Removal from Polluted Waters

Y . Walid Bizreh and Suzan Abdullah

Department of Chemistry -Faculty of Sciences-Damascus University

Received 17/02/2003
Accepted 16/06/2003

ABSTRACT

A new ion exchanger has been prepared from syrian petroleum coke (S. P. C) of high sulphur content. Preparation of this ion exchanger was carried out by simple treatment of S. P. C with oleum at room temperature followed with statical ion exchange in aqueous sodium chloride solutions.

The First, SPC ion exchanger with granular structure resulted from reacting 20 gr of the SPC granules with 20 ml of oleum. Where as a friable ion exchanger was produced when 40 ml of oleum were used in the process.

The adsorption capacity of the two SPC ion exchangers was found out to be 100 mgeq and 170 mgeq respectively.

Equilibrium constants were experementaly determined at several temperatures, heat of the ion exchange reaction, and thermodynamic parameters were calculated as well.

In addition, performance of the granual SPC ion exchanger was tested for Cd^{+2} removal from polluted waters. The ratio of the removed Cd^{+2} Ions varied from 86.67 % to 28.33 % when the Cd^{+2} concentrations varied from 0.025 N to 0.15 N.

Key words: Petroleum coke, Ion exchanger, Water treatment, Cd^{+2} removal .

دراسة مرجعية

لم تسبق أية دراسة عن مبادلات أيونية من الكوك البترولي ولذلك سوف نوجز في هذه الورقة بعض البحوث في مجال الكوك البترولي السوري.

الكوك البترولي مركب صلب أسود، ينتج بشكل رئيس عن تحطيم المواد الأولية المتخلفة وكربنتها ومن تقطير الزيوت البترولية الثقيلة[1].

يوجد الكوك البترولي في الأشكال الرئيسة الآتية:

1 – كوك أخضر ينتج مباشرة من عملية تكويك (coking) شبه مستمرة لعجنة ما يعرف كتكويك معوق (delayed coking) تفوح منه رائحة هيدروكربون مميزة حيث يحتوي في الأغلب على 15 % مواد طيارة تتضمن هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات [PAHS][1].

2 – كوك مكلس (Calcined coke) يشتق من الكوك الأخضر حيث تزال الهيدروكربونات بالتسخين تحت شروط إرجاعية في أفران حتى درجات حرارة تتجاوز 1200^0 C[1].

3 – كوك سائل (Fluid coke) ناتج عن عملية تكويك في درجات حرارة منخفضة[1].

4 – كوك لين (Flexicoke).

من القضايا الهامة التي تشغل الباحثين هو إزالة الكبريت من الكوك البترولي حيث إنه كبريت مرتبط بالمركبات العضوية المعقدة التي تؤلف ذلك الكوك[2]، وفيما يأتي جدول يبين طاقة ارتباط الكبريت في المركبات العضوية واللاعضوية.

الجدول (1) طاقة ارتباط الكبريت في المركبات العضوية واللاعضوية [2، 3، 4]

الرابطة	المركب حيث توجد الرابطة	طاقة الرابطة كيلو حريرة / مول
C – S	ميتيل مركبتان	70
C – S	إيتيل مركبتان	69
C – S	بوتيل مركبتان	65
C – S	تيو إيترات	73 – 61
H - S	كبريتيد الهيدروجين	92.3 – 81.5
C – S	كبريتيد الكربون	176
Al – S	كبريتيد الألومنيوم	16 ± 81
Ca -S	كبريتيد الكالسيوم	120

وتصنف الطرائق المتعلقة بنزع الكبريت من الكوك الصلب إلى [5]:

الطريقة الحرارية

حيث تستعمل درجات حرارة مرتفعة إلى حدود °3000م للوصول إلى النسبة القانونية ويتطلب ذلك أجهزة تسخين خاصة، كما أن الناتج ملوث وسام بالإضافة إلى لزوم التسخين لمدة طويلة، أما التسخين إلى (1000 – °1200م) فيبقي الكوك محتفظاً بنسبة 3% كبريت إذا تم التسخين لمدة 7 ساعات.

طريقة الهدرجة

إما بالهدرجة مباشرة أو بالهيدروجين المتولد بإمرار بخار الماء فوق الكوك المتوهج حيث ينتج كبريتيد الهيدروجين السام الذي يمكن امتصاصه إما بالكلس أو بماءات الصوديوم.

الطريقة التقليدية

وتقوم على مزج الحجر الكلسي مع الكوك وهما مسحوقان، وهناك طريقتان آليتان معتمدتان دولياً؛ إحداهما: جافة، والأخرى تستعمل بخار الماء والتجفيف الآني في الخط الآلي.

تمت عدة محاولات لنزع الكبريت بالمعالجة المسبقة قبل التشكل النهائي للكوك البترولي، فمنهم من قام بإضافة الصود الكاوي إلى خام التفحيم[3] أو بإضافة كلوريد الألومنيوم إلى المواد المشكلة للكوك[6]، أما الباحث [7] فقد قام بهدرجة المقطر النفطي الثقيل بوجود حفازات في درجات الحرارة بين 260 و°430م.

كما توصل الباحث [2] إلى طريقة لنزع 65 – 80% من الكبريت المرتبط بالكوك البترولي السوري في الدرجة °700م، يقترب هذا من نزع الكبريت في الدرجة °1450م (بالطريقة الحرارية التقليدية) باستخدام المركب الوسيط ماءات الكالسيوم – ماء – الكوك البترولي، وقد انفصلت نسبة كبيرة من الكبريت بشكل كبريتيد الهيدروجين بعد معالجة ناتج التفاعل السابق بمحلول حمض الآزوت الممدد.

وقد وجد الباحث أنه لا جدوى من المعالجة الحرارية الكيميائية المضاعفة في مجال نزع الكبريت من الكوك المنتزع كبريته، وأن زيادة كمية الأكسيد لا تساعد في زيادة نسبة الكبريت المنتزع.

بين الباحث وجود دور رئيس للضغط الذاتي لبخار الماء الموجود في الخليط المعد للتكليس. ولم يلاحظ انطلاق غازات ملوثة في أثناء عمليات التكليس الحراري للمعقدات المحضرة. وهذه الطريقة مربحة من حيث التجهيزات والطاقة، ومن حيث التلوث بغازات التكليس الحراري.

وبينت البحوث في جامعة دمشق [5] أن سطح فحم الكوك البترولي السوري المشوب بالكبريت ذو صفات حمضية بدليل إزالته للون أزرق المتيلين وهو صباغ أساسـي، ممـا دعانا إلى الإستفادة من هذه الخاصة من أجل اصطناع مبادل أيوني من الكوك المـشوب بنسب مرتفعة من الكبريت.

القسم التجريبي

المواد المستعملة

كوك بترولي سوري فيما يأتي التحليل الكيميائي له، أجرته مصفاة حمص[8]:

الجدول (2) التحليل الكيميائي للكوك البترولي السوري أجرته مصفاة حمص

الكثافة الظاهرية	1.3 – 1.2
كثافة TRW	1.4 – 1.3
الرطوبة Wt %	0.6 – 0.4
المادة المتطايرة Wt %	12 – 6
محتوى الكبريت Wt %	9.1 – 8.6
محتوى الرماد %Wt	0.8 – 0.6
V (ppm)	500
Ni (ppm)	50
Mo (ppm)	50
القيمة الحرارية (K Cal/Kg)	8440 - 8300

أوليوم تجاري، NaCl (3N)، NaCl مشبع (100 غ في 200 مـل مـاء مقطـراً)، محلول يحوي اللتر منه 1غ $CaCl_2.xH_2O$ كتلته المولية 111غ و1 غ $MgSO_4.7H_2O$ (مياه قاسية)، محاليل (0.025، 0.05، 0.075، 0.1) M مـن $CaCl_2 . xH_2O$ مـضاف إلى كل لتر منها 1 غ من $MgSO_4 . 7H_2O$، ماءات الصوديوم 0.05 نظامي، مشعر فينول فتالئين، مشعر الآيروكروم الأسود، محلول موقٍ مـن NH_4OH وNH_4Cl، EDTA (0.01 M ، محاليل من $CdCl_2 . H_2O$ مختلفة التركيز (0.025، 0.05، ...، 0.15 N).

طريقة العمل

تم الحصول على المبادل بمعالجة الكوك الخام بالأوليوم في درجة حرارة الغرفة، ومن ثم يتم معالجة المركب الناتج بكلوريد الصوديوم.

1- فقد تم وزن عينتين من الكوك البترولي السوري وزن كل منهما 20 غ .

وعولجت العينة الأولى بـ 20 ml من الأوليوم والثانية بـ 40 ml من الأوليوم وثـم رشحت العينتان وغسلتا جيداً بالماء المقطر حتى خلو الرشاحة من الكبريتات وجففتا فـي الهواء الطلق، فكان وزن الناتج الأول 26.7 غ ووزن الناتج الثاني 28.78 غ.

2- عولجت المادتان الناتجتان بـ 200 ml من محلول NaCl (3N) بحيث يكون وزنهما 26.7 غ (وزنهما متماثلاً) لمدة ثلاثة أيام وبعد الترشيح والغسل الجيد بالماء المقطر تركتا حتى الجفاف التام في الهواء الطلق.

3 – تمت معايرة الرشاحة الناتجة عن الغسيل بمحلول كلوريد الصوديوم لمعرفة عدد المراكز الحمضية في كلتا العينتين (بمعايرة 5 مل من الرشاحة بماءات الصوديوم 0.05 نظامي بوجود مشعر فينول فتالئين).

4 – أخذ 5 غ من كل عينة ووضعت في عمود التبادل طوله 25 سم وبقطر 1 سم وتم تحضير المياه القاسية (1 غ من $CaCl_2 . x H_2O$ + 1 غ من $MgSO_4 . 7H_2O$ في 1 لتر ماء مقطراً) حيث قيست القساوة (الناتجة عن أيونات الكالسيوم والمغنزيوم معاً) ثم مررت قطفات من هذه المياه (القاسية) على المبادل حجم كل قطفة 50 مل وقيست القساوة السابقة بمعايرة 5 مل من كل قطفة بالـ EDTA(0.01M) بوجود مشعر الأيروكروم الأسود بعد مرورها على المبادل، وهكذا حتى تصبح قساوة المياه الممررة على المبادل مساوية لقساوة المياه قبل تمريرها.

5 – بعد انتهاء عملية التبادل مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم تتم عملية إعادة تنشيط المبادل بشكله الكالسيومي أو المغنزيومي بواسطة محلول مشبع من NaCl (100 غ من كلوريد الصوديوم في 200 مل ماء مقطر) ويتم اختبار أداء المبادل المعاد تنشيطه في إزالة قساوة المياه حيث يتم إعادة التنشيط لـ 3 مرات.

6 – تم وضع 1 غ من المبادل الأول في 10 مل في كل من المحاليل ذات التراكيز:

(0.025، 0.05، 0.075، 0.1 M لـ $CaCl_2.xH_2O$ مع إضافة 1 غ من $MgSO_4.7H_2O$ إلى كل لتر منها) لمدة 48 ساعة ثم يتم فصل المبادل عن المحاليل السابقة وتقاس القساوة ويتم ذلك في درجات الحرارة (25، 50، 80°م)، ثم تحسب ثوابت التوازن وحرارة التفاعل وتغير الأنتروبية ΔS، الطاقة الحرة ΔG.

7 – تم اختبار أداء الناتج الأول والمعالج بكلوريد الصوديوم المشبع في إزالة أيونات الكادميوم من محاليلها بوضع 1 غ من هذا المبادل في 25 مل من محاليل كادميوم بتراكيز مختلفة لمدة 48 ساعة، ثم تم قياس تركيز أيونات الكادميوم المتبقية في المحلول بواسطة جهاز الامتصاص الذري GBC 932 AA عند طول الموجة 228.8 nm.

الآلية المقترحة

1 – معالجة الكوك الحاوي نسبة مرتفعة من الكبريت بالأوليوم في درجة حرارة الغرفة:

يتم دخول زمرة SO_3 بين الكبريت والهيدروجين في زمرة SH – السطحية مما يزيد من حموضة السطح وسهولة استبدال أيون الهيدروجين.

[حبيبة الكوك]-SH + $H_2SO_4 . SO_3$ → [حبيبة الكوك]-S-SO_3H + H_2SO_4

2 – معالجة المركب الناتج بكلوريد الصوديوم:

[حبيبة الكوك]-S-SO_3H + NaCl → [حبيبة الكوك]-S-SO_3-Na + HCl

النتــائــج

المبادل الأول (الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 20 مل من الأوليوم)

1 ـ حساب عدد المراكز الحمضية الناتجة عن المبادل:

أخذ الكوك الناتج الأول (المبادل الأول) ووزنه 26.7 غ وعولج بـ 200 مـل مـن محلول (3N) NaCl لمدة 3 أيام أخذت الرشاحة بعد ذلك ومددت بالماء المقطـر حتـى أصبح الحجم لتراً واحداً ثم تمت المعايرة باستخدام الـقلوي (0.05 M) NaOH لمعرفـة تركيز الأيونات الحمضية الموجودة على سطح المبادل والقابلة للتبادل، فكان حجم القلوي اللازم لمعايرة 5 مل من الرشاحة 3 مل ومن ثم فإن تركيز الأيونات الحمضية 0.03N.

عدد المراكز الحمـضية علـى 1غ مبـادل = $\frac{0.03}{26.7} \times 6.023 \times 10^{23} = 6.77 \times 10^{20}$ مركزاً

2 ـ اختبار أداء المبادل الأول في إزالة قساوة المياه:

حيث يتم التبادل وفق ما هو موضح في الفقرة (طريقة العمل ـ 4) ويحـسب حجـم EDTA (0.01 M) اللازم لمعايرة (أيونات الكالسيوم والمغنزيوم معاً) المزالة من المياه القاسية (1 غ من $CaCl_2 . x H_2O$ + 1 غ من $MgSO_4 . 7H_2O$ في 1 لتر ماء مقطـراً) الممررة على هذا المبادل وفيما يأتي جدول يبين سعات التبادل من أجل إزالـة القـساوة الناجمة عن أيونات الكالسيوم و المغنزيوم معاً لهذا المبادل.

الجدول (3) سعة التبادل مع أيونات Ca^{+2} وMg^{+2} معاً للمبادل الناتج عن معالجة 20 غ مـن الكوك بـ 20 مل من الأوليوم

التبـادل		إعادة التنشيط (1)		إعادة التنشيط (2)		إعادة التنشيط (3)	
حجم الـ EDTA(0.01M) الـلازم لمعـايرة Ca^{+2} و Mg^{+2} المزالــة بواسطة5 غ من المبادل (مل)	258		288		284		294
سعة التبادل (ميلي مول /100 غ مبادل)	51.7		57.7		56.8		58.8

سعة التبادل (ميلي مكافئ غرامي /100 غ مبادل)	103		115		113		117

3 ـ حساب الثوابت الترموديناميكية للمبادل :

يعبر عن تفاعل التبادل مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم كما يـأتي (واختصاراً سوف يعبر عن تركيزهما معاً بـ $[Ca^{+2}]$):

$$2\,[Na^{+}]_S + [Ca^{2+}]_w = [Ca^{2+}]_S + 2\,[Na^{+}]_w$$

حيث يدل الدليلs على وجود الأيون على المبادل، الدليل w يدل على وجود الأيون في المحلول.

حسب قانون فعل الكتلة فإن ثابت التوازن :

$$K = \frac{[Ca^{+2}]_s \cdot [Na^{+}]_w^{2}}{[Na^{+}]_s^{2} \cdot [Ca^{+2}]_w}$$

تم العمل من أجل حساب ثوابت التوازن وفق ما هو مشروح في (طريقة العمل ـ 6) وتحسب التراكيز التوازنية كما يأتي:

نظراً لأنه تمت معالجة 10 مل من كل محلول بـ 1 غ مبادل فلمعالجة 1 لتـر مـن المحلول نحتاج إلى 100 غ من المبادل، يحسب في البدايـة عـدد المكافئـات الغراميـة للأيونات الحمضية على 100 غ من المبادل وهي تساوي عدد المكافئات (المولات) مـن أيونات الصوديوم على المبادل القابلة للتبادل:

$[Ca^{+2}]_w$ = تركيز المحلول (Ca^{+2}) بعد وضع المبادل فيه .

$[Ca^{+2}]_s$ = تركيز المحلول (Ca^{+2}) قبل وضع المبادل فيه - $[Ca^{+2}]_w$

$2\,[Ca^{+2}]_s = [Na^{+}]_w$

$[Na^{+}]_s$ = تركيز أيونات الصوديوم على المبادل القابلة للتبادل – $[Na^{+}]_w$

ولقد حسبت $[Ca^{+2}]_s$، $[Ca^{+2}]_w$، $[Na^{+}]_s$، $[Na^{+}]_w$ كذلك حسبت:

$$\frac{[Na^{+}]_s^{2}}{[Ca^{+2}]_s} \quad \text{و} \quad \frac{[Na^{+}]_w^{2}}{[Ca^{+2}]_w}$$

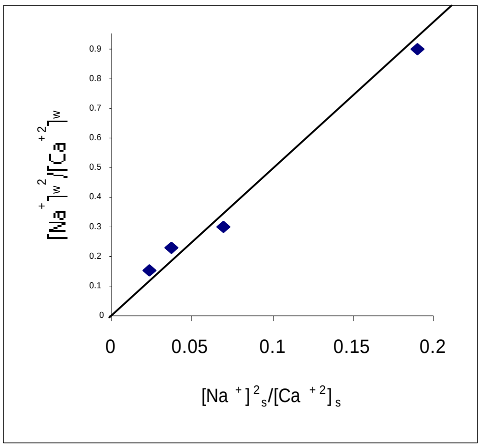
كما هو مبين في الجداول (4، 5، و6) في درجات الحرارة 25، 50، 80°م.

ويرسم الخط البياني $\frac{[Na^{+}]_w^{2}}{[Ca^{+2}]_w}$ بدلالة $\frac{[Na^{+}]_s^{2}}{[Ca^{+2}]_s}$ يحسب ثابت التوازن من ميله.

ونرى في الأشكال (1، 2، و3) الخطوط البيانية الموافقة لعلاقة ثابت التوازن بنسب التراكيز في السائل وفي المبادل والتي من ميلها حسبت ثوابت التوازن في درجات الحرارة (25، 50، 80°م).

الجدول (4) حساب التراكيز التوازنية لأيونات Na^+ وCa^{+2}(Mg^{+2}) في المحلول وعلى المبادل الأول في الدرجة (25°م)

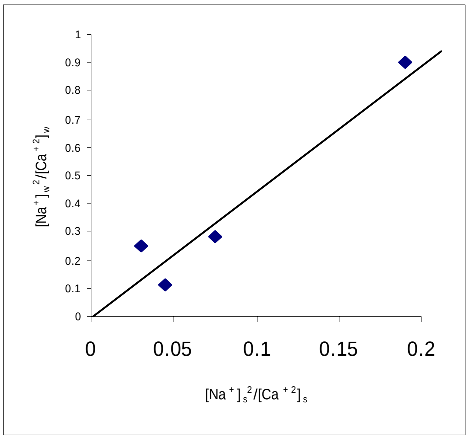
حجم الـ EDTA اللازم لمعايرة 2.5 مل من المحاليل الأساسية	$[Ca^{+2}]$ للمحاليل الأساسية (ميلي مول/ لتر)	حجم الـ EDTA اللازم لمعايرة 2.5 مل من المحاليل بعد المعالجة بالكوك	$[Ca^{+2}]_w$ (ميلي مول/ لتر)	$[Ca^{+2}]_s$ (ميلي مول/ لتر)	$[Na^+]_w$ (ميلي مول/ لتر)	$[Na^+]_s$ (ميلي مول/لتر)	$\frac{[Na^+]_w^2}{[Ca^{+2}]_w}$ (مول / لتر)	$\frac{[Na^+]_s^2}{[Ca^{+2}]_s}$ (مول/ لتر)
6.4	25.6	0.6	2.4	23.2	46.4	65.95	0.897	0.187
11.6	46.4	3.5	14	32.4	64.8	47.55	0.299	0.069
15.5	62	6.1	24.4	37.6	75.2	37.15	0.23	0.0367
21.2	84.8	11	44	40.8	81.6	30.75	0.15	0.023



الشكل (1) حساب ثابت التوازن لتفاعل التبادل مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم معاً في درجة حرارة الغرفة بتابعية نسب التراكيز المشار إليها

الجدول (5) حساب التراكيز التوازنية لأيونات Na^+ وCa^{+2} (Mg^{+2}) في المحلول وعلى المبادل الأول في الدرجة (50°م)

حجـم الـ EDTA اللازم لمعايرة 2.5 مل من المحاليـل الأساسية	$[Ca^{+2}]$ للمحاليـل الأساسية (ميلـي مول/ لتر)	حجـم الـ EDTA الـلازم لمعايرة 2.5 مل من المحاليل بعد المعالجة بالكوك	$[Ca^{+2}]_w$ (ميلـي مول/ لتر)	$[Ca^{+2}]_s$ (ميلـي مول/ لتر)	$[Na^{+}]_w$ (ميلـي مول/ لتر)	$[Na^{+}]_s$ (ميلـي مول/ لتر)	$\overline{[Na^{+}]^2_w}$ $[Ca^{+2}]_w$ (مول/لتر)	$\overline{[Na^{+}]^2_s}$ $[Ca^{+2}]_s$ (مول/ لتر)
6.4	25.6	0.6	2.4	23.2	46.4	65.95	0.897	0.187
11.6	46.4	3.65	14.6	31.8	63.6	48.75	0.277	0.075
15.5	62	5.9	23.6	38.4	76.8	35.55	0.25	0.033
21.2	84.8	12.2	48.8	36	72	40.35	0.106	0.045

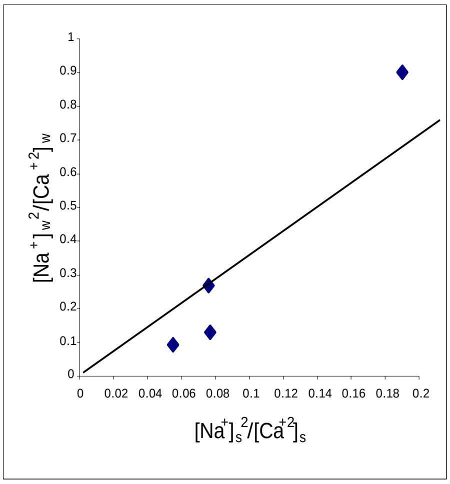


الشكل (2) حساب ثابت التوازن لتفاعل التبادل مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم معاً عند درجة الحرارة 50°م بتابعية نسب التراكيز المشار إليها

جدول (6) حساب التراكيز التوازنية لأيونات Na^{+} و Ca^{+2} (Mg^{+2}) في المحلول وعلى المبـادل الأول في الدرجة (80°م)

حجـم الـ EDTA اللازم لمعايرة 2.5 مل من	$[Ca^{+2}]$ للمحاليـل الأساسية (ميلي مـول/	حجـم الـ EDTA اللازم لمعـايرة 2.5 مـل مـن	$[Ca^{+2}]_w$ (ميلـي مول/لتر)	$[Ca^{+2}]_s$ (ميلـي مول/ لتر)	$[Na^{+}]_w$ (ميلـي مول/ لتر)	$[Na^{+}]_s$ (ميلي مـول/ لتر)	$\overline{[Na^{+}]^2_w}$ $[Ca^{+2}]_w$ (مـول/ لتر)	$\overline{[Na^{+}]^2_s}$ $[Ca^{+2}]_s$ (مـول/ لتر)

المحاليـــــل الأساسية	لتر)	المحاليل بعــد المعالجـــــة بالكوك						
6.4	25.6	0.6	2.4	23.2	46.4	65.95	0.897	0.187
11.6	46.4	3.7	14.8	31.6	63.2	49.15	0.269	0.0766
15.5	62	7.6	30.4	31.6	63.2	49.15	0.1313	0.077
21.2	84.8	12.6	50.4	34.4	68.8	43.55	0.094	0.055



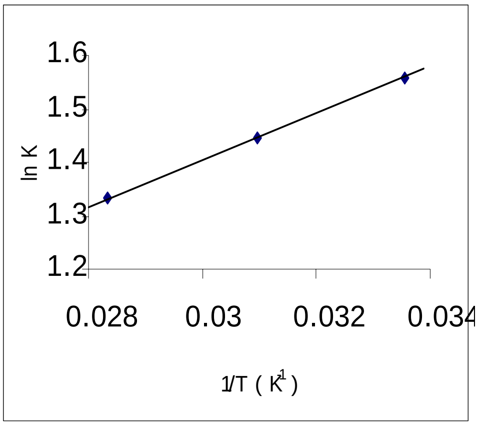
الشكل (3) حساب ثابت التوازن لتفاعل التبادل مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم عنـد الدرجـة 80°م بتابعية نسب التراكيز المشار إليها

يبين الجدول (7) قيم ثوابت التوازن عند الدرجات المدروسة.

الجدول (7) K و ln K عند درجات الحرارة المختلفة

Ln K	1/T (K^{-1})	K	T (K)
1.558	$^{4-}$10X33.56	4.75	298
1.447	$^{4-}$10X30.96	4.25	323
1.335	$^{4-}$10X28.33	3.8	353

وبرسم الخط البياني $\ln K = f\ (1/T)$ الموضح في الشكل (4) تم حساب الميل ومنـه حرارة التفاعل الميل $\times$ 1.789 - = ΔH^0



الشكل (4) ln K بدلالة 1 / T

حيث بلغت $\Delta H^0 = -874.28$ cal/mole ومن قيم ثابـت التـوازن عنـد الـدرجات المختلفة يمكن حساب تغيرات الطاقة الحرة القياسية وفقاً لعلاقة فانت هوف الآتية:

($\Delta G^0 = - RT\ln K$) وكذلك يمكن حساب تغير الأنتروبية (ΔS) من العلاقة:

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S$ عند كل درجات الحرارة المدروسة، ويبين الجدول (8) قيم كل من ΔG^0 و ΔS .

الجدول (8) حساب ΔG^0 ، ΔS لتفاعل التبادل

ΔS u . e .	ΔG^0(cal/mole)	K	T (k)
0.162	-922.532	4.750	298
0.168	-928.686	04.25	323
0.176	-936.384	3.800	353

اختبار إزالة أيونات الكادميوم

تم اختبار أداء المبادل الناتج عن معالجة الناتج الأول (26.7 غ) بـ 200 مل NaCl مشبعاً في إزالة أيونات الكادميوم و ذلك بوضع 1 غ مبادل في 25 مل من محاليل أيونات الكادميوم مختلفة التركيز لمدة 48 ساعة وذلك في درجة الحرارة°25م وبعـدها حـسبت كمية Cd^{+2} فكانت النتائج كما هي متضمنة في الجدول (9) الآتي:

الجدول (9) الكميات التي يزيلها1 غ من المبادل الأول (والناتج عن المعالجة بمحلول مشبع من كلوريد الصوديوم) من محاليل مختلفة لأيون الكادميوم في درجة الحرارة 25°م

النسبة المئوية لإزالة Cd^{2+} بـ1غ مبادل	كمية Cd^{2+} المزالة بواسطة 1 غ مبادل (ملغ)	كمية Cd^{2+} بعد المعالجة في 25 مل (ملغ)	كمية Cd^{2+} قبل المعالجة في 25 مل (ملغ)	تركيز Cd^{2+} (N)
86.67	30.45	4.65	35.1	0.025
65.95	46.3	23.9	70.2	0.05
44.31	46.9	58.94	105.84	0.075
37.68	52.9	87.5	140.4	0.1
28.33	59.66	150.94	210.6	0.15

بمعايرة 5 مل من الرشاحة (الناتجة عن معالجة هذا المبادل بكلوريد الصوديوم المشبع والممدة بالماء المقطر حتى 1 لتر) بـ (0.05 N) NaOH كان الحجم الـلازم للمعـايرة 3.35 مل ومن ثم فإن تركيز الأيونات الحمضية الناتجة عن 26.7 غ مبـادلاً 0.0335 N وهو يساوي تركيز أيونات الصوديوم الموجودة على كمية المبادل نفسها والقابلة للتبادل.

يعبر عن تفاعل التبادل مع أيونات الكادميوم كما يأتي:

$$2\,[Na^{+}]_S + [Cd^{2+}]_w = [Cd^{2+}]_S + 2\,[Na^{+}]_w$$

ومنه يكون ثابت التوازن :

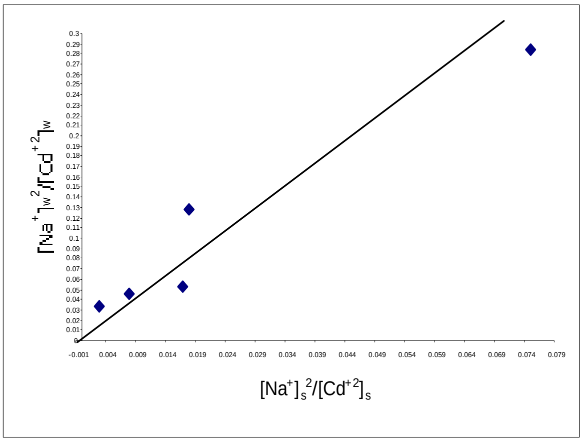
$$K \frac{[Cd^{+2}]_s \cdot [Na^{+}]_w^{\,2}}{[Na^{+}]_s^{\,2} \cdot [Cd^{+2}]_w}$$

وفيما يأتي جدول يبين القيم التوازنية لـ ـ [Cd+2]w، [Cd+2]s،[Na+]s، [Na+]w والمحسوبة بالطريقة المتبعة نفسها في فقرة (النتائج I – 3)، وكذلك تم حساب $\frac{[Na^{+}]_w^{\,2}}{[Cd^{+2}]_w}$ و $\frac{[Na^{+}]_s^{\,2}}{[Cd^{+2}]_s}$ مع ملاحظة أنه هنا تمت معالجة 25 مل من كل محلـول يحـوي أيونـات كادميوم بـ 1 غ مبادل ومن ثم لمعالجة 1 لتر منها نحتاج 40 غ مبادلاً .

الجدول (10) التراكيز التوازنية لـ Na^{+} وCd^{+2} في المحلول وعلى المبادل الأول (الناتج عـن المعالجة بكلوريد الصوديوم المشبع) في درجة الحرارة °25 م

$[Cd^{+2}]_w$ (ميلي مول / لتر)	$[Cd^{+2}]_s$ (ميلي مول / لتر)	$[Na^{+}]_w$ (ميلي مول/ لتر)	$[Na^{+}]_s$ (ميلي مول/ لتر)	$\frac{[Na^{+}]^2_w}{[Cd^{+2}]_w}$ (مول/ لتر)	$\frac{[Na^{+}]^2_s}{[Cd^{+2}]_s}$ (مول/ لتر)
1.65	10.84	21.68	28.5	0.285	0.075
8.51	16.49	32.98	17.2	0.128	0.018
20.99	16.7	33.4	16.78	0.053	0.017
31.16	18.84	37.68	12.5	0.046	0.008
53.75	21.25	42.5	7.68	0.034	0.003

ولقد تم حساب ثابت التوازن للتبادل مع أيونات الكادميوم من ميل الخط البياني الآتي:



الشكل (5) حساب ثابت التوازن للتبادل مع Cd^{2+} في الدرجة °25 ام

حيث يبين أن ثابت التوازن يساوي 4.2 عند درجة الحرارة °25 م .

المبادل الثاني (الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 40 مل من الأوليوم)

1 ـ حساب عدد المراكز الحمضية:

بمعايرة 5 مل من الرشاحة (الناتجة عن نقع 26.7 غ من المركب الناتج بـ 200 مل NaCl (3N) وتمديدها إلى 1 لتر بالماء المقطر) بالقلوي NaOH (0.05M) وبوجود مشعر فينول فتالئين وجد أن حجم القلوي اللازم للمعايرة يبلغ: V = 4.6 ml

ومن ثم فإن تركيز الأيونات الحمضية 0.046N.

عدد المراكز الحمضية على 1 غ مبادل $= \frac{0.046}{26.7} \times 6.023 \times 10^{23} = 10.37 \times 10^{20}$ مركزاً

2 ـ اختبار أداء المبادل في إزالة قساوة المياه :

حيث يتم التبادل وفق ما هو موضح في الفقرة (طريقة العمل ـ 4) ويحسب حجم EDTA (0.01 M) اللازم لمعايرة (أيونات الكالسيوم و المغنزيوم معاً) المزالة من المياه القاسية (1 غ من $CaCl_2 . x H_2O$ + 1 غ من $MgSO_4 . 7H_2O$ في 1 لتر ماء مقطر) الممررة على هذا المبادل وفيما يأتي جدول يبين سعات التبادل من أجل إزالة القساوة الناجمة عن أيونات الكالسيوم و المغنزيوم معاً.

الجدول (11) سعة التبادل مع أيونات Ca^{+2} و Mg^{+2} معاً للمبادل الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 40 مل من الأوليوم

التبادل		إعادة التنشيط (1)		إعادة التنشيط (2)		إعادة التنشيط (3)	
حجم الـ EDTA(0.01M) اللازم لمعايرة Ca^{+2} و Mg^{+2} المزالة بواسطة 5 غ من المبادل (مل)	426		445		458		465
سعة التبادل (ميلي مول /100 غ مبادل)	85.2		89.1		91.6		93
سعة التبادل (ميلي مكافئ غرامي /100 غ مبادل)	170		178		183		186

نلاحظ أن سعة التبادل لهذا المبادل مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم معاً أكبر مما هي في المبادل الأول، ولكن هذا المبادل ذو بنية حبيبية هشة لذلك لم يتم اختبار أدائه في إزالة أيونات الكادميوم.

الاستنتاجات

1 – تم لأول مرة اصطناع مبادل أيوني من الكوك البترولي السوري.

2 – تميزت طريقة الاصطناع عن تلك المستخدمة في الفحوم الأحفورية بأنها تعالج الكوك المشوب بنسبة مرتفعة من الكبريت (وهو فحم اصطناعي) وبأنها تجري في درجة الحرارة الاعتيادية.

3 – تم استخدام هذا المبادل في معالجة المياه المعدة للصناعة لإزالة القساوة المتمثلة بأيونات الكالسيوم والمغنزيوم، وكان المبادل الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 20 مل من الأوليوم ذا فعالية مقبولة تعادل 25 % من المبادل الريزيني المستورد.

4 - ظل المبادل الناتج عن معالجة 20 غ من فحم الكوك البترولي بـ 20 مل من الأوليوم محتفظاً بمتانة مقبولة للحبيبات.

5 - المبادل الناتج عن معالجة 20 غ من الكوك بـ 40 مل من الأوليوم ذو فعالية أكبر من المبادل الناتج عن معالجة 20 غ بـ 20 مل من الأوليوم ولكنه ذو بنية حبيبية هشة.

6 – تم استعمال المبادل الأول في إزالة أيونات الكادميوم من المحاليل الحاوية لها حيث تبين أن نسبة أيونات الكادميوم المزالة تتعلق بتركيز أيونات الكادميوم في المحاليل المعالجة. وقد تراوحت نسبة أيونات الكادميوم المزالة بـ 1 غ من المبادل الأول بين 86.67 وحتى 28.33.

REFERENCES المـراجـع

1- CONCAWE's Petroleum Products and Health Management Groups, Petroleum Coke, Brussels, October 1993 .P, 2 .

2 – ي. و. البزرة، جامعة دمشق، مجلة جامعة دمشق في العلوم الأساسـية والتطبيقيـة المجلـد (10) العددان (37 – 38)، ص 7 – 37، 1994 م.

3 - Krasyokov, A.F.,Naftiong Kokce, Isdatelstvo, chem, 1966, Moscow P. 49, 38.

4 - Vedeneev and others, Chemical Bonding Energy, Handbook, AK. Naook USSR, Moscow, 1962 . P. 47.

5 – ي. و. البزرة، جامعة دمشق، مجلة جامعة دمشق في العلوم الأساسية والتطبيقية مجلد 5 العدد 19 الجزء الثاني، ص (8، 9)، 1989 م.

6- Krasyokov, A.F., Slutscacia C.M, Nedbaeluk N.C., Novosti Neftinoy Technique, Seria "Neftepereabotka" 3 , 1955 .

7- S. Karphane, Symposium on petr . Coke Homs, 1983.

8 – استخدام الكوك البترولي السوري في عمليات إرجاع كبريتات الصوديوم د. أحمد الشلاح. مكتبة كلية العلوم 1981. جامعة دمشق.