



إزالة الأورثوتولدين من محاليلها المائية باستخدام الكربون المنشط المحضر من المخلفات النفطية الثقيلة.

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

* جامعة الأنبار – كلية العلوم

** وزارة العلوم والتكنولوجيا – دائرة البيئة والمياه

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 ($ZnCl_2$) (10% W/V) في عملية التشيط بدرجة حرارة (500) °م، وتم دراسة عملية امتزاز الأورثوتولدين على سطح (A.C) و (N.A.C) عند (pH=7) وبأزمان مختلفة (10-120) دقيقة وبدرجات حرارية مختلفة (283، 293، 303، 313) مطلقة باستخدام محاليل بتركيز (50، 100، 150، 200) ملغم لتر مقابل كربون ذو حجم حبيبي (Mesh 70). وقد اظهرت النتائج ان نسبة الامتزاز تزداد مع زيادة درجة الحرارة وزمن التماس حيث بلغت اعلى نسبة امتزاز للأورثوتولدين (99.00) % مع (A.C) وتركيز (100) ملغم لتر بزمن تماس (120 دقيقة) ودرجة حرارة (313) مطلقة، في حين بلغت (97.36) % 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^2)، وتم حساب الدوال الترموديناميكية اذ بينت قيم (ΔG°) أن عمليات الامتزاز تلقائية، وظهرت قيم (ΔH°) بان الامتزاز الحاصل كيميائي وماص للحرارة

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2017/02/21
تاريخ القبول: 2017/05/08
تاريخ النشر: 2017 /12 /27

DOI: 10.37652/juaps.2016.135146

الكلمات المفتاحية:

المخلفات النفطية الثقيلة،
الكربون المنشط،
الأورثوتولدين،
الامتزاز.

1. المقدمة:

ويكمن الخطر في هذا المركب في كونه مادة سامة ومسرطنة، فقد أشارت دراسات مختلفة أجريت على الحيوانات المختبرية بأن الأورثوتولدين مادة سامة ومسرطنة وتسبب العديد من الأمراض لاسيما أن الصناعات التي ذكرت تلقي بفضلاتها إلى البيئة المائية وتلوثها (3). الكربون الصناعي ينتج من مواد طبيعية كاربونية مثل الفحم الحجري والنفط واللكنايت (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 ، CO_2)، ويمتاز الكربون بصفات توصيل حراري وكهربائي جيدة تتفوق على كثير من العناصر الفلزية، كما يمتاز بمعامل تمدد حراري صغير جداً مما يكسبه مقاومة كبيرة تجاه الصدمات الحرارية ويجعله ملائماً للاستخدامات في مجالات متنوعة (4).

الأورثوتولدين مركب عضوي صيغته الجزيئية $(C_6H_4(CH_3)NH_2)_2$ وهو مركب شحيح الذوبان في الماء ويكوّن أملاحاً مع الحوامض مثل حامض الهيدروكلوريك (1). يستخدم الأورثوتولدين في صناعة الصبغات والتي تستخدم في الصناعات النسيجية والورقية وصناعة الجلود والطلاءات، ويستخدم أيضاً في صناعة اللدائن، فضلاً عن استخدامه في التحاليل الكيميائية في تقدير الكور في المياه وفي تقدير الذهب وفي بعض التحاليل الطبية (2).

* Corresponding author at: University of Anbar - College of Science .E-mail address: mishal78_2010@yahoo.com

2. المواد وطرق 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 الابخرة، ويرتبط المكثف بدورق استلام لجمع المادة المتكثفة والذي بدوره يرتبط بمصائد مبرودة 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 (H₂S) 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

يعد الكربون المنشط أحد صور الكربون غير البلوري (5)، والذي 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).

وتكون 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 محليا 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 .

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 جيدا بالهاون المعدني وجففت في فرن التجفيف بدرجة (120) °م لمدة (3) ساعات ثم 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 لمدة (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 سم³) 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):

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

6.5.2 قياس المساحة السطحية

قيست المساحة السطحية النوعية لنماذج الكربون المنشط وغير المنشط باستخدام جهاز قياس المساحة السطحية (Surface Area

وتمتحة، قشطت المادة الممتحة 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 الممتحة 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، نفع الجزء الأول بكمية مقدارها لتر واحد من محلول كلوريد الخارصين اللامائي (ZnCl₂) بتركيز (w/v) % 10 في قنينة زجاجية 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 (Zn²⁺, Cl⁻)، واستخدم محلول (0.1 مولاري) من نترات الفضة (AgNO₃) 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 التنعيم وحفظ في علب بلاستيكية محكمة للدراسة فيما بعد.

بعد ذلك حسب النسبة المئوية الكتلية للمادة الممتزة الى المادة المازة بموجب العلاقة الرياضية الآتية:

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

تم تطبيق معادلات الامتزاز على النماذج المحضرة، حيث إن معادلة لانكماير مبينة بالمعادلة رقم (2-3)، ومعادلة فريندلش بالرقم (4-2)، ومعادلة تمكن بالرقم (5-2).

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

(Q_o, K_L): ثوابت لانكماير التجريبية.

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \dots\dots (4-2)$$

(n, K_f): ثوابت فريندلش التجريبية وتعتمد قيمها على طبيعة كل من المادة الممتزة والسطح الماز ودرجة الحرارة

$$Q_e = B \text{Ln } A + B \text{Ln } C_e \dots\dots\dots (5-2)$$

(B, A): 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 الأورثوتولدين، ولو فرضنا ان معادلة الاتزان يمكن كتابتها بالشكل الآتي:

M + Carbon	M	Carbon
At time = 0	a		0
At equilibrium	a - X _{eq}		X _{eq}

قبل الامتزاز

فان قيمة ثابت اتزان الامتزاز يمكن التعبير عنها كما يأتي:

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

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

كما مبيّن في المعادلات الآتية (15):

اولا : حسبت قيم (ΔG°) من المعادلة :

(Analyzer) باتباع طريقة الامتزاز الازوتيرمي متعدد الجزيئات والمسمى (B.E.T Isotherm) الذي يستفاد منه في ايجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية.

6.2 ايزوثيرمات الامتزاز

أجريت عمليات الامتزاز للأورثوتولدين في محاليلها المائية بتثبيت الدالة الحامضية (pH = 7)، ولغرض الحصول على ايزوثيرمات الامتزاز للمحاليل المحضرة وضعت (12) نموذجاً من 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 (الأورثوتولدين) ثم أغلقت العلب بإحكام ووضعت في جهاز الرج الكهربائي (Incubator Shaking) 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 بواسطة جهاز مطياف الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-Visible Spectrophotometer) ثم عين تركيز الاتزان من منحنى المعايرة بطول موجي (280 nm).

أجريت الخطوات أعلاه بدرجات حرارية مختلفة (283، 293، 303، 313) مطلقة باستخدام 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 التالية (14):

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

اذ أن:

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

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

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

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

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

2.3 امتزاز الاورثوتولدين

تبين النتائج بأن 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_e %) من (44.03، 55.69، 65.24، 74.76) % عند درجات حرارية (283، 293، 303، 313) مطلقة على التوالي ويزمن تماس (10) دقائق الى (75.82، 90.20، 97.43، 99.00) % بزمّن تماس (120) دقيقة ، وقد زادت نسبة الامتزاز باستخدام الكربون غير المنشط من (42.62، 52.34، 59.89، 69.26) % الى (69.26، 82.77، 95.20، 97.36) % 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 وهي من النوع الماص للحرارة (Endothermic) (18).

3.3 ايزوثيرمات الامتزاز

طبقت معادلات فريندلش ولانكماير وتمكن التي تصف العلاقة بين كمية المادة الممتزة وتركيزها في المحلول عند الاتزان وذلك للحصول على ايزوثيرمات الامتزاز للاورثوتولدين على سطح الكربون المحضر، حيث تم استخدام محاليل مائية بتركيز (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 (Mesh 70)، وتم الحصول على النسب المئوية للامتزاز وقيم (C_e) و(Q_e) المقابلة لها ومن خلال رسم العلاقة الخطية للمعادلات أعلاه 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 الامتزاز، حيث تراوحت قيم (R^2) لايوثيرم فريندلش لحالات الامتزاز جميعها بين (0.913 و 0.997)، ولايزوثيرم لانكماير بين (0.913 و 0.997)، ولايزوثيرم تمكّن بين (0.928 و 0.998)، وتراوحت قيم (n) لامتزاز الاورثوتولدين على سطح الكربون المنشط بين (2.187 و 5.243) عند الدرجات الحرارية بين (283 و 313) مطلقة على التوالي وتشير قيم (n) الى قوة التداخل بين المادة الممتزة والممتزة (19)، وتشير الزيادة في

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (7-2)$$

اذ ان :

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

T = درجة الحرارة المطلقة.

ثانيا : حسبت قيمتي (ΔS° , ΔH°) من المعادلة التالية :

$$\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (8-2)$$

ومن رسم العلاقة بين ($\ln K$) مقابل ($1/T$) تم الحصول على خط مستقيم بميل مقداره ($-\Delta H^\circ/R$) وبتقاطع يساوي ($\Delta S^\circ/R$).

3. النتائج والمناقشة:

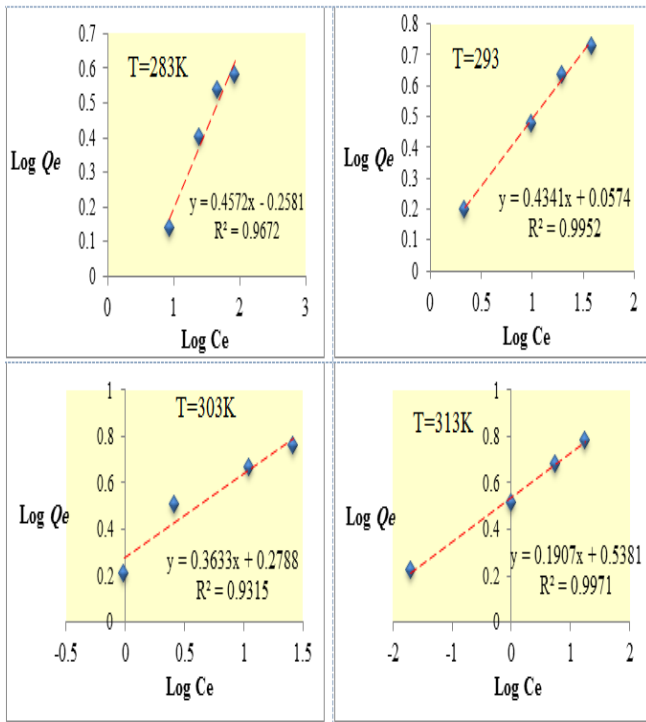
1.3 الصفات الفيزيائية:

يعتبر الكربون المنشط مادة مسامية صلبة سوداء اللون ينعدم فيها الطعم والرائحة ويمكن التمييز بينها وبين الكربون الاعتيادي عن طريق قابليتها على ازالة الشوائب وتنقية المياه من خلال عملية الامتزاز (16)، ويوضح الجدول (1) القياسات التي تم إجراؤها على نماذج الكربون المنشط وغير المنشط التي تم تحضيرها:

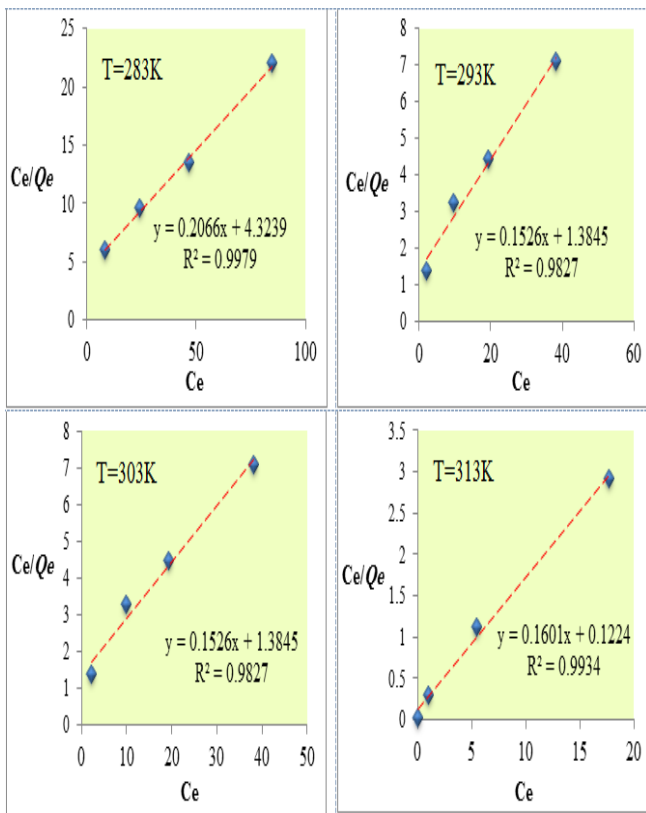
الجدول (1): بعض الصفات الفيزيائية للكربون المنشط وغير المنشط

نوع الكربون	الكثافة (غرام / سم ³)	الرطوبة %	الدالة الحامضية pH	التوصيلية الكهربائية (مايكرو سيمنس / سم ²)	المساحة السطحية (م ² / 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 أعلاه 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) وكذلك أعطت الدالة الحامضية للكربون المنشط قيمة مقدارها (5) في حين أعطى الكربون غير المنشط دالة حامضية مقدارها (5.2)، ويعود سبب الاختلاف في قيم الدالة الحامضية الى زيادة حامضية سطح الكربون المنشط بسبب مجاميع السطح الاوكسجينية، أما بالنسبة للمساحة السطحية فهناك اختلاف واضح بين كلا النوعين (المنشط وغير المنشط) ويعود سبب ذلك الى دور مادة كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) في عملية التنشيط وزيادة مسامية الكربون المحضر والتي بدورها تزيد المساحة السطحية للكربون.



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



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

قيم (K_f) الى زيادة سعة الامتزاز مع زيادة درجة الحرارة في حالات الامتزاز جميعها.

الجدول (2): النسب المئوية لامتماز الاورثوتولدين 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	44.03	42.62	55.69	52.34	65.24	59.89	74.76	69.26
20	49.08	44.03	64.90	58.40	77.78	69.39	88.67	81.16
30	53.17	46.69	68.30	62.44	83.44	73.43	94.00	89.22
40	58.74	48.98	73.36	66.05	88.92	80.60	95.66	91.92
50	61.14	51.29	75.48	70.14	91.18	83.68	96.91	93.45
60	63.19	56.59	78.81	72.08	92.75	87.38	97.50	95.01
70	66.07	58.44	81.54	74.70	94.76	88.98	97.75	95.98
80	68.03	59.91	84.40	78.28	95.14	90.33	98.02	96.62
90	69.09	61.32	85.75	79.03	96.13	91.29	98.50	96.83
100	70.76	62.19	88.23	80.05	96.88	92.93	98.66	97.00
110	73.41	63.53	89.06	81.07	97.04	93.77	98.80	97.06
120	75.82	65.48	90.20	82.77	97.43	95.20	99.00	97.36

	303	0.973	2.507	1.509	0.995	6.397	0.202	0.998	1.282	2.431
	313	0.977	2.801	2.030	0.988	6.468	0.369	0.990	1.186	5.734

4.3 الدوال الترموديناميكية:

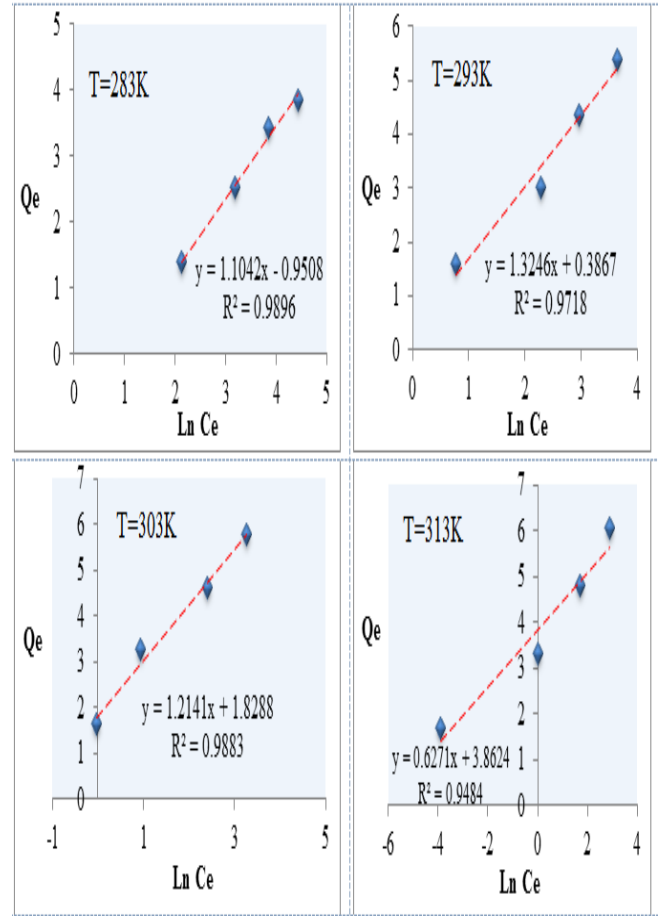
تم حساب الدوال الترموديناميكية (ΔH°) و (ΔS°) لعمليات امتزاز الاورثوتولدين من معادلة فانت هوف من خلال رسم قيم ($\ln K$) مقابل ($1/T$) حيث يمثل الميل قيمة ($-\Delta H^\circ/R$)، اما التقاطع فيمثل ($\Delta S^\circ/R$)، وتم حساب قيم (ΔG°) من المعادلة (7-2).

وكانت قيم التغير في الانثالي 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، حيث يزداد الامتزاز بزيادة درجة الحرارة وهذا كله يعتمد على طبيعة المادة الاولية المستخدمة في تحضير الكاربون المنشط وعلى طبيعة المادة الممتزة، وان الامتزاز الحاصل للاورثوتولدين هو امتزاز كيميائي اذ ان قيم (ΔH°) الخاصة به أكبر من (40 كيلو جول /مول)⁽²¹⁾، وتشير قيم (ΔG°) السالبة على ان التفاعل يسير بصورة تلقائية باتجاه تكوين النواتج خلال عمليات الامتزاز، ويُلاحظ من خلال قيم التغير في الانتروبي بأنها موجبة، أي ان العشوائية (اللا إنتظام) للجزيئات الممتزة يزداد بزيادة درجة الحرارة.

الجدول (4): الدوال الترموديناميكية لعملية امتزاز الاورثوتولدين على

سطح الكاربون المحضر

Carbon Type	C_o (mg/L)	T(K)	K_{eq}	ΔH° kJ/mol	ΔS° J/mol.K	ΔG° kJ/mol
A.C	100	283	3.1350	86.690	315.42	-2.688
		293	9.2040			



الشكل (4): العلاقة الخطية لأيزوثيرم تمكن لامتزاز الاورثوتولدين على

سطح الكاربون المنشط عند درجات حرارية مختلفة

الجدول (3): قيم ثوابت فريندلس ولانكماير وتمكن لامتزاز الاورثوتولدين عند

درجات حرارية مختلفة من الاشكال (2) و(3) و(4).

	Temp. (K)	Freundlich Constants			Langmuir Constants			Temkin Constants		
		R^2	n	K_f	R^2	Q_o	K_L	R^2	B	A
A.C	283	0.967	2.187	0.551	0.997	4.840	0.047	0.989	1.104	0.422
	293	0.995	2.303	1.141	0.982	6.553	0.110	0.971	1.324	1.339
	303	0.931	2.752	1.900	0.995	6.365	0.333	0.988	1.214	4.510
	313	0.997	5.243	3.452	0.993	6.246	1.308	0.948	0.627	473.0
	283	0.996	1.877	0.343	0.966	5.446	0.022	0.965	1.193	0.227
N.A.C	293	0.988	1.845	0.643	0.913	7.581	0.042	0.928	1.557	0.492

1. Record of Orthotolidin in the GESTIS substance database of the IFA, (2008).

2. رمضان، ع.م.، الغنام، خ.أ. و ذنون، أ.ع.، " الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل (1991).

3. American conference of governmental industrial hygienists. Documentation of the TLV's and BEI's with other worldwide occupational exposure values. Cincinnati, OH 45240-1634, p. 2 (2005).

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 ", 6th Edition, Jon Wiley and sons, New York, (2001).

6. Paul, N., "Carbon Adsorption Hand Book", 2nd edition, Elsevier Publishing Comp., New York, (1980).

7. كوركيس ، داني م. ي.، "دراسة العوامل المؤثرة على امتزاز بعض معوضات الفينول والانيولين باستخدام مواد مازة مختلفة"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت (2008) م.

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).

N.A.C	100	303	303	76.098	274.02	-9.388		
		313	313				99.000	-1.195
		283	283					
		293	4.803				0	-3.823
303	19.833	0	-7.525					
		313	36.878					

4. الأستنتاجات

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 الكربون المنشط المحضر من المخلفات النفطية الثقيلة يمتاز الاورثوتولدين من محاليلها المائية بكفاءة عالية وبنسبة مئوية تقترب من 100% لذلك يمكن استخدامه في معالجة المياه الملوثة وأن امتزاز الاورثوتولدين يزداد بزيادة درجة الحرارة وان التفاعل، وأعطت نماذج ايزوثيرمات معادلات فريندلس ولانكامير وتمكن انطباقا وعلاقات خطية جيدة ومعاملات ارتباط جيدة جدا و اشارت قيم الدوال الترموديناميكية الى ان عمليات الامتزاز الحاصلة هي عمليات ماصة للحرارة وذات طبيعة كيميائية بموجب قيم انتالبية الامتزاز فضلا عن تلقائية عمليات الامتزاز بموجب القيم السالبة لدالة كيبس.

المصادر:

- 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 adsorbers", 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 Educat., Vol. 46, 110-121 (2000).
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).
- 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

Removal of Orthotolidine from Aqueous Solution Using Activated Carbon Synthesized from Heavy Crude Oil Waste

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

E-mail: mishaal78_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 waste 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 Orthotolidine 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 Orthotolidine reached to (99.00) %, 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 Orthotolidine reached to (97.36) %, 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 (ΔG°) showed that the adsorption processes were spontaneous. Values of (ΔH°) showed that the adsorption processes were chemisorption and endothermic.