P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2012 ,(6), (3) :109-114

(*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة**

Open Access

دراسة ثرموديناميكية امتزاز الكادميوم على الكاربون المنشط المحضر من نوى التمر العراقي

إستبرق وفيق غياض

جامعة الأنبار – كلية العلوم

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2012/1/5
تاريخ القبول: 2012/6/25
تاريخ النشر: 29/ 8 / 2013
DOI: 10.37652/juaps.2012.77625

الكلمات المفتاحية:

ثرموديناميكية
امتزاز الكادميوم ،
الكاربون المنشط ،
نوى التمر العراقي.

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير الكاربون المنشط من نوى التمر العراقي بطريقة التنشيط الكيميائي باستخدام كلوريد الخارصين بتركيز (20%) بوجود الهواء .وكان مردود الفحم 54.1 % وتم قياس المساحة السطحية للفحم المحضر وكانت 560.35 m2/mg تمت دراسة إمتزاز الكادميوم بتراكيز مختلفة على الكاربون المنشط و تم قياس تركيز الكادميوم باستخدام جهاز طيف الامتصاص الذري واستخدمت معادلتي لانكامير وفريندلش حيث تم الحصول على قيم سعة الامتزاز و كفاءة الامتزاز , فأظهرت النتائج تطابق الامتزاز مع معادلتي لانكامير وفريندلش وهنا تبين أن عملية إزالة الكادميوم من المحاليل المائية أعطت نتائج ايجابية و مؤثرة في حين إن تطبيق معادلة تيمكن يعطي نتائج سلبية وغير واضحة.

المقدمة :

الكادميوم احد العناصر الثقيلة التي تهدد البيئة و خاصة الأنظمة المائية و يأتي بشكل رئيسي من عمليات التعدين و الطلاء الكهربائي و مثبتات البلاستك و البطاريات و صناعة السبائك و الأصباغ و مواد التسميد . فالكادميوم عنصر ذو سمية عالية للأحياء حتى عند وجوده بنسب واطئة في البيئة فهو يعمل على تحطيم الأحياء من خلال الفئة العالية لمجاميع معينة موجودة في البروتين , فهو يحل محل كل ايوني الحديد و الزنك الموجودين في البروتين كما يسبب طفرات وراثية في DNA الخلايا محدثا بذلك أمراض سرطانية (2,1).

استخدمت عملية الإمتزاز للتخلص من الكادميوم المسبب لتلوث المياه القريبة من المصانع , فالإمتزاز هو عملية تجمع ذرات أو جزيئات أو ايونات مادة على سطح مادة أخرى حيث تستخدم هذه العملية للتخلص من الملوثات العضوية واطئة التركيز من خلال إمتزاز تلك الملوثات على أسطح مواد ذات طبيعة مسامية مثل الكاربون المنشط و الزيولايت و هلام السليكا (3).

يحضر الكاربون المنشط من استخدام الكثير من المواد الأولية كالخشب و قشور جوز الهند و نبات السرعوم و قشور حبوب القهوة و البوليمرات . فمخلفات المواد الزراعية ذات أهمية كبيرة جدا إذ أن لها محتوى كاربوني . يمتلك الكاربون المنشط خواص و (6,5,4)عالي و محتوى رماد واطئ صفات منفردة تجعله يستخدم في مجالات عدة منها إزالة لون السكر و الحلويات و معالجة مياه الشرب و المياه الثقيلة و استخراج الذهب و إنتاج المواد الصيدلانية و المواد الكيميائية الأخرى . كما يستخدم في استرداد الغاز الناتج من إحراق الفضلات كذلك يستخدم الكاربون المنشط في إزالة المعادن الثقيلة كالنحاس و الكادميوم و الفضة (8,7) .

تعتمد كفاءة الكاربون المنشط على عدة عوامل منها حجم المسامات و توزيع المسامات و شكل المسامات و المساحة السطحية , فحجم المسامات له دور كبير في عملية الامتزاز (9) و هذا ما يوضح قدرة الكاربون المنشط الذي يحوي على تلك التراكيب المسامية الدقيقة في امتزاز الجزيئات السائلة و الغازية (10) .

تتم عملية تنشيط الكاربون بطرق عدة منها فيزيائية و أخرى كيميائية , الطرق الفيزيائية تتم بمعاملة المادة الأولية بدرجة حرارة مرتفعة عند (700oC) ثم معاملة المنتج بمادة مؤكسدة كالهواء أو البخار أو ثاني أوكسيد الكاربون بدرجة حرارة oC (900 – 1000) (11) . أما التنشيط الكيميائي فيتم بإشباع المادة الأولية (الكاربونية) بأحد المحفزات

* Corresponding author at: University of Anbar - College of Science;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212 .Mobil:777777
E-mail address:

مثل حامض الكبريتيك أو حامض الفسفوريك أو كلوريد الخارصين (12) و عادة يتواجد الكاربون المنشط بشكلين أحدهما مسحوق و الآخر بشكل حبيبي اعتمادا على طرق الإنتاج و المواد المستخدمة و ظروف الإنتاج . (13)

يهدف البحث إلى إزالة الكادميوم الملوث للبيئة باستخدام مواد متوفرة و رخيصة مثل الكاربون المنشط المحضر من مواد مهملة مثل المخلفات الزراعية مثل قشور الرز وسعف النخيل ونوى التمر

الجزء العملي :

1-تحضير الفحم المنشط

تم في هذا البحث تحضير الكاربون المنشط من نوى التمر العراقي , بغسل النوى بالماء الاعتيادي ثم بالماء المقطر للتخلص من الشوائب و من ثم تجفيفه بالفرن لمدة (48) ساعة بدرجة حرارة (120 oC) . طحنت نماذج النوى المجفف و جففت لمدة (48) ساعة بنفس درجة حرارة مرة أخرى لتخليصها من الرطوبة ثم نقع حوالي (60) غرام من النوى المطحون بمادة كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) (المجهز من قبل شركة Scharlau) و المحضر بتركيز 20% لمدة (72) ساعة . ثم حرقت النماذج بالفرن الحارق (Muffle Furnace) لمدة (4) ساعات بدرجة حرارة (450 oC) و أخذ الكاربون المنشط المتكون و حسب المردود فوجد انه كان (32.46 gm) وحسب القانون الاتي نجد ان مردود الفحم هو 54.1%

النسبة المئوية للفحم المنشط = وزن النموذج الجديد / وزن النموذج الأصلي * 100

غسل بعدها الكاربون المنشط بسيل من الماء المقطر للتخلص من بقايا أيون الكلوريد الناتج من كلوريد الخارصين . و تم الكشف عن أيون الكلوريد باستخدام محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) جفف الناتج المغسول بفرن بدرجة حرارة (60 oC) لمدة (48) ساعة بعدها حفظ الناتج في المجفف .

2- قياس المساحة السطحية لنماذج الفحم المنشط

استخدمت طريقة ايزوثيرم (B.E.T) المتضمنة امتزاز غاز النيتروجين في تقدير المساحة السطحية وذلك لان عدد كبير من المواد المستخدمة في عمليات الامتزاز تكون غير منتظمة الى حد كبير وذات طبيعة مسامية مثل الفحم المنشط لذلك لايمكن قياس مساحتها السطحية مباشرة الا عن طريق الامتزاز باستخدام ايزوثيرم (B.E.T) المتضمن الامتزاز متعدد الطبقات (14) .

3- الامتزاز

حضرت فيما بعد نماذج من كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.2.5H_2O$) (المجهزة من شركة May& Baker) بتراكيز مختلفة و تمت دراسة إمتزاز الكادميوم المحضر بتراكيز مختلفة على الكاربون المنشط حيث تم أخذ (20 ml) من محلول كلوريد الكادميوم من كل تركيز و وضع في دورق مخروطي مع (1 gm) من الكاربون المنشط و حرك المزيج لمدة (4) ساعات بعدها ترك لمدة (24) ساعة و رشح و أخذ الرائق و تم تقدير الكادميوم الممتز بواسطة جهاز قياس الامتصاص الذري .

(GBC 933 plus , Atomic absorption spectrometer , Australia)

تم حساب الكمية الممتزة في الحالات جميعها بموجب العلاقة الرياضية الآتية:

$$Q_e = V_{sol} (C_0 - C_e) / M$$

Vsol= الحجم الكلي لمحلول المادة الممتزة (L)

Qe= الكمية الممتزة (mg/g)

C0 = التركيز الابتدائي لمحلول المادة الممتزة (mg/L).

Ce = التركيز عند الاتزان لمحلول المادة الممتزة (mg/L).

M= وزن المادة ألمازة (gm)

وتم حساب النسبة المئوية للكمية الممتزة بموجب العلاقة الرياضية الآتية

$$Q_e\% = (C_0 - C_e) / C_0 * 100$$

Qe% = النسبة المئوية للكمية الممتزة

تم اختيار تركيز(40 جزء بالمليون) وتم قياس تركيز الكادميوم الممتز للنموذج بدرجات حرارية مختلفة هي (10, 20 , 40 , 60)درجة مئوية .

المناقشة و النتائج :

ايزو ثيرمات الامتزاز :-

الايزوثيرم يعرف بأنه العلاقة بين كمية المادة الممتزة على السطح ألماز وتركيز الاتزان(للمادة في المحلول) للمادة الممتزة في درجة حرارة معينة .

أن معادلة لانكماير تربط بين تركيز السطح الصلب ألماز (Qe) وتركيز السائل عند الاتزان .

$$Qe = \frac{a\ b\ Ce}{1 + b\ Ce} \quad .....1$$

ان a, b هي ثوابت لانكماير التجريبية .

يوضح الشكل (1) أن معادلة لانكامير تنطبق مع عملية إمتزاز الكادميوم و ذلك من خلال قيمة معامل الارتباط التي تم الحصول عليها (R2 =0.958) و كانت قيمة كل من (a) (b) على التوالي هي(1.57mg/g) (8.32 L/mg) .ايزوثيرم امتزاز الكادميوم يتبع علاقة فريند لش الموضحة في الشكل (2) حيث تمثل معادلة فريندلش العلاقة بينQe كمية الممتز عند الاتزان و Ce التركيز الممتز عند الاتزان تمثل(Kf)و n ثوابت فريند لش

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad .....2$$

كانت قيم كل من (Kf) التي تمثل سعة الامتزاز وn التي تمثل كفاءة الامتزاز هي 0.199 و3.44 على التوالي ومن خلال معامل الارتباط العالي الذي حصلنا عليه (R2=0.91) وهذا يجعل معادلة فريندلش تنطبق كثيرا مع عملية الامتزاز للكادميوم.

اما معادلة تيمكن فنجد ان معامل الارتباط (R2=0.71) مع يجعلها لاتنطبق كثيرا مع امتزاز الكادميوم وهذا ما يوضحه الشكل (3) . يوضح الجدول (2) أهم قيم الثوابت في معادلة لانكمير فريندلش و تيمكن حيث تظهر قيم a و b التي تم حسابها من الشكل(1) و قيم (Kf) و n ثوابت فريندلش التي تم حسابها من الشكل (2) و A و B ثوابت تيمكن التي تم حسابها من الشكل (3) .

ثرموديناميكية الامتزاز :

يمكن حساب العوامل الثرموديناميكية كالطاقة الحرة ΔG والانثالبي ΔH والانتروبي ΔS من خلال التغييرات الحاصلة في الامتزاز والتي تحسب من المعادلة الآتية:

$K_c = C_a/C_e$ 3

$\Delta G = -RT \ln K_c$ 4

$\text{Log } K_c = \Delta S/2.303\ R - \Delta H/2.303\ RT$ 5

حيث إن Kc يمثل ثابت الاتزان و Ce يمثل التركيز عند الاتزان mg/L و Ca يمثل تركيز الكادميوم الممتز على الطور الصلب عند الاتزان mg/L . ΔG و ΔH و ΔS يمكن حساب Δ G بـ (KJ/mol) و ΔH بـ (J/mol/K) و Δ S بـ (J/mol/k).

R: هو ثابت الغازات 8.314 J/mol/k

T: درجة الحرارة المطلقة.

يمكن ان نحسب ΔH و ΔS من خلال الرسم البياني لـ (log Kc مقابل 1/T)

يلاحظ بأن قيم كل من ΔH و ΔS التي تم حسابها من خلال رسم لـ (log Kc مقابل 1/T) = 8892.12 KJ/mol بالنسبة الى الانثالبي و(23.93−)

J/mol/k بالنسبة الى الانتروبي يوضح جدول (3)

بأن قيم ΔG التي تم حسابها اعتمادا على المعادلة (2) تشير الى ان تفاعلات امتزاز الكادميوم على الفحم المنشط هي تفاعلات تلقائية ونجد من خلال قيم ΔG بان الامتزاز بدأ بالتناقص مع تزايد درجة الحرارة من 238 مطلقة الى 313 مطلقة ثم ازداد الأمتزاز عند 333 مطلقة، كما موضح في الشكل (5) .

الاستنتاج :

مما تقدم تبين أن معادلتي فريندلش ولانكمير هي المعادلتان الأكثر تطابقا مع عملية الإمتزاز للكادميوم بواسطة الكاربون المنشط ومن خلال هذا الاستنتاج وجد ان قيم كل من Kf و n (ثوابت فريندلش) التي كانت 0.19 , 3.44 على التوالي بينت إن عملية إزالة العناصر الثقيلة مثل الكادميوم بواسطة الإمتزاز عملية ناجحة وهذا ماأثبتته قيمة n التي كانت اكبر من 1. وأظهرت التجارب أن عملية الإمتزاز على الفحم المنشط المحضر من المخلفات الزراعية مهمة لازالة مخلفات الصناعة و تنقية المياه من العناصر الثقيلة كالكادميوم (15).

تبين ان الامتزاز يحدث بنسبة كبيرة عند درجتين حراريتين هما 283 و 333 مطلقة فهي الدرجات الحرارية الانسب لحدوث الامتزاز حيث بدأ الامتزاز من درجة 283 ثم أخذ بالتناقص حتى 313 مطلقة ثم ازداد عند 333 مطلقة.

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2012 ,(6), (3) :109-114

الجدول (1) يوضح قيم التراكيز الأولية (C_o) و التراكيز عند الاتزان (C_e) و النسبة المئوية للإمتزاز (Q_e%) للكادميوم الممتز على الكاربون المنشط بكلوريد الخارصين .

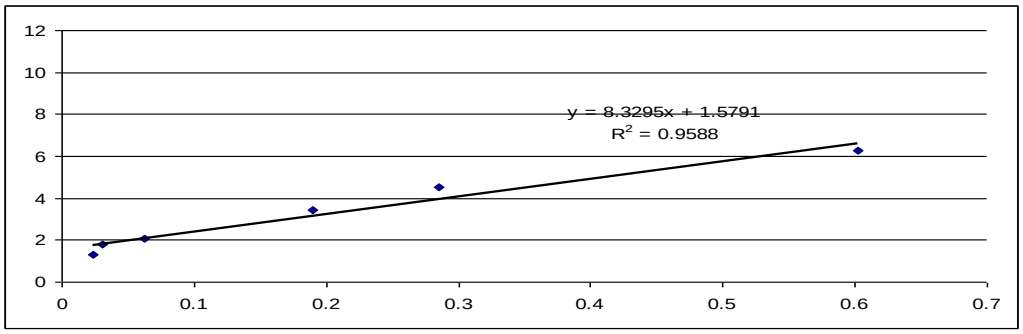
C_o(ppm)	C_e	1/C_e	Log C_e	Ln C_e	Q_e	1/Q_e	Log Q_e	Q_e%
5	0.03	33.3	-1.48 -1.53	-3.5	0.09	11.11	-1.04	99.4
10	1.66	0.602	0.22	0.506	0.16	6.25	-0.79	83.4
15	3.5	0.285	0.544	1.25	0.22	4.54	-0.65	76.6
20	5.2	0.19	0.71	1.64	0.29	3.44	-0.53	74
40	15.7	0.063	1.19	2.75	0.48	2.08	0.31	60.75
60	31.35	0.031	1.49	3.44	0.57	1.75	-0.24	47.71
80	42.45	0.023	1.62	3.74	0.75	1.33	-0.124	46.9

الجدول (2) يوضح قيم ثوابت معادلات لانكامير و فريندلش و تيمكن و معاملات الترابط للكادميوم الممتز على الكاربون المنشط .

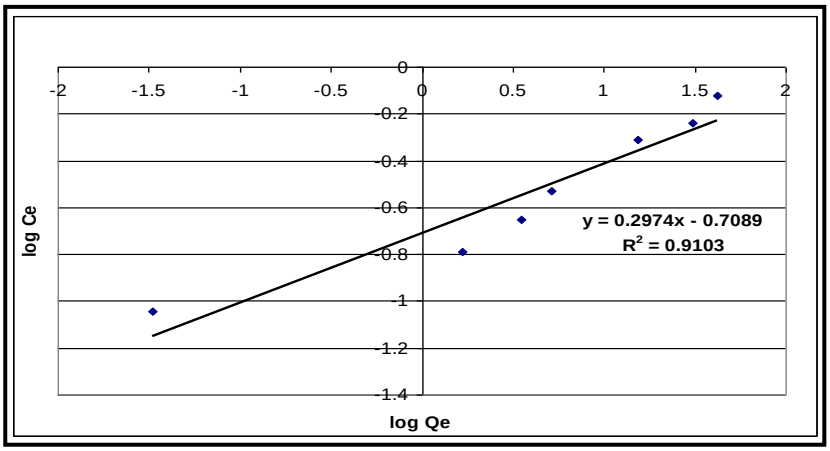
Langmuir isotherm			Frendlich isotherm			Temkin		
a(mg/g)	b(L/mg)	R^2	K_f	n	R^2	A(L/g)	B	R^2
1.57	8.32	0.958	0.199	3.44	0.91	0.25	0.08	0.716

جدول (3) القيم الحرارية (الثرموديناميكية) لأمتزاز الكادميوم على الفحم المنشط .

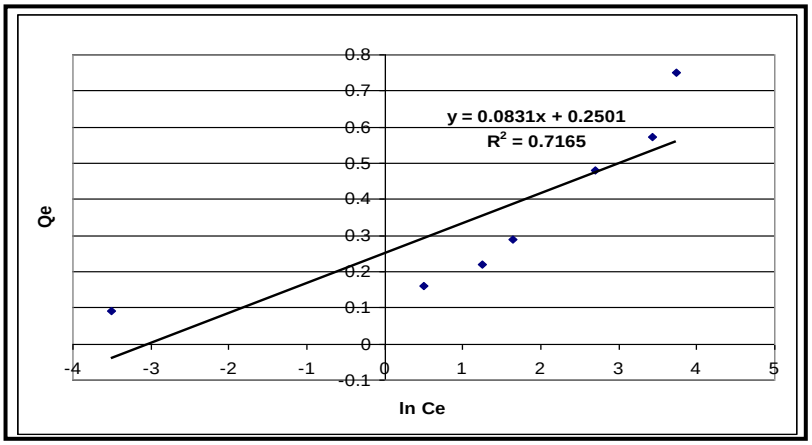
Initial cadmium con.(mg/L)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol/k)	ΔG (KJ/mol)			
			c10	c20	c40	60c
40	8892.12	-23.93	2522.09-	1088.96-	1027.9-	1273.5-

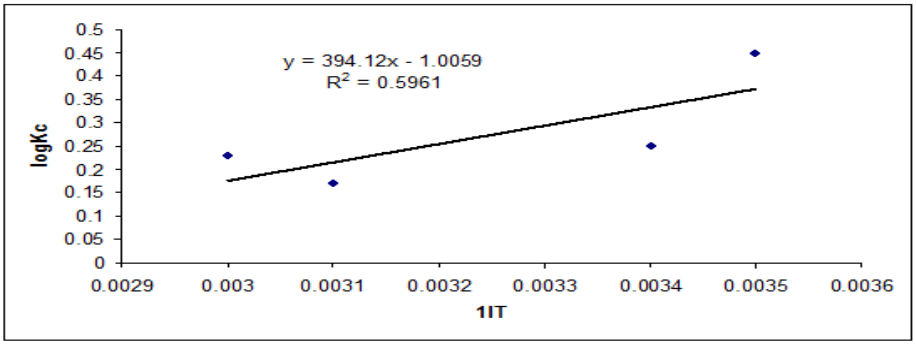


الشكل (1) آيزوثيرم لانكمير لإمتزاز الكادميوم على الفحم المنشط

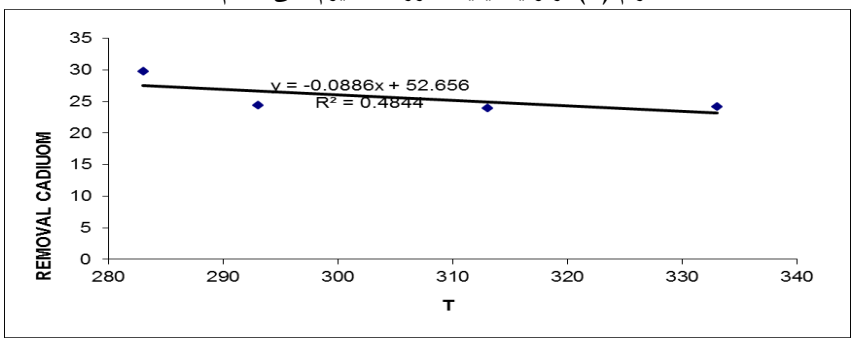


الشكل (2) آيزوثيرم فريندلش لإمتزاز الكادميوم على الفحم المنشط





الشكل رقم (4) ثرموديناميكية امتزاز الكادميوم على الفحم المنشط



شكل رقم (5) تأثير درجة الحرارة على امتزاز الكادميوم على الفحم المنشط

المصادر :

1. Zeag . X , Tang. J, Yin. African. H, J. Bioteach , 9,39,6525,(2010)
2. Hanz lik .P, Jehlick . J, Weishauptora . Z, Plant soil Environ , 50, 257,(2004)
3. Skoog. D. A and Wast .D. M, " Fundamentals of analytical chemistry " , 2nd ed. , Rinehart and Winston , Inc. , New York (1969) .
4. pis. J. J , Centeno T. A. , M. Muharud , A. B. Fuertes , Fuel processing Technol. , 47 , 119 ,(1996) .
5. Gomes – Serrano .V, . Pastor – Vilegas .J, Perez Florindo .A, Analy .J. Appl. Pyro. 36 , 71, (1996)
6. Prahas . D , kartika .Y , Indeswati .N , Chem. Eng. J. , 140,32,(2008).
7. . Saleh. N. J, . Ismaeel. M. I, Eng. Tech. J. ,26 , 3, (2008).

12. . Youssef. A. M, . Radwan .N. R. E, Colloids and Surfaces A. physiccochem. Eng. Aspects ,252 , 143 , (2005) .
13. Abdullah. A. H , kassim .A , zainal .Z , Malaysian J. analy. Sci. , 7 ,65 , (2001) .
14. Barrom ,G.M."physical chemistry " sth ed .,Mc Graw – Hill , New york ,418- 424 (1972).
15. Senthil. P . K,. Ramakrishnan. K" Brazilian J.Chem.Eng. " , 27, 2 , 347 , (2010).
8. Baccar . R , Bouzid .J, Hontiel. A, J. of hazardous Material , 162 , 1522 , (2009).
9. Rodriguez . F , " Introduction to carbon Technologies " , pub Dela Univ. dealicante , Spain , (1997).
10. . Tsai .W, . Chang .T, J. Resour conserve Recycl. , 32 , 43 , (2001).
11. Zhonghaa , H. Vansant , E. F. carbon , 33, 1293 (1995).

THERMODYNAMIC STUDY OF CADMIUM ADSORPTION ON SYNTHETIC ACTIVATED CARBON FROM IRAQI DATE PIT

ISTABRAQ W. GYAATH

ABSTRACT :
In this work an activated carbon was prepared from Iraqi dates pit by chemical activation with zinc chloride (20%) in present of air the resultant charcoal was % 54.1 and the measured of specific surface area was 560.35 m2/mg then studied the adsorption of cadmium at variable concentration on activated carbon and measured the concentration and of cadmium was measured by atomic absorption spectroscopy .studied Langmur and Frendlich equations to find Langmur and Frendlich constants . The results indicated that the adsorption were fitted with Langmur and Frendtich models with highly correlation coefficient and the removal of cadmium by activated carbon from aqueous solutions was more effective process. Mean while the use of Temkim models showed less effective role in cadmium adsorption with low correlation coefficient (R2=0.71).