

دراسة اتزان وديناميكية وحركية امتزاز النيكل على معادن الكاؤولينايت والبننتونايت والطين المحلي

محمد مالك ياسين

كلية الزراعة – جامعة البصرة

الملخص

استخدمت ثلاثة معادن طين وهي الكاؤولينايت (K) والبننتونايت (B) والطين المحلي (L) لدراسة كفاءتها في امتزاز النيكل (Ni) من خلال تفاعلات اتزان التماثل الحراري والتي فيها اختبرت معادلة لانجومير ومعادلة فراندلج ومعادلة تمكين بصيغها الخطية وغير الخطية. كذلك اخضعت قيم الامتزاز لنماذج الديناميك الحراري للتعرف على التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) والتغير في الانتالبي (ΔH°) والانتروبي (ΔS°). ثم نفذت تجربة اخرى لفهم حركيات امتصاص النيكل من تطبيق ثمانية نماذج من المعادلات الحركية , Elovich , fractional power , zero order , first order , pseudo first order , second order , pseudo second order , intraparticle diffusion. اتخذت المعادن الطينية المستخدمة التسلسل التالي في زيادة كفاءة امتزاز النيكل : $L < K < B$ وأبدى معدن الطين المحلي كفاءة اعلى في الازالة مع زيادة تركيز النيكل. تفوقت معادلة فراندلج في وصف تفاعلات امتزاز النيكل على معدني الكاؤولينايت والبننتونايت قياسا بالمعادلات الاخرى وقد اعطت الصيغة اللاخطية افضل وصف قياسا بالنموذج الخطي من خلال قيم معامل التحديد (R^2) والنسبة المئوية للانحراف القياسي (MPSD) في حين اعطت معادلة لانجومير افضل وصف في امتزاز النيكل على سطح معدن الطين المحلي. اظهرت نتائج (ΔG°) الطبيعية التلقائية لامتصاص النيكل على معدني الكاؤولينايت والبننتونايت بعكس معدن الطين المحلي التي تدل على الطبيعة غير التلقائية للتفاعل. أشارت قيم (ΔH°) ان تفاعل النيكل مع المعادن الثلاثة هو تفاعل ماص للحرارة وان قيم (ΔS°) دلت على زيادة العشوائية

في امتصاص النيكل مع المعادن. اعطت معادلة pseudo second order افضل تمثيل في تقدير معدل

سرعة التفاعل لامتصاص النيكل على اسطح معدني الكاؤولينايت والبننتونايت والى حد ما مع الطين المحلي. **الكلمات المفتاحية :** المعدن الطيني – النيكل – نماذج التماثل الحراري – النماذج الخطية وغير الخطية – النماذج الحركية – الديناميك الحراري.

المقدمة

يعد النيكل (Ni^{+2}) من العناصر الصغرى المنتشرة بصوره واسعه في البيئة ، اذ يتواجد في التربة والماء والهواء وبصور مختلفة ويعتبر عنصر ضروري للنبات عند التراكيز المنخفضة ولكنه يكون ساما عند التراكيز العالية وهو ايضا سام لصحة الانسان (IPCS, 1991). ينطوي النيكل تحت مظلة العناصر الثقيلة الملوثة والتي تسبب مشاكل خطيرة للبيئة وتعد من الملوثات غير العضوية في المياه السطحية والأرضية ومن خلال خصائصها فهي تهدد كل الكائنات الحيه ومن ضمنها الانسان (Melichova and Hormada, 2013). غالبا ما يتواجد النيكل في المياه المطروحة من مصانع الطلاء المعدني و نشاطات التعدين و مصانع البطاريات و تكرير النفط و مخابغ الجلود و مصانع الدهون و مستحضرات التجميل و المبيدات وغيرها . (Nghah and Hanfiah, 2008, Tariq *etal.* 2008, Najua, *etal.* 2010) بالإضافة الى مصدره الرئيسي في مياه الشرب نتيجة تماسه مع المواد الناقلة مثل الانابيب والتي يجب ان لا يزيد تركيزه فيها عن 0.4 mg l⁻¹ (Sheng, *etal.* 2004).

تتأثر عملية الامتزاز بالعديد من العوامل منها نوع مادة الامتزاز - تركيز العنصر في المحلول - نوع الايون - كمية مادة الامتزاز - درجة الحرارة والقوة الأيونية وغيرها (Chantawong, *etal.* 2003). في ظل الظروف الحالية التي تعاني منها معظم بلدان العالم من شحة في المياه وتردي نوعيتها والحاجة الى استخدام مياه بديله او مرآستها مع مياه جيدة النوعية في سبيل تحقيق الحاجة للمياه الجيدة النوعية في الاستخدامات الزراعية وكذلك الاستفادة من المياه المطروحة من المعامل والمصانع وغيرها الموجودة وعدم تصريفها في مياه الانهر وزيادة تلوثها. جاءت هذه الدراسة لغرض استخدام بعض المواد الطبيعية (معادن الطين) رخيصة الثمن وبيان مدى كفاءتها ودورها في تنقية المياه الملوثة وفهم ميكانيكية الامتزاز لأيون النيكل والتعرف على نوع التفاعلات التي تحدثها معادن الطين (البننتونايت و الكاؤولنايت والطين المحلي) من خلال دراسة النماذج الرياضية التي تصف هذه التفاعلات و السعة الامتزازية للنماذج المدروسة تحت ظروف مختلفة من درجة حراره وكمية ونوعية مادة الامتزاز باختلاف تراكيز النيكل في محلول الاتزان بالإضافة الى فهم حركيات الامتزاز ومفردات الديناميك الحرارية لهذا التفاعل وكذلك مقارنة الاطيان القياسية مع الطين المحلي.

المواد وطرائق العمل

معادن الطين Clay minerals

استخدمت ثلاثة انواع من المعادن الطينية وهي معدن الكاؤولنايت Kaolinite (K) والبننتونايت (B) Bentonite والطين المحلي (L). اذ تم الحصول على معدني الكاؤولنايت والبننتونايت من هيئة المسح الجيولوجي في بغداد اما الطين المحلي فقد تم الحصول عليه من خلال اخذ نماذج من تربة ابي الخصيب في محافظة البصرة جنوب العراق من عمق (0 - 30)cm وتجفيفها وطحنها ثم مررت من منخل قطر فتحاته 2mm بعد ذلك تم التخلص من الاملاح بغسلها لعدة مرات بالماء المقطر ثم التخلص من معادن الكربونات الصلبة باستخدام خلات الصوديوم 0.5N CH_3COONa وكذلك المادة العضوية باستخدام بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 ثم استخدمت مادة الكالكون (Sodium hexameta phosphate) لتفريق دقائق التربة ثم فصل الرمل بطريقة الغسل من خلال منخل قطر فتحاته (60 μ) ثم جمع المتبقي ووضع في

حظيت في السنوات الأخيرة عملية ازالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية بالاهتمام الكبير بسبب ان هذه العناصر عند تواجدها في المياه المطروحة (Wastewater) يمكن ان تمتص من قبل الاحياء المائية ودخولها مباشرة في السلسلة الغذائية للإنسان (Bioamplification) والتي تسبب مخاطر صحيه كبيره للمستهلك ولهذا يتطلب ازالة هذه العناصر من المياه المطروحة قبل تصريفها الى المياه الطبيعية .

هنالك العديد من التقنيات التي تستخدم في ازالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية منها الترسيب الكيميائي والأكسدة والتحليل المائي و الازموزية العكسية والاستخلاص بالمذيبات والتبادل الايوني والتعادل والاستصلاح الالكتروكيميائي والامتزاز والامتصاص الحيوي (Tolonen, *etal.* 2004, Feng, *etal.* 2004). ومع ذلك فان اغلب هذه الطرق باهضة الثمن او غير كفؤه عندما يكون العنصر ذائب في احوام كبيره من المحلول عند التراكيز المنخفضة نسبيا (Bulut and Tez, 2007). وتعد طريقة الامتزاز من الطرق المفضلة من بين هذه الطرق بسبب كفاءتها (حيث تمتلك هذه الطريقة الفه عالية و سعه تحمليه كبيره لامتزاز العنصر) بالإضافة الى سهولة استعمالها عند معاملتها مع المياه المطروحة الحاوية على العناصر الثقيلة . ومن هذه المواد التي تعتمد على مبدا الامتزاز ذات التكلفة الرخيصة هي معادن الطين التي تمتلك خصائص نموذجية (مساحة سطحه عالية وسعه تبادليه كاتيونييه كبيره واستقراره كيميائية و ميكانيكيه وتركيب طبقي) والتي تمكنها من ان تكون مادة امتزاز جيدة (Melichova and Hormada, 2013).

ينتمي البننتونايت الى مجموعة معادن الاطيان وذات تركيب رئيسي من معدن المونتموريلونايت والذي بدوره يتربك من وحدات تتكون من صفيحتين من وحدات السيليكات رباعية الواجهه (Tetrahydra silica) بينهما صفيحه مركزيه تتكون من وحدات الالمنيوم ثمانية الواجهه (octahydra alumina). ويتميز البننتونايت بامتلاكه شحنات سطحه سالبه ناتجه من الاحلال المتماثل في صفائح التتراهيدرا و الاوكتا هيدرا والتي تكون بين الطبقات وحول حواف المعدن (Melichova and Hromada, 2013) and في حين تتربك الوحدة الأساسية لمعدن الكاؤولنايت من صفيحتين فقط من وحدات التتراهيدرا والاوكتاهيدرا .

لغرض اختبار العلاقة بين تركيز الايون في محلول الاتزان والكمية الممتزة من النيكل على سطح الامتزاز، اختيرت ثلاثة نماذج من معادلات امتزاز التماثل الحراري والتي تمثل معادلة فراندليج Frandlich ومعادلة لانجوميير Langmuir (في صيغها الأربعة) ومعادلة تمكين Temkin. اختبرت هذه المعادلات بالصيغ الخطية Linear regression والصيغ اللاخطية non-Linear regression (جدول ٢).

جدول (١): التركيب الكيميائي والتدرج الحجمي لدقائق المعادن المدروسة

المكونات %	مواد الامتزاز		
	الكاولينايت	البنتونايت	المحلي
SiO ₂	57.05	50.75	24.27
Al ₂ O ₃	28.57	15.39	6.47
Fe ₂ O ₃	1.47	5.54	3.84
TiO ₂	1.98	0.99	0.38
CaO	0.14	5.99	2.71
MgO	0.13	1.82	1.48
Na ₂ O	0.18	1.19	16.70
K ₂ O	0.90	0.54	1.04
P ₂ O ₅	0.09	0.59	31.78
اقطار الدقائق (μ)	النسبة المئوية للتدرج الحجمي (%)		
0.1-0.01	10.49	0.00	0.00
1.0-0.1	18.36	0.00	0.00
10-1.0	36.78	22.14	13.95
100-10	30.06	71.31	43.36
1000-100	4.31	6.55	42.69

أسطوانة زجاجيه بحجم ١ لتر وفصلت الدقائق الطين (اقل من 2μ) وكما موصوف في (Black, 1965) ثم جمعت نماذج الطين وجفت تحت درجة حرارة 110C° وحفظت في علب لغرض الدراسة.

اخذت نماذج من معادن الطين الثلاثة وقدر لها التركيب الكيميائي و التدرج الحجمي للدقائق في مختبرات هيئة المسح الجيولوجي (جدول ١). شخصت المجاميع الفعالة Functional groups للأطيان الثلاثة باستخدام جهاز (FTIR) Fourier Transform Infrared Spectrophotometer من نوع Shimadzu التابع لمختبرات مركز البوليمر/جامعة البصرة.

التجارب المختبرية: Laboratory Experiments

اتزان التماثل الحراري Isothermal Equilibrium بعد طحن نماذج معادن الطين الثلاثة وامراها من منخل قطر فتحاته 250μ لكي تكون متساوية في حجم الدقائق، اخذت الاوزان g (0.05, 0.1, 0.2) من هذه المعادن وضعت في قناني بلاستيكية محكمه الغلق بحجم 100ml و اضيف اليها 25ml من محلول كبريتات النيكل NiSO₄.6H₂O المحضّر عند pH=5 و بتركيز 10,20,40,60 μg Ni²⁺ ml⁻¹ اغلقت القناني ووضعت في رجاج ميكانيكي ورجت لمدة 2h وصولاً الى حاله الاتزان و على درجتي حراره (20±1, 40±1) C° ثم رشحت من ورق الترشيح وقدر تركيز النيكل في محلول الاتزان بواسطة جهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) بحيث اصبحت معاملات التجربة (3*3*4*2) لتمثل (معدن الطين * وزن المعدن * تركيز النيكل * مكرر) و كان عدد الوحدات التجريبية ٧٢ ووحده.

حسبت الكمية الممتزة من النيكل من المعادلة التالية

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)v}{w}$$

حيث q_e = كمية ايون النيكل الممتزة على وحدة السطح

C_i = تركيز النيكل الابتدائي ($\mu\text{g ml}^{-1}$) ،
 C_e = تركيز النيكل في محلول الاتزان ($\mu\text{g ml}^{-1}$)
 v = حجم محلول الاستخلاص الكلي (ml) ،
 w = وزن معدن الطين (g). حسبت كفاءة الازالة Removal Efficiency (E%) من العلاقة التالية

$$E = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

حيث C_f = تركيز النيكل النهائي في محلول الاتزان ($\mu\text{g ml}^{-1}$).

Thermodynamic Models نماذج الديناميك الحراري

اخضعت نتائج التجربة السابقة في امتزاز النيكل على معادن الطين (الكاولينايت و البنتونايت والطين المحلي) الى مفاهيم الديناميكا الحرارية للامتزاز (Adsorption thermodynamics) اذ تم حساب ثابت الاتزان

الديناميكي $K^{\circ} = \frac{C_s}{C_e}$ (Hossienpur and Dandanmzod, 2010)

حيث C_s و C_e يمثل تركيز العنصر الممتز عند الاتزان وتركيز العنصر في محلول الاتزان $\mu\text{g ml}^{-1}$ على التوالي ومن خلال تقاطع $\ln \frac{C_s}{C_e}$

مع C_s تحسب K° عندما تصل C_s الى الصفر. حسبت

(ΔG°) التي تمثل التغير في الطاقة الحرة القياسية من معادلة $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$ ، حيث $R = 8.314 \text{ KJ deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ،

للغازات $8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ، اما التغير في الانثاليبي القياسي (ΔH°) فيحسب من تكامل معادلة Van't Hoff

$\ln K^{\circ}_2 / K^{\circ}_1 = -\Delta H^{\circ} / R [\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}]$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

$\Delta H^{\circ} / T$ ، ويحسب التغير في العشوائية (الانتروبي ΔS°) من $\Delta G^{\circ} / T = \Delta S^{\circ} -$

جدول (٢) صيغ معادلات الامتزاز الخطية واللاخطية

نماذج التماثل	المعادلات	الصيغ الخطية	تقارطع الا حدا ثيات	المفردات (الثوابت)
Freundlich	$q_e = K_f (C_e)^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_f + n^{-1} \ln C_e$	Ln	K_f (intercept), n (slope) ⁻¹
Langmuir	$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$	Type(I) $1/q_e = (1/K_L q_m) + (1/q_m)$	1/ q_e	q_m (intercept) ⁻¹ , K_L (slope)
		Type(II) $C_e/q_e = (1/K_L q_m) + (C_e/q_m)$	C_e/q_e	q_m (slope) ⁻¹ , K_L (slope)
		Type(III) $q_e/C_e = K_L q_m - K_L - q_e$	q_e/C_e	q_m (intercept/slope), K_L (slope)
Temkin	$q_e = q_m \ln(K_T C_e)$	Type(IV) $q_e = q_m - (1/K_L) q_e / C_e$	q_e	q_m (intercept), K_L (slope) ⁻¹
		$q_e = q_m \ln K_T + q_m \ln C_e$	q_e	q_m (slope), K_T (intercept/slope)

e)				
$q_e = \exp(\text{intercept}), k_1 = -(\text{slope})$	$\ln(q_t/q_e)$ vs. t	$\ln(q_e/q_t) = k_1 t$	$q_t = q_e - \exp(k_1 t)$	First order
$q_e = \exp(\text{intercept}), k_{1p} = -(\text{slope})$	$\ln(q_e - q_t)$ vs. t	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1p} t$	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_{1p} t)]$	Pseudo first order
$q_e = (\text{intercept})$ النموذج الحركي الثاني = slope	q_t^{-1} vs. t	$q_t^{-1} = q_e^{-1} + k_{2p} t$	$q_t = q_e / (1 + q_e k_{2p} t)$	Second order
$q_e = \text{slope}^{-1}, k_{2p} = (\text{slope}^2) / \text{intercept}$	t/q_t vs. t	Type(I) $t/q_t = 1/k_{2p} q_e^2 + t/q_e$	$q_t = k_{2p} q_e^2 t / (1 + q_e k_{2p} t)$	Pseudo second order
$q_e = \text{intercept}^{-1}, k_{2p} = (\text{intercept}^2) / \text{slope}$	$1/q_t$ vs. $1/t$	Type(II) $1/q_t = (1/k_{2p} q_e^2) + (1/t) + (1/q_e)$		
$q_e = \text{intercept}, k_{2p} = -1/(\text{slope} \times \text{intercept})$	q_t vs. q_t/t	Type(III) $q_t = q_e - (1/k_{2p} q_e) q_t/t$		
$q_e = -\text{intercept} / \text{slope}, k_{2p} = (\text{slope}^2) / \text{intercept}$	q_t/t vs. q_t	Type(IV) $q_t/t = k_{2p} q_e^2 - k_{2p} q_e q_t$		
$k_p = \text{slope}$	q_t vs. $t^{0.5}$	$q_t = k_p t^{0.5}$	$q_t = k_p t^{0.5}$	Intraparticle diffusion

الرموز
 $1/n = \text{ml } g^{-1} = K_f$ ثابت فراندلج
 $q_m = \mu g \text{ } g^{-1}$ ثابت لانجوماير
 السعة الامتزازية
 $k = \mu g \text{ } g^{-1}$ ثابت تمكن
 $K_T = \text{ml } \mu g^{-1} \text{ } \text{min}^{-1}$ ثابت النموذج الحركي
 fractional power
 $t = \text{min}^{-1}$ الزمن
 fractional power v = ثابت النموذج الحركي
 $K_0 = \mu g \text{ } g^{-1} \text{ } \text{min}^{-1}$ zero order ثابت النموذج الحركي
 $K_{1p} = \text{min}^{-1}$ pseudo-first order ثابت النموذج الحركي
 $K_{2p} = g \text{ } \mu g^{-1} \text{ } \text{min}^{-1}$ pseudo-second order ثابت النموذج الحركي
 $\alpha = \mu g \text{ } g^{-1} \text{ } \text{min}^{-1}$ Elovich ثابت النموذج الحركي
 $K_p = g \text{ } \mu g^{-1} \text{ } \text{min}^{-0.5}$ intraparticle diffusion ثابت النموذج الحركي
 $\beta = g \text{ } \mu g^{-1}$ Elovich ثابت النموذج الحركي

جدول (3) صيغ المعادلات الحركية الخطية

المفردات (الثوابت)	تقاطعات	الصيغ الخطية	المعادلات	النماذج الحركية
$\beta = \text{slope}, \alpha = (\text{slope})^{-1}$	q_t vs. $\ln t$	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	$q_t = \beta \ln(\alpha\beta t)$	Elovich
$k = \exp(\text{intercept}), v = \text{slope}$	$\ln q_t$ vs. $\ln t$	$\ln q_t = \ln k + v \ln t$	$q_t = k t^v$	Fractional power
$q_e = \text{intercept}, k_0 = -(\text{slope})$	q_t vs. t	$q_t = q_e - k_0 t$	$q_t = q_e - k_0 t$	Zero order

النتائج والمناقشة

تقنية FTIR

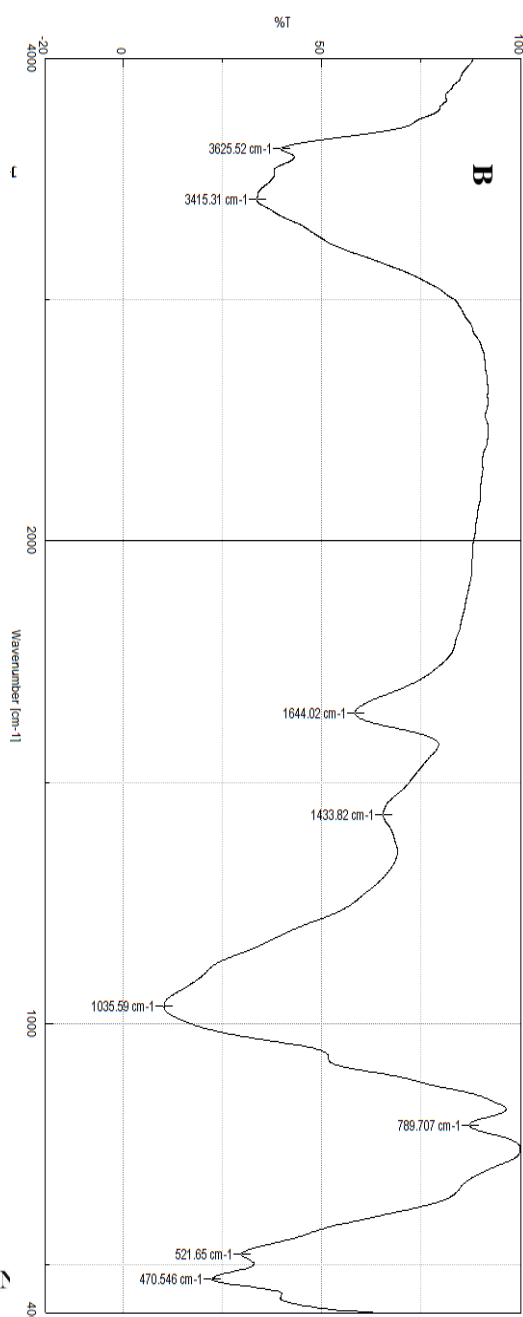
العنصر في المحلول حيث عند التراكيز المنخفضة من الأيون فان النسبة بين الأيون الذائب ومادة الامتزاز منخفضة ولكن عند ارتفاع التركيز فان المواقع الجاهزة للامتصاص تصبح اقل اذ يحصل تشبع في السعة الامتصاصية لمادة الامتزاز (Kushwaha et al, 2009). بينما تستمر الزيادة في نسبة الإزالة عند معدن الطين المحلي اذ يمكن ان يدل ذلك على ان زيادة التركيز لعنصر النيكل قد ولد قوة لدى المحلول الاصلي (Bulk solution) للضغط على سطح المعدن وبالتالي زيادة في انتشار ونفوذ الأيونات الى داخل مسامات مادة الامتزاز في حين لم تحصل مثل هذه الحالة لدى المعدنين الأوليين بسبب ان كمية الامتزاز كانت عالية باضطراد مع التركيز ولم يكن هناك تكديس للأيونات الذائبة في المحلول. اختلفت المعادن المدروسة في تأثرها بدرجة الحرارة اذ يلاحظ ان معدن الكاؤولينايت والى حد ما الطين المحلي قد انخفضت النسبة المئوية لإزالة النيكل مع ارتفاع درجة الحرارة، بينما ازدادت هذه النسبة مع زيادة درجة الحرارة في معدن البنتونايت وفيها وصلت نسبة الإزالة في هذا المعدن الى ما يقارب 100% عند التركيز $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ في درجة حرارة 40°C . اتخذت المعادن المدروسة الترتيب التالي في الفة (affinity) امتزاز ايون النيكل: البنتونايت < الكاؤولينايت < الطين المحلي، اذ يمتلك البنتونايت شحنات سالبة فائضه كبيره بين الطبقات وعلى الحواف بسبب احتوائه على اكثر من 90% من معدن المونتوريلونايت الذي يتميز بسيادة الاحلال المتماثل isomorphous substitution في صفيحتي التتراهايدرا والاوكتاهيدرا، بينما تكون هذه الظاهرة محدودة جدا في معدن الكاؤولينايت الذي بدوره يمتلك نسبه مئويه عالية من المسام (جدول 1) ولهذا يمكن القول ان حيز الكاؤولينايت لأيونات النيكل يكون من النوع الفيزيائي بعكس حالة معدن البنتونايت الذي يمكن ان يظم خليط من الامتزاز الفيزيائي والكيميائي. اما الطين المحلي فهو يحتوي على خليط من معادن الطين 1:1 (الكاؤولينايت) ومعادن الطين 2:1 (المونتوريلونايت) و المونتوريلونايت - كلورايت المسطحة (Startification) (ياسين, 2010) وذات سعة تبادليه لا تتجاوز $20 \text{ Cmol}_+ \text{ Kg}^{-1}$. من الجدير بالذكر ان الطين المحلي يتميز بكفاءة جيدة في نسبة ازالة ايونات النيكل وتقنية المحلول عند التراكيز العالية من هذا الايون

تفيد تقنية FTIR في تشخيص المجاميع الفعالة التي من المحتمل تواجدتها على اسطح مواد الامتزاز من خلال تحديد التردد (الذبذبة) Vibration لهذه المجاميع اذ يدل ظهور الحزم (bands), 3625, 3627, 3697 cm^{-1} التي تمثل مدى تردد الأصرة O-H لمجاميع السيلانول (Si-OH) Silanol وكذلك مدى التردد للأصرة H-OH لجزيئات الماء الممتازة على سطح السيليكا (Sari, 2002, Dixon, 2007). اما طيف الحزم $1433, 1634, 1644, 1649 \text{ cm}^{-1}$ يعكس التواء binding وتشوهات اصرة H-OH لجزيئات الماء الممتازة بين الطبقات (Larbi, et al. 2015). يمثل التردد 294 cm^{-1} الأصرة C-O والتردد 1103 cm^{-1} الأصرة Si-O-Si، في حين تكون الأصرة عند التردد $1018, 1026, 1035 \text{ cm}^{-1}$ هي Si-O (Madejova, 2003) وتشير 916 cm^{-1} الى الأصرة Al-OH، ايضا تظهر الحزمة 789 cm^{-1} تحسب لتعدد المجموع OH (Oikonomopoulos, et al, 2016) بينما تمثل الترددات $521, 523, 554, 760, 761 \text{ cm}^{-1}$ مجموعة Si-O-Al (الالمنيوم المرتبط في الاوكتاهيدرا) (oikonomopoulos, 2016, Holtzer, 2011, Madejova, 2003). وتظهر الحزمة 692 cm^{-1} مجموعة Mg/Al-OH، اما $466, 470 \text{ cm}^{-1}$ فتظهر انحراف التردد للأصرة Si-O-Si.

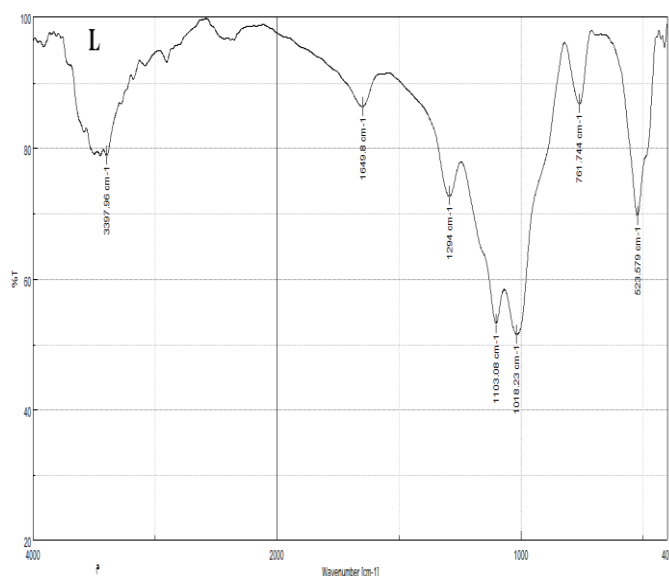
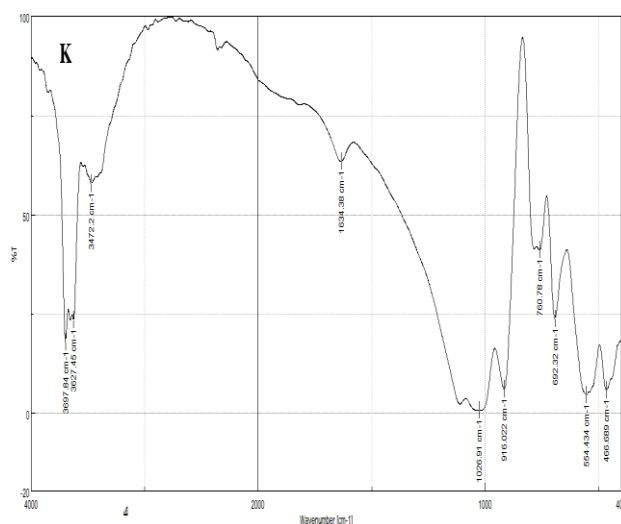
النسبة المئوية للمزلة من النيكل اشارت النتائج الى زيادة الكمية الممتازة من ايون النيكل مع زيادة كمية (dose) المعدن المستخدم (g) (نسبة وزن المعدن الى حجم المحلول، من 2 g L^{-1} الى 8 g L^{-1}) والتي انعكس على النسبة المئوية للمزلة من ايون النيكل (جدول 4) لجميع المعادن المدروسة. ويعزى هذا الى زيادة في جاهزية مواقع الامتزاز مما يستوعب كمية اكبر من الايونات المحجوزة. ويلاحظ ايضا انخفاض في النسبة المئوية للمزلة مع زيادة تركيز العنصر المضاف عند معدني الكاؤولينايت والبنتونايت. اذ تعتمد عملية الامتزاز بصورة كبيرة على تركيز

شكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدن الكاؤولينايت (K) والبتونايت (B) والطين المحلي (L). جدول (4) النسبة المئوية للكمية المزالة من عنصر النيكل باختلاف درجات الحرارة

نوع المعدن	تركيز النيكل	عند درجة حرارة 20 C°	عند درجة حرارة 40 C°
	ل	وزن المعدن (g) (Dose)	وزن المعدن (g) (Dose)



(60 $\mu\text{g ml}^{-1}$) اذ اقترب من النسبة المئوية للإزالة لمعدن الكاؤولينايت وكذلك بعض الشيء من معدن البتونايت وخاصة عند درجة حرارة 20C°. ايضا يلاحظ من النتائج (جدول 4) ان الزيادة في النسبة المئوية للإزالة عند التراكيز العالية من النيكل 40 $\mu\text{g Ni ml}^{-1}$ مع زيادة مستوى المعدن المضاف لم تكن عالية وهذا ربما يعود الى ان الامتزاز لأيون النيكل في هذه الحالة قد حصل بمرحلتين (مرحلة سريعة التكوين طبقة واحدة على مواقع الامتزاز تتبعها مرحلة بطيئة قريبة من تكوين حالة الاستقرار Plateau (Dash et al. 2009).



هامشي (Negligible) بين الجزيئات الممتزّه ومواقع الامتزاز (El Nemr, 2009; Khambhaty, et al. 2009) بينما افترض تمكن ان: (i) حرارة الامتزاز لجميع الجزيئات في الطبقة تنخفض خطياً مع التغطية (تغطية الجزيئات لمواقع الامتزاز) بسبب تفاعلات مادة الامتزاز - المادة الممتزّه - adsorbent (adsorbate)، (ii) يتميز الامتزاز بتوزيع منتظم لطاقت الامتزاز وصولاً لأقصى طاقة ربط (Hameed and Rahman, 2008).

اعتمد التحليل (Least squares) في الطريقة الخطية لرسم اتجاه الخطوط الممثلة للمعادلات وحساب الثوابت لهذه المعادلات. حسب معامل التحديد (R^2) للتعرف على افضل المعادلات في تمثيل القيم التجريبية من خلال تحقيق اقصى قيمه لمعامل التحديد. اما المعادلات غير الخطية فقد حسبت مفردات الثوابت عن طريق استخدام طريقة التكرار والخطأ (Trail and error) اذ تم تطبيقه في عمل نظام الحاسوب والذي طور لتقدير ثوابت التماثل الحراري باستخدام التكرار الامثل للحصول على اقصى معامل للتقدير بين القيم التجريبية والنظرية في اداة Solver المضافة الى صفحة المايكروسوفت في نظام مايكروسوفت - اكسل Microsoft - Excel للحصول على افضل تطابق بين القيم التجريبية والقيم المتنبأ بها من معادلات اتزان التماثل الحراري، اخضعت النتائج لنموذج احصائي يمثل مقياس لحساب النسبة المئوية للانحراف القياسي Marquardt's percent standard (MPSD) deviation والذي يحسب

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{ei}^{exp} - q_{ei}^{cal}}{q_{ei}^{exp}} \right)^2}$$

حيث: q_{ei}^{exp} = القيم المحسوبة تجريبياً من تفاعلات الامتزاز ، q_{ei}^{cal} = القيم المتنبأ بها من معادلات التماثل الحراري
 N = عدد المشاهدات في تجربة الامتزاز ،
 P = عدد الثوابت في الصيغة المستخدمة للتماثل الحراري
وتشير القيمة الاصغر لمPSD الى الدقة الاكبر للمعادلة في تقدير قيمة q_e التي تمثل الكمية الممتزّه .

الم ضا ف $\mu\text{g ml}^{-1}$	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2	الم ضا ف $\mu\text{g ml}^{-1}$	
10	89	80	77	90	88	86	10	الكاؤو لينايت
20	64	64	58	75	70	67	20	
40	53	61	75	18	85	57	40	
60	70	69	68	75	73	72	60	
80	44	70	98	59	27	57	80	
100	78	77	77	80	80	79	100	البنطونا يت
20	99	99	98	98	90	84	20	
40	99	99	11	66	99	72	40	
60	97	91	75	80	76	70	60	
80	76	0.4	29	61	52	50	80	
100	81	81	76	78	76	74	100	الطين المحلي
20	88	00	71	10	16	79	20	
40	86	83	76	82	81	80	40	
60	25	66	65	56	22	79	60	
80	30	23	20	31	25	22	80	
100	84	87	23	73	35	97	100	
20	50	48	44	51	51	49	20	
40	03	32	76	92	67	93	40	
60	71	69	68	71	71	70	60	
80	27	18	78	95	17	93	80	
100	79	76	76	79	79	79	100	
	69	96	65	91	56	29		

اتزان التماثل الحراري Isotherm equilibrium لفهم عملية الامتزاز بصورة افضل فان التحليل يتطلب دراسة الاتزان وتطبيق معادلات اتزان التماثل الحراري ولهذا اختيرت عدد من المعادلات لوصف عملية امتزاز النيكل على معادن الطين المستخدمة ، نموذج فراندلج والذي يفترض ان الامتزاز على شكل عدد من الطبقات على مواقع الامتزاز وان سطح الامتزاز يتصف بتوزيع متغاير (heterogeneous) للطاقة على المواقع النشطة مع وجود تداخل بين الجزيئات الممتزّه، في حين يفترض نموذج لانجوميير ان الامتزاز يكون على شكل طبقه واحده من المادة الممتزّه (Adsorbate) على مواقع محدد من سطح الامتزاز المتجانسة (Homogeneous) في الطاقة وهناك تفاعل

ان حالة $n < 1$ هي الاكثر شيوعا والتي ربما بسبب توزيع المواقع السطحية او اي عامل اخر يسبب انخفاض في تفاعل مادة الامتزاز - المادة الممتازة مع زيادة كثافة السطح، وتمثل قيم n عند مدى (1-10) على انه امتزاز جيد (Selimi, et al. 2015).

اشارت النتائج في جدول 7 الى معادلات التماثل الحراري الخطية التي تصف تفاعلات امتزاز النيكل على اسطح معدن الطين المحلي حيث اعطت معادلة لانجوميير بنموذجها الثالث (III) افضل وصف لطبيعة الامتزاز، اذ سجلت اعلى قيم لمعامل التحديد (R^2) 0.9988، 0.9976، 0.9983، لمستويات الإضافة من المعدن 0.05, 0.1, 0.2g على التوالي واقل قيم (MPSD) 14.636, 13.166, 8.080 قياسيا بالمعادلات الاخرى. كذلك يتضح ان معادلة فراندلج قد أعطت وصفا جيدا ايضا من خلال قيم R^2 و MPSD اذ يتبين ان امتزاز النيكل على معدن الطين المحلي قد يظم طبقه واحده من الامتزاز في بعض المواقع وحسب وصف لانجوميير وكذلك يظم مواقع نشطه يمكن ان تمتز لأكثر من طبقة ومواقع وطاقت متغايرة حسب وصف فراندلج ولكن هذا الجزء يكون اقل نسبيًا من الميكانيكية الاولى (وصف لانجوميير) حيث انخفاض التقصيل لامتزاز النيكل بطريقة الطبقات المتعددة (وصف فراندلج) اذ أن قيم n تميل الى ان تكون اقل من 1 (جدول 7). ان ثوابت معادلة لانجوميير q_m تشير الى اقصى امتزاز على السطح و K_L تظهر طاقة الامتزاز التي تزداد مع انخفاض اقصى كمية ممتازة.

المعادلات اللاخطية Non-linear regression يظهر من نتائج الجدول 8 ان استخدام الطريقة اللاخطية لمعادلات التماثل الحراري المطبقة في هذه الدراسة للحصول على ثوابت هذه المعادلات بأنها اعطت وصفا اكثر دقه في بيانات امتزاز النيكل على معادن الطين المستخدمة في هذه الدراسة مقارنة بالطريقة الخطية ما عدا معادلة لانجوميير بالصيغ الخطية الثالثة والرابعة (III, IV) فقط الخاصة بوصف الامتزاز على معدن الطين المحلي من خلال المقارنة في ارتفاع قيم R^2 وانخفاض النسبة المئوية للانحراف القياسي (MPSD) كذلك اظهر نموذج معادلة فراندلج اللاخطي تفوقا معنويا في وصف تفاعل امتزاز النيكل على سطح معدني الكاؤولينايت والبنتوناييت قياسيا بالمعادلات الاخرى. كذلك يمكن الاشارة الى ان قيم ثوابت معادلة

المعادلات الخطية Linear regression اشارت النتائج في جدول 5 الى تفوق معادلة فراندلج في وصف بيانات امتزاز النيكل على مواقع معدن الكاؤولينايت من خلال قيم معامل التحديد (R^2) حيث سجلت اعلى القيم قياسيا بالصيغ الاربعه لمعادلة لانجوميير وكذلك نموذج معادلة تمكّن. وعلى الرغم من ارتفاع قيمة R^2 (0.8031) في معادلة لانجوميير عند معاملة وزن المعدن (0.05g) قياسيا بنفس المعاملة عند معادلة فراندلج ($R^2=0.7824$) الا ان مقدار النسبة المئوية للانحراف (MPSD) في معادلة فراندلج كانت اقل (39.985) والتي تشير الى انخفاض الانحراف بين قيم الكمية الممتازة التجريبية عن قيم الكمية الممتازة المتنبأ بها اي بمعنى ان نموذج فراندلج ذات الـ (MPSD) المنخفضة تعطي افضل وصف للكمية الممتازة من النيكل على سطح معدن الكاؤولينايت عند استخدامها للنتبأ بكمية النيكل الممتازة.

كذلك اظهرت النتائج جدول 6 ان سلوك معدن البنتونايت مشابه لسلوك معدن الكاؤولينايت، اذ تمكنت معادلة فراندلج ايضا من اعطاء احسن وصف لعملية امتزاز النيكل على معدن البنتونايت من خلال تحقيق اعلى قيم (R^2) واقل قيم للانحراف (MPSD). يعطي نموذج فراندلج للتماثل الحراري تعبير يشمل التغيرات للسطح وان توزيع المواقع النشطة وطاقتها يكون اسيا (Erdem, et al. 2005) وان هذه المعادلة لاتنتبأ بتشبع اسطح الامتزاز بمادة الامتزاز وهكذا فان تغطية السطح اللامحدودة ينتبأ بها رياضيا مشيرة الى الامتصاص السطحي يكون بعدة طبقات. تدل قيم ثابت فراندلج (K_F) الى السعة الامتزازيه النسبية وان زيادتها تعني زيادة السعة الامتزازيه، ومن هذا يتضح ان السعة الامتزازيه لمعدن البنتونايت اكبر في معظمها من السعة الامتزازيه لمعدن الكاؤولينايت والتي ربما ترجع الى الخصائص العامة التي يمتلكها معدن البنتونايت وهذا يدعم النتائج السابقة. تشير قيم $n < 1$ في نموذج فراندلج الى حالة تقصيل مواقع الامتزاز الى الارتباط بالأيون (Kadirvelu and amasivayam, 2000) وتدل على ان الامتزاز هو عمليه فيزيائية ولكن يمكن القول من النتائج السابقة ان معدن البنتونايت يضم ايضا امتزاز كيميائي. تراوحت قيم n في الدراسة الحالية بين (1.565-1.895) في معدن الكاؤولينايت (جدول 5) وبين (1.298-4.444) في معدن البنتونايت (جدول 6).

$K_L = 0.029$ $ml \mu g^{-1}$				
$q_m=50000.0$ $0 \mu g g^{-1}$, $K_L = 0.04$ $ml \mu g^{-1}$	٤٢.٩٠٠	١٢٣٥	٠.٠٥	لانجومير II
$q_m=1250.00$ $\mu g g^{-1}$, $K_L =$ $0.0625 ml$ μg^{-1}	٤٥.٦٦٠	١٩٩٨	٠.١٠	
$q_m=666.667$ $\mu g g^{-1}$, K_L $= 0.06 ml$ μg^{-1}	٣٧.٤٤١	٢٢٧٦	٠.٢٠	
$q_m=87670.6$ $83 \mu g g^{-1}$, $K_L = 0.0249$ $ml \mu g^{-1}$	٦٣.٤٥٣	٠٥٤١	٠.٠٥	لانجومير III
$q_m=18433.6$ $88 \mu g g^{-1}$, $K_L =$ $0.1033 ml$ μg^{-1}	١٠٥.٠٧٩	١١٥٢	٠.١٠	
$q_m=11537.4$ $10 \mu g g^{-1}$, $K_L = 0.0695$ $ml \mu g^{-1}$	٥٧.١٠٥	١٨٩١	٠.٢٠	
$q_m=16455.0$ $\mu g g^{-1}$, K_L $= 0.4598 ml$ μg^{-1}	٩٩.٣٤٧	٠٥٤١	٠.٠٥	لانجومير IV
$q_m=767.25 \mu$ $g g^{-1}$, $K_L =$ $0.8972 ml$ μg^{-1}	١٥٧.٣٨٩	١١٥٢	٠.١٠	
$q_m=4774.9$ $\mu g g^{-1}$, K_L $= 0.3675 ml$ μg^{-1}	٦٦.٢٢٠	١٨٩١	٠.٢٠	
$q_m=6840.7$ $\mu g g^{-1}$, K_T $= 1.0419 ml$ μg^{-1}	٦٢.٧٥٠	٦١١٢	٠.٠٥	تمكن Temkin
$q_m=2745.8 \mu$ $g g^{-1}$, $K_T =$ $1.8865 ml$	٧٠.٦٧٦	٥٦٢٣	٠.١٠	

فراندلج (n, k_f) اظهرت تقاربا واضحا بين الصيغة الخطية واللاخطية للمعدنين الكاؤولينايت والبنتونايت ، وتأتي هذه النتائج متقاربه الى حد ما في تفوق الصيغة اللاخطية على الصيغة الخطية في وصف الامتزاز مع (Ho, 2006, Kumar, 2007, Chen, 2015).

ان المشكلة الرئيسية في تحويل النموذج الى الصورة الخطية هي في تعديل المعادلة الاصلية اذ من الممكن ان يحدث انتهاك للنظريات التي استند عليها النموذج لذلك فان الحقيقة في تقدير المفردة (Parameter) هو للحصول على مفردات مطابقة للصيغة الخطية للنموذج وليس بالضرورة ان تكون مطابقة للصيغة الاصلية اللاخطية والسبب الرياضي من وراء ذلك ان المعادلة الخطية تراعي الانحرافات القياسية (الفروقات بين القيم المحسوبة والمقاسة) ان تكون متساويه في كل نقطة . ولكن الانحراف القياسي في

جدول (٥) مفردات نماذج التماثل الحراري الخطية لامتزاز النيكل على معدن الكاؤولينايت عند درجة حرارة $20^\circ C$

نماذج التماثل الحراري	وزن المعدن (g)	معامل التحديد (R^2)	% للانحدار (الثابت)	المفردات
فراندلج Freundlich	٠.٠٥	٧٨٢٤	٣٩.٩٨٥	$K_f=3063.76$ $6 ml g^{-1}$, $n=1.491$
	٠.١٠	٧٠٦٢	٤٢.٩٥٠	$K_f=2143.51$ $0 ml g^{-1}$, $n=1.895$
	٠.٢٠	٨٦٠٢	٢٩.٤٥٠	$K_f=937.203$ $ml g^{-1}$, $n=1.565$
لانجومير Langmuir I	٠.٠٥	٨٠٣١	٤٦.١٥٠	$q_m=16666.6$ $67 \mu g g^{-1}$, $K_L = 0.3 ml$ μg^{-1}
	٠.١٠	٤٦٣٤	٤٩.٩٢٥	$q_m=5000.00$ $0 \mu g g^{-1}$, K_L $= 1.0 ml \mu g^{-1}$
	٠.٢٠	٧٧٤٤	٨٨.٧٤٥	$q_m=5000.00$ $0 \mu g g^{-1}$

$\mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 0.033 ml μg^{-1}				
$q_m=208546.39 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_L = 0.0097$ ml μg^{-1}	٤٢.٣٩٢	٠.١٤٨	٠.٠٥	لانجومير III
$q_m=19403.902 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.1025 ml μg^{-1}	٦٨.٢٩٧	٢٥.٠١	٠.١٠	
$q_m=5170.944 \mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 6.6162 ml μg^{-1}	٢٦.٥٣٣	١٨٨٧	٠.٢٠	
$q_m=15525.0 \mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 0.6566 ml μg^{-1}	١١٣.٩٠٩	٠.١٤٨	٠.٠٥	لانجومير IV
$q_m=9707.9 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.4098 ml μg^{-1}	٧٥.٩٣١	٢٥.٠١	٠.١٠	
$q_m=3682.7 \mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 35.0878 ml μg^{-1}	٩٤.٣٦٩	١٨٨٧	٠.٢٠	
$q_m=7965.0 \mu\text{g g}^{-1}$, K_T = 0.86229 ml μg^{-1}	٥٧.٦٧٦	٦٧٥٩	٠.٠٥	تمكن Temkin
$q_m=3144.1 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 1.704468 ml μg^{-1}	٤٤.٨٨	٦٨٧١	٠.١٠	
$q_m=609.92 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 111.33125 ml μg^{-1}	٦٦.٥٦٦	٥.٠١٥	٠.٢٠	

μg^{-1}			
$q_m=1692.5 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 1.3206 ml μg^{-1}	٥٨.٧٨٨	٧.٠٢١	٠.٢٠

جدول (٦) مفردات نماذج التماثل الحراري الخطية لامتزاز النيكل على معدن البنتونايت عند درجة حرارة 20 C°

نماذج التماثل الحراري	وزن المعدن (g)	معامل التحديد (R^2)	% للاندفاع القياسي MPSD	المفردات (الثوابت)
فراندلج Freundlich	٠.٠٥	٨٤٧٤	٣٢.٤٨٤	$K_f=2686.24$ 6 ml g^{-1} , n=1.298
	٠.١٠	٨٥٤١	٢٩.٦٤٠	$K_f=2173.73$ 0 ml g^{-1} , n=1.701
	٠.٢٠	٦٥٨٢	٤٤.٣٦٨	$K_f=2345.37$ 4 ml g^{-1} , n=4.444
لانجومير Langmuir I	٠.٠٥	٨٥٦٠	٣٦.١٥٥	$q_m=20000.0$ $\mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 0.1666 ml μg^{-1}
	٠.١٠	٨٠٩٦	٤٠.٨٢٧	$q_m=10000.0$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.3333 ml μg^{-1}
	٠.٢٠	٣٥١٩	٥٧.٢١٠	$q_m=2500.0$ $\mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 66.667 ml μg^{-1}
لانجومير II	٠.٠٥	٠.٦٩٨	٣٥.٥٣١	$q_m=166666.6$ 6 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L = 0.02$ ml μg^{-1}
	٠.١٠	٣٦٢٣	٣٨.٧٩٠	$q_m=20000.0$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.083 ml μg^{-1}
	٠.٢٠	٥٧٣٢	٩٣.٢٤٢	$q_m=5000.0$

$q_m=333.33$ $3 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.081301 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	٢٠٣.٣٦٥	.٩٠٣	٠.٢٠	
$q_m=-$ 1168.080 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ -0.0776 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	١٤.٦٣٦	٩٩٨٣	٠.٠٥	لانجومير III
$q_m=-$ $683.721 \mu\text{g}$ g^{-1} , $K_L = -$ 0.0782 ml μg^{-1}	١٣.١٦٦	٩٩٧٦	٠.١٠	
$q_m=-$ $403.737 \mu\text{g}$ g^{-1} , $K_L =$ -0.0784 ml μg^{-1}	٨.٠٨٠	٩٩٨٨	٠.٢٠	
$q_m=-$ $1147.9 \mu\text{g}$ g^{-1} , $K_L = -$ 0.07768 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	٢٢.٧١٣	٩٩٨٣	٠.٠٥	لانجومير IV
$q_m=-$ $669.07 \mu\text{g}$ g^{-1} , $K_L = -$ 0.078364 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	٢١.٠١٠	٩٩٧٦	٠.١٠	
$q_m=-399.8$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ $-$ 0.078481 ml μg^{-1}	١٣.٩٩٥	٩٩٨٨	٠.٢٠	
$q_m=42422$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 0.126256 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	١٤٣.٨٠٤	٨٠٣٩	٠.٠٥	تمكن Temkin
$q_m=21100$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 0.130238 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	١٢٦.٠٠٠	٨٤٠٨	٠.١٠	
$q_m=8543.9$	١١٨.١٩٧	٧٥٥٤	٠.٢٠	

جدول (7) مفردات نماذج التماثل الحراري الخطية لامتزاز النيكل على معدن الطين المحلي عند درجة حرارة 20 C°

المفردات (الثوابت)	% للانحراف القياسي MPSD	معامل التحديد (R ²)	وزن المعدن (g)	نماذج التماثل الحراري
$K_f=0.0036$ 75 ml g^{-1} , $n=0.16172$	٣٣.٧٧٧	٩٦٩٦	٠.٠٥	فراندلج Freundlich
$K_f=0.0044$ 28 ml g^{-1} , $n=0.16983$	١١.٠٢٤	٩٩٢٧	٠.١٠	
$K_f=0.0540$ 5 ml g^{-1} , $n=0.2199$	٢٨.٢٨٤	٩٤٥٥	٠.٢٠	
$q_m=-$ 714.2857 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ -0.08284 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	٢٩.٢٧١٨	.٨٨٤	٠.٠٥	لانجومير Langmuir I
$q_m=-$ 416.6670 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ $-$ 0.082192 ml μg^{-1}	٣٤٢.٢٥٥	٩٣٩٧	٠.١٠	
$q_m=-$ 344.8276 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ -0.07880 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	٩٨.٤٥٠	٩٢٢٩	٠.٢٠	
$q_m=769.23$ $1 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.007975 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	١١٣.٥٤٧	٨٤٢٦	٠.٠٥	لانجومير II
$q_m=454.54$ $5 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.0080292 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	١٧٨.٨٨٦	.٨٩٥	٠.١٠	

يحدث بصورة غير تلقائية اي بمعنى انها اصعب قياسا بالمعدنين الاخرين و ان هناك زيادة في تلقائية التفاعل مع زيادة وزن المعدن المستخدم (جدول ٩).

كانت قيم التغير في الانثاليبي (ΔH°) لهذه الدراسة لجميع المعادن قيم موجبة مما يشير الى ان تفاعل الامتصاص هو تفاعل ماص للحرارة (Endothermic) وان معدن البنتونايت هو اكثر المعادن المدروسة استجابة لهذه الحالة. قيم ΔH° (8.4-12.6) KJ mol⁻¹ للعناصر الثقيلة التي تقع ضمن تغير الانثاليبي للامتزاز للتبادل الايوني ، اي ان عملية الامتزاز هي تبادل ايوني في الطبيعة

جدول (٨) مفردات نماذج التماثل الحراري اللاخطية لامتزاز النيكل على معادن الكاؤولينايت والبنتونايت والطين المحلي تحت درجة حرارة 20 C°

المعدن	نماذج التماثل الحراري	وزن المعدن	معامل التحديد (R ²)	% لا نحراف القياس (MP SD)	المفردات (الثوابت)
الكاؤولينايت	فرانديج	٠.٥	٠.٨٥٣٢	35.4	K _f =300 9.93 ml g ⁻¹ , n=1.67 67
	Freundlich	١.٠	٠.٨٥٦٤	37.4	K _f =163 7.101 ml g ⁻¹ , n=1.70 64
	لانجومير	٠.٥	٠.٩٠٨٠	27.9	K _f =989.677 ml g ⁻¹ , n=1.76 4
لانجومير	Langumir	٠.٥	٠.٧٩١٣٦	40.4	q _m =179 05.84 μg g ⁻¹ , K _L = 0.1729 ml μg ⁻¹

μg g ⁻¹ , K _T				
=				
6.781902				
ml μg ⁻¹				

النقاط للصيغة الخطية ليست متوافقة مع الصيغة اللاخطية ، لذلك عند المقارنة بين الطريقتين فان المعادلة اللاخطية تكون اكثر طريقة عملية وملائمة للاستخدام في تقدير مفردات نماذج التماثل الحراري .تتبع طريقة الاسلوب الخطي التي تقرب من تبعثر النقاط حول الخط توزيع Gaussian والانحراف القياسي عند كل قيمة من c_e (تركيز العنصر في محلول الامتزاز). ان هذا السلوك في الحقيقة هو غير ممكن من نماذج التماثل الحراري للامتزاز ، اذ ان طريقة النموذج غير الخطي يتجنب هذه الانواع من الاخطاء جاعلا هذه التقنية اكثر ملائمة لتقدير مفردات نموذج التماثل الحراري (Tvrđik,etal. 2007)

المفردات الترموديناميكية Thermodynamic parameters

اشارت نتائج التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) الى حصول معدني الكاؤولينايت والبنتونايت على قيم سالبة (جدول ٩) مما يعزز ملائمة العملية والطبيعة التلقائية للامتصاص مع تفضيل عالي لامتصاص النيكل على كلا المعدنين . كذلك يتضح ان هناك انخفاض في قيم (ΔG°) للمعدنين مع زيادة وزن المعدن المستخدم مما يظهر ان الطبيعة التلقائية لامتصاص النيكل تتناسب مع وزن المعدن وان زيادة الوزن يزيد في تفضيل امتزاز. وهذه النتائج متقاربه مما حصل عليه (Han,etal., 2009) ان قيم (ΔG°) اقل من -20KJ mol⁻¹ تتناسب مع التفاعل الالكتروستاتيكي بين مواقع الامتزاز وايون العنصر (امتصاص فيزيائي)، في حين ان قيم (ΔG°) اكبر من -40KJ mol⁻¹ تتضمن اشتراك الشحنة وانتقال من سطح مادة الامتزاز (absorbant) الى ايونات العنصر لتكوين اصهره مشتركه (chemisorption) (Okoue and Obi, 2012) . دلت نتائج الدراسة الحالية على ان قيم (ΔG°) لمعدني الكاؤولينايت والبنتونايت هي اقل من -20KJ mol⁻¹ ومما يعني ان الامتصاص الفيزيائي قياسا بالامتصاص الكيميائي هو الشائع في ميكانيكية عملية الامتزاز في حين اظهرت قيم (ΔG°) لمعدن الطين المحلي انها قيم موجبه اي ان امتصاص النيكل في حالة هذا المعدن

4.517																					
$q_m=818$ 80.92 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.02235 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	33.4 3	٠.٩ ٠.٥٧	٠. ٠.٥	لانجوم ير Lang umir																	
$q_m=103$ 00.349 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.2184 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	35.5 2	٠.٨ ٤٣٣	٠. ١٠																		
$q_m=206$ 1.566 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 84.237 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	53.6 9	٠.٤ ٥٩٣	٠. ٢٠																		
$q_m=417$ 4.204 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 1.6958 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	37.1 2	٠.٨ ٢٢٠	٠. ٠.٥	تمكن Tem kin																	
$q_m=174$ 5.594 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 3.846 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	35.0 7	٠.٨ ٢٨٩	٠. ١٠																		
$q_m=276$.365 $\mu\text{g g}^{-1}$, K_T = 1935 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	43.8 36	٠.٧ ٠.٨٠	٠. ٢٠																		
$K_f=0.00$ 1409 ml g^{-1} , $n=0.15$ 22	21.5 6	٠.٩ ٩٣٦	٠. ٠.٥	فراندل ج Freu ndlic h	الطين المحلي																
$K_f=0.00$ 3638 ml g^{-1} , $n=$	10.8 5	٠.٩ ٩٦٧	٠. ١٠																		
$q_m=514$ 16.848 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_L =$ 0.0163 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	42.6 8	٠.٨ ٨٩٠	٠. ١٠																		
$q_m=479$ 3.33 $\mu\text{g g}^{-1}$, K_L = 0.2367 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	35.7 8	٠.٨ ٣٥٧	٠. ٢٠																		
$q_m=329$ 3.274 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 2.5 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	40.0 4	٠.٧ ٨١٧	٠. ٠.٥	تمكن Tem kin																	
$q_m=119$ 6.983 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 6.438 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	45.5 1	٠.٧ ٤٩٨	٠. ١٠																		
$q_m=870$.2368 $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_T =$ 3.62 $\text{ml } \mu\text{g}^{-1}$	34.7 8	٠.٨ ٣١٠	٠. ٢٠																		
$K_f=256$ 8.586 ml g^{-1} , $n=1.35$ 9	29.9 6	٠.٩ ٠.٢٠	٠. ٠.٥	فراندل ج Freu ndlic h	البنونابث																
$K_f=204$ 3.932 ml g^{-1} , $n=1.75$ 58	27.6 7	٠.٩ ٠.٥٠	٠. ١٠																		
$K_f=195$ 8.533 ml g^{-1} , $n =$	5.88	٠.٧ ٩٢٣	٠. ٢٠																		

جدول (9) المفردات الترموديناميكية لامتزاز النيكل على معادن الكاؤولينايت والبنتونايت والطين المحلي تحت درجات حرارة مختلفة

H° KJ mol ⁻¹ Δ ¹	S° J mol ⁻¹ Δk ⁻¹		G° KJ Δmol ⁻¹		وزن ن الم عد ن ن (g)	المعدن
	313 K	293 K	313 K	29 3 K		
5.32 1	20.6 37	22.0 45	- 0.1 70	- 1.1 38	0.0 5	الكاؤولينايت
19.6 36	65.4 57	72.3 07	- 0.8 52	- 1.5 50	0.1 0	
25.2 40	85.7 51	93.8 70	- 1.6 00	- 2.2 64	0.2 0	
52.6 48	173. 240	185. 065	- 2.3 24	- 1.5 76	0.0 5	البنتونايت
95.0 17	324. 157	332. 553	- 6.4 44	- 2.4 21	0.1 0	
127. 608	443. 246	446. 150	- 11. 128	- 3.1 14	0.2 0	
61.4 57	194. 179	207. 433	1.1 69	0.6 79	0.0 5	الطين المحلي
57.7 94	181. 981	195. 491	0.8 34	0.5 15	0.1 0	
51.7 70	163. 089	174. 986	0.7 23	0.4 99	0.2 0	

(Helfferich , 1962) وكانت القيم الحالية لـ(ΔH°) أكثر من 12.6 KJ mol⁻¹ (جدول 9) وبالتالي فإن من المحتمل ان هناك ميكانيكية اخرى لامتزاز النيكل بالإضافة الى التبادل الايوني وكما اشرنا اليها سابقا (الحجز الفيزيائي).

دلت نتائج التغير في الانتروبي (ΔS°) ان القيم موجبة مما يظهر الزيادة في العشوائية randomness لتفاعل السطح / السائل خلال امتصاص النيكل على المعدن مظهرة سرعة التفاعل العكسي لظاهرة الامتزاز-

n=0.16 7						
K _F =0.03 5242 ml g ⁻¹ , n=0.21 2	26.7 31	٠.٩ ٨٣١	٠. ٢٠			
q _m =1.0 7*10 ⁸ μg g ⁻¹ , K _L = 1.8*10 ⁻⁶ ml μg ⁻¹	82.4 2	٠.٩ ٢٣١	٠. ٠٥			لانجوم ير Lang umir
q _m =705 30.67 μg g ⁻¹ ,K _L = 0.00165 ml μg ⁻¹	79.8 52	٠.٩ ٤٠٩	٠. ١٠			
q _m =971 6348.26 μg g ⁻¹ , K _L = 8.119*1 0 ⁻⁶ ml μg ⁻¹	73.7 3	٠.٩ ٠٤	٠. ٢٠			
q _m =167 32.72μ g g ⁻¹ , K _T = 0.138 ml μg ⁻¹	87.3 9	٠.٨ ٩٦	٠. ٠٥			تمكن Tem kin
q _m =106 68.31 μg g ⁻¹ ,K _T = 0.1417 ml μg ⁻¹	42.3 0	٠.٩ ١٦٩	٠. ١٠			
q _m =349 6.27 μg g ⁻¹ , K _T = 0.1627 ml μg ⁻¹	52.9 39	0.8 69	٠. ٢٠			

المحسوبة من هذه الصيغة (I) لمعادلة pseudo-second order في حين اعطت الصيغة (III) لنفس المعادلة اقل قيم في الانحراف القياسي (NSD) لمعدن الكاؤولينايت (0.1927%) ومعدن البنتونايت (0.576%) على الرغم من انخفاض قيم (R^2) مقارنة بالصيغة (I)

(جدول 10) كذلك هناك تقارب كبير بين قيم (q_e) التجريبية والمحسوبة لمعدن الكاؤولينايت (6583 , $6595.6 \mu\text{g g}^{-1}$ وللبنونايت (7347 , $7375.9 \mu\text{g g}^{-1}$) وعند اختبار هذه المعادلة Pseudo-second order بالطريقة اللاخطية Non linear لمعدن الكاؤولينايت (لم تذكر النتائج) لوحظ انها حققت افضل وصف للتفاعل حيث اعطت $R^2=0.978$ وكذلك $NSD=0.156\%$ وقيم $q_e=6575.4 \mu\text{g g}^{-1}$ وكذلك لمعدن البنتونايت $R^2=0.9936$ و $NSD=0.175\%$ و $q_e=7333.19$. وتتفق نتائج الدراسة في وصف تفاعل امتزاز النيكل على اسطح معدني الكاؤولينايت والبنونايت من خلال معادلة pseudo-second order مع ما حصل عليه (Sathyanarayana and Seshaiay, 2010, Sari, et al, 2007)

اما معدن الطين المحلي فقد اعطت معادلة Elovich اعلى قيم في معامل التحديد (R^2) 0.9569 و اقل قيم في NSD والتي تساوي (0.2298%) ثم تليها معادلة fractional power حيث حققت $R^2 = 0.9558$ و $NSD = 0.2330\%$ ثم الصيغة (III) لمعادلة pseudo-second order (R^2) 0.9347 و $NSD = 0.2830\%$ وقيم متقاربة من q_e التجريبية $6345 \mu\text{g g}^{-1}$ والمحسوبة $6339.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ولهذا نرى ان معادلة pseudo-second order تصلح ايضا في وصف تفاعلات امتزاز النيكل على سطح المعدن الطيني المحلي لتقارب قيم q_e التجريبية مع q_e المحسوبة من هذه المعادلة. ولغرض زيادة التوضيح فان (الشكل 2) يعرض حالة التمثيل لقيم q_t المحسوبة من النماذج الحركية الاكثر تقاربا (من خلال زيادة في R^2 والانخفاض في قيم NSD) في وصف قيم q_t الفعلية (التجريبية) لكل معدن من المعادن المدروسة. ومن هذا يتضح ان القيم المحسوبة من النموذج الحركي pseudo-second order تتقارب مع قيم الامتزاز التجريبية للنيكل على اسطح معادن الطين المختلفة. تحدث عملية الامتزاز بصورة عامة من خلال عدد من الخطوات: الانتشار

الانطلاق مما يدعم شيوع الامتصاص الفيزيائي لأيون العنصر على سطح الامتزاز. كذلك اظهرت قيم (ΔS°) وجود انخفاض مع زيادة درجة الحرارة لجميع المعادن المدروسة. بينت النتائج ايضا (جدول 9) ان هناك زيادة في العشوائية مع زيادة مستوى الاضافة من المعدن لمعدني الكاؤولينايت والبنونايت بعكس حالة معدن الطين المحلي الذي انخفضت فيه حالة العشوائية للتفاعل مع زيادة مستوى الاضافة وهذا قد يعكس حالة الاختلاف لتركيب معدن الطين المحلي اذ يضم خليط من المعادن الطينية وبنسب مختلفة ومنها المستطبقة (intrastratification) (ياسين، 2010) بعكس المعادن الاخرى (الكاؤولينايت والبنونايت) فهي مادة نقية تقريبا .

دراسة الحركيات Kinetics study بعد اجراء تجربة الحركيات واخضاع النتائج الى النماذج الحركية بصيغها الخطية Elovich , fractional power , zero order , first order , pseudo-first order , second order , pseudo-second order (I,II,III,IV), intraparticle diffusion ولغرض تحديد اي من المعادلات التي تعطي وصفا دقيقا لقيم امتزاز النيكل على سطح المعادن المدروسة مع الوقت ، حسب معامل التحديد او معامل الارتباط (R^2) بالإضافة الى الانحراف القياسي الطبيعي Normalized Standard Deviation (NSD) والذي حسب من المعادلة التالية $NSD = 100$

$$\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_t^{exp} - q_t^{cal}}{q_t^{exp}} \right)^2}$$

q_t^{exp} = تجريبيا مع الوقت ($\mu\text{g g}^{-1}$) كمية النيكل الممتزة

q_t^{cal} = حسابيا مع الوقت ($\mu\text{g g}^{-1}$) كمية النيكل الممتزة

N = عدد المشاهدات في التجربة

بينت نتائج الجدول 10 في تفوق معادلة pseudo-second order بالصيغة (I) في وصف امتزاز النيكل على سطح المعادن الثلاثة مع الوقت من خلال ارتفاع قيم معامل التحديد (R^2) والذي يساوي (1.00) قياسا بالمعادلات الاخرى ولكن عند مراعاة قيم الانحراف القياسي (NSD) يلاحظ ارتفاع قيم الخطأ اي بمعنى ان هناك انحرافا كبيرا بين قيم (q_t) التجريبية وقيم (q_t)

.043 $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$, $v = 0.0106$	٧	١١	يت	
K=6067 .488 $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$, $v = 0.0094$	٠.٢٣٣	٠.٩٥ ٥٨	الطين المحلي	
$q_e = 6519.7 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_0 = 0.5622 \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$	٠.٦٠٠	٠.٣٧ ٥٣	الكاولد يناييت	Zero order
$q_e = 7207.8 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_0 = 1.2276 \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$	١.٣١٠	٠.٣٣ ٣٤	البنटना يت	
$q_e = 6211.2 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_0 = 0.0094 \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$	٠.٥٦٨	٠.٧٣ ٩	الطين المحلي	
$q_e = 6569.16 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_1 = 9 \times 10^{-5} \text{min}^{-1}$	٠.٦٠١	٠.٣٧ ٣٨	الكاولد يناييت	First order
$q_e = 7206.22 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_1 = 0.0002 \text{min}^{-1}$	١.٣٣٨	٠.٣٣ ٠.٧	البنटना يت	
$q_e = 6211.14 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_1 = -$	٠.٦٠٧	٠.٧٣ ٥٩	الطين المحلي	

الغشائي (Film diffusion)، انتقال المحلول الاصلي pore bulk solution transport ، انتشار المسام ، diffusion والامتزاز في مسامات اسطح مادة الامتزاز (adsorption onto the pores of adsorption surface) وان اغلب العمليات التي تسود في عملية الامتزاز هما الانتشار الغشائي والانتشار في مسام الدقائق او ما يعرف بـ Intraparticle diffusion . (Singh and BalomaJumder, 2015)

جدول (١٠): مفردات النماذج الحركية الخطية لامتزاز النيكل على معادن الكاولدوليناييت والبنटनाيت والطين المحلي

المفردات	NSD	معامل التحد R^2 يد	المعدن	النموذج الحركي
$\beta = 34.92 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$, $\alpha = 2.376 \times 10^{78} \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$	٠.٤٣١ ٦	٠.٦٧ ٥٤	الكاولد يناييت	Elovich
$\beta = 76.50 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$, $\alpha = 7.389 \times 10^{37} \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$	١.٠٠٠	٠.٦٠ ٣٩	البنटना يت	
$\beta = 58.66 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$, $\alpha = 1.372 \times 10^{43} \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$	٠.٢٢٩ ٨	٠.٩٥ ٦٩	الطين المحلي	
$K = 6426 .59 \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$, $v = 0.0054$	٠.٤٣٣ ٥	٠.٦٧ ٢٨	الكاولد يناييت	Fractional power
$K = 1003$	١.٠٠٤	٠.٦٠	البنटना	

$q_e = 10000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.00033 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	37.90	1.00	البتونايت						
$q_e = 5000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.0008 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	22.77	1.00	الطين المحلي						
$q_e = 5000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.002 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	25.74	0.93	الكاولينايت	(II)					
$q_e = 10000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.00025 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	37.32	0.87	البتونايت						
$q_e = 5000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.00133 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	22.42	0.93	الطين المحلي						
$q_e = 6545.6 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.00112 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0.197	0.93	الكاولينايت	(II)					
$q_e = 7375.9 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} =$	0.576	0.86	البتونايت						
0.0002 min^{-1}									
$q_e = 77.177 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{1p} = 0.0449 \text{ min}^{-1}$	0.509	0.94	الكاولينايت					Pseudo-First order	
$q_e = 202.209 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{1p} = 0.0498 \text{ min}^{-1}$	1.072	0.90	البتونايت						
$q_e = 355.491 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{1p} = 0.0532 \text{ min}^{-1}$	0.593	0.90	الطين المحلي						
$q_e = 5000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_2 = -1 * 10^{-8} \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	25.11	0.37	الكاولينايت					Second order	
$q_e = 10000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_2 = -2 * 10^{-8} \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	41.81	0.32	البتونايت						
$q_e = 5000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_2 = -3 * 10^{-8} \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	21.00	0.73	الطين المحلي						
$q_e = 5000 \mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p} = 0.004 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	25.57	1.00	الكاولينايت	(I)				Pseudo-Second order	

تفاعل امتزاز النيكل مع الوقت على معادن الطين المدروسة الا ان هذه المعادلة لا تستطيع تشخيص ميكانيكية الانتشار ولهذا يستخدم نموذج intraparticle diffusion الذي يستند على النظرية المقترحة من Weber and Morries والتي استخدمت لتشخيص ميكانيكية الانتشار . هذا النموذج يفترض ان معدل السرعة (rate) [التغير في التركيز للمواد المتفاعلة او الناتجة مع وحدة الزمن] لا تحدد من خلال الانتقال الكتلي من المحلول الاصلي الى السطح الخارجي لمادة الامتزاز (adsorbent) بسبب ان الدقائق تتحرك بقوة خلال فترة الامتصاص (Tan , *etal.* 2008, Zhu, *etal.*, 2008)

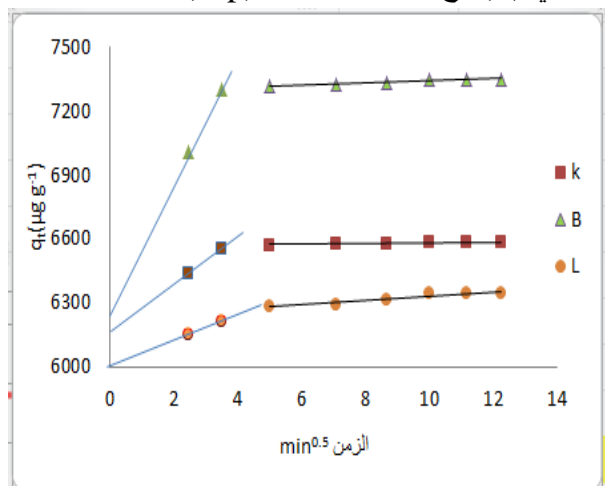
اشار Weber and Morries في حالة شيوع النموذج intraparticle diffusion في وصف عملية الامتزاز فان العلاقة بين $t^{0.5}$ وكمية الامتزاز تكون خطية (Linear) (Nandi , *etal.*, 2009) ومن خلال (الشكل ٣) الذي يمثل العلاقة بين q_t و $t^{0.5}$ لامتزاز النيكل على اسطح معادن الطين قيد الدراسة يتضح ان العلاقة غير خطية خلال فترة التفاعل وبالتالي فان النموذج المقترح intraparticle diffusion لا يمثل الخطوة المحددة لمعدل السرعة (rate) للتفاعل بأكمله. حيث يظهر من (الشكل ٣) ان هناك علاقتين خطيتين تختلفان في مقدار الميل لكل تفاعل (K_p) . وهذا يعني ان هناك خطوتين من التفاعل ، الاولى تكون شديدة الانحدار (عالية الميل) بسبب السرعة العالية لامتزاز النيكل على سطح المعدن بينما تكون الخطوة الثانية أبطئ والتي تمثل مرحلة انتشار النيكل في مواقع الامتزاز الداخلية للمعدن. ويتضح ايضا من (الشكل ٣) ان معدل سرعة امتزاز النيكل على اسطح معادن الطين تتبع التسلسل التالي : البنتونايت < الكاؤولينايت < الطين المحلي .

ان امتزاز النيكل على سطح معدن البنتونايت يأتي اما بسبب الشحنة السالبة التي تظهر على السطح بفعل الاحلال المتماثل في صفيحة التتراهيدرا والاوكتاهيدرا $Si-O^-$ و $Al-O^-$ بالدرجة الرئيسية بالإضافة الى الفراغات او المسام في داخل تركيب الطين . اما معدن الكاؤولينايت فيأتي الامتزاز من خلال وجود الفجوات التي تنتشر في التركيب المعدني للطين ثم من التبادل الايوني بين الهيدروجين في مجاميع OH للحواف بالإضافة الى جزء قليل يأتي بفعل الاحلال المتماثل ، في حين يكون الامتزاز لمعدن الطين المحلي بصورة تظم

0.0049 g μg^{-1} min^{-1}					
$q_e=6339.9$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p}=0.00078$ $8 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$ min^{-1}	٠.٢٨٣ ٠	٠.٩٣ ٤٧	الطين المحلي	(I V)	
$q_e=6598.18$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p}=0.00104$ $6 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$ min^{-1}	٧٤.٦٤ ٠٠	٠.٩٣ ٤٦	الكاؤولينايت		
$q_e=7389.12$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p}=0.00423$ $54 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$ min^{-1}	٩٤.٤٦ ٦٠	٠.٨٦ ٥٧	البنتونايت		
$q_e=6343.70$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $K_{2p}=0.00073$ $62 \text{ g } \mu\text{g}^{-1}$ min^{-1}	٨٢.٠٣ ٥٠	٠.٩٣ ٤٧	الطين المحلي	Intrapartie diffusion	
$K_p=19.7095$ $\mu\text{g g}^{-1}$ $\text{min}^{-0.5}$	٠.٥٣٢ ٤	٠.٥٠ ٧١	الكاؤولينايت		
$K_p=21.1700$ $\mu\text{g g}^{-1}$ $\text{min}^{-0.5}$	١.١٨٥ ٩	٠.٤٤ ٩٧	البنتونايت		
$K_p=17.8500$ $\mu\text{g g}^{-1}$ $\text{min}^{-0.5}$	٠.٤١٣ ٤	٠.٨٦ ١٦	الطين المحلي		

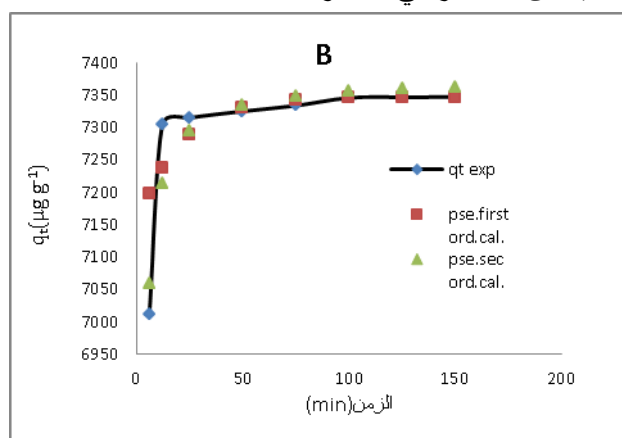
ومن خلال النتائج التي تمت الاشارة اليها سابقا في نجاح النموذج pseudo-second order في وصف حركيات

شكل (٢) كمية النيكل الممزه مع الوقت المحسوبة (cal) من النموذج الحركي first order و pseudo second order على معدن الكاؤولينايت (K) والبنتوناييت (B) مضافا الى Elovich وال fractional power على الطين المحلي (L) مع الكمية التجريبية (exp).



شكل (٣) امتزاز النيكل على معادن الطين الكاؤولينايت (K) والبنتوناييت (B) والطين المحلي (L).

خليط من الحالتين المذكورتين للمعدنين ولكن بنسب متفاوتة، ويعتقد ان سبب انخفاض الكمية الممتازة من المعدن الطيني المحلي قياسا بالمعدنين الكاؤولينايت والبنتوناييت هو ان المكون الطيني له ليس نقيا فقط من دقائق الطين بل هو يضم جزء من تركيب الكوارتز بحجم دقائق الطين او من دقائق الغرين ويلاحظ ايضا ان هذا المعدن تزداد كفاءته في الامتزاز عند التراكيز العالية من ايون العنصر مما يعني ان عدد من المواقع الجديدة للامتزاز قد تتولد بفعل الضغط الذي تسببه التراكيز العالية من العنصر في المحلول .

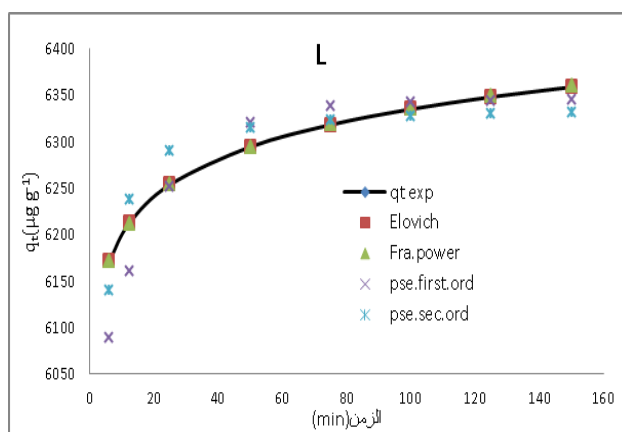


الاستنتاج
تفوق معدن البنتوناييت في ازالة النيكل من المحاليل الحاوية على نسبة عالية قياسا بمعدني الكاؤولينايت والطين المحلي وخاصة عند التراكيز المنخفضة من النيكل اذ وصلت كفاءة الازالة الى ما يقارب ١٠٠% عشية تركيز $10 \mu\text{g Ni ml}^{-1}$ تفوقت الصيغة اللاخطية للمودج فراندلج في وصف معدني الكاؤولينايت والبنتوناييت مقارنة بالصيغة الخطية و، بينما اعطت الصيغة الخطية للمودج لانجوماير الافضل لوصف معدن الطين المحلي.

كذلك دلت مفردات الديناميك الحراري على ان تفاعل امتصاص النيكل في معظمه هو تفاعل تلقائي وماص للحرارة ومن النوع العشوائي. حقق النموذج الحركي Pseudo- Second order افضل تمثيل في تقدير معدل سرعة التفاعل لامتصاص النيكل على معدني الكاؤولينايت والبنتوناييت في حين كان نموذج ايلوفيج الاقرب في تمثيل معدن الطين المحلي.

المراجع

ياسين، م. م. (٢٠١٠). تأثير منطقة المحيط الجذري *Phoenix dactylifera* للخنيل *Ziziphus spinachriti* في بعض الخصائص



- metallurgical by-product slags. Separation and Purification Technology, 40(1):61-67.
- Hameed ,B.H. and A. A. Rahman (2008). Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. J.Hazard.Mater.,160(2-3):576-581.
- Han, R.; J. Zhang ; P. Han; Y. Wang ; Z. Zhao and M, Tang (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. Chem.Eng.J.,145(3):496-504.
- Helferich, F.G.(1962). Ion exchange. McGraw- Hill, New York, USA.624p.
- Ho, Y.S.(2006). Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. Polis J. Environ. Studies,15(1):81-86.
- Holtzer, M., A. Bobrowski and B. Garbowska (2011). Montmorillonite: A comparison of methods for its determination in foundry bentonite. Metalurgija,50(2):119-122.
- Hosseinpur, A.K. and F. Dandanmozwd (2010). Sorption characteristics of Copper in some calcareous soil of west Iran. J.Ameer.Sci.,6(11):103-108.
- IPCS: International Program on Chemical Safety (1991). Nickel. Environmental health Criteria108. World Health Organization. International program on chemical safety, Geneva, Switzerland.
- Khambhaty, X.; K. Mody ; S. Bash and B. Jha (2009). Kinetics equilibrium and thermodynamic studies on bio sorption of hexavalent Chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. Chem.Eng.J.,145(3):489-495.
- Kumar, K.V.(2007). Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. Dyes and Pigments,74(4):595-597.
- Kushwaha,S.; S. Sodaye and P. P. Sudhakar (2009). Adsorption of Hg(II) from aqueous solution onto Borassus المعدنية والكيميائية والفيزيائية و الحيوية لبعض الترب الكلسية. رسالة دكتوراه. قسم علوم التربة والموارد المائية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق. ١١٣ صفحة.
- Black, C.A.(1965).Methods of soil analysis. Part1:Physical properties. Am. Soc. Agron. Inc. Madison, Wisconsin. U.S.A.
- Bulut, Y. and Z. Tez(2007). Removal of heavy metals from aqueous solution of Sawdust adsorption. J.Environ.Sci.,19(2):160-166.
- Cadirvelu, K. and C. Namasivayam (2000). Utilization of various agriculture waste for activated carbon preparation and application, for the removal of clays and metal ions from aqueous solutions. Environmental Technology.21(10):1091-1097.
- Chanlawong,V.;Harvey, N.W. and V.N. Bashkin(2003). Comparison of heavy metals adsorption by Thai kaolin and ballclay. Water Air Soil Pollut.,148(1-4):111-125.
- Chen, X.(2015). Modeling of experimental adsorption isotherm data.Information.6:14-22.
- Dash, R.R.; C. Balomajumder and A. Kumar (2009). Removal of cyanide from water and wastewater granular activated Carbon.Chem.Engin.J.,146(3):408-413.
- Dixon, J.B.(2002). Soil mineralogical with environmental applications. SSSA Book series:7.PP403.
- El-Nemr, A.(2009).Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: kinetic and isotherm studies. J.Hazard.Mater.,161(1):132-141.
- Erdem, E.; G. Colgecen and R. Donat (2005). The removal of textile dyes by diatomite earth. J. Colloid and Interface.Sci.,282(2):314-319.
- Feng, D.; J.S.J. van Deventer and C. Aldrich (2004). Removal of pollutants from acid amine wastewater using

- using “Kosovo” clay as a low cost adsorbent. *Int. J. Multidisciplinary Sci. Eng.*, 6(2):38-42.
- Sheng, P.X.; Y.P. Ting; J.P. Chem and L. Flon (2004). Sorption of lead, Copper, Cadmium, Zinc and nickel by marine algae biomass: Characterization of bio sorption capacity and investigation of mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.*, 275(1):131-41.
- Singh, N. and C. Balomajumder (2015). Removal of cyanide from aqueous media by adsorption using al-activated carbon: parametric experiments, Equilibrium, kinetic and thermodynamic analysis. *Proceedings of the 2nd International Conference on Science, Technology and Management, University of Delhi, Conference Center, New Delhi, India . pp:66-78.*
- Tan, I. A. W; A. L . Ahmed and B. H. Hameed (2008). Adsorption of basic dye on high surface area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J.Hazard.Mater.*, 154(1-3):337-346.
- Tariq, S.N.; Suhad, A.Y. and J.M. Ali (2010). Poly (furfural-Acetone) as anew adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution: Thermodynamic and kinetic studies. *International Journal of Chemistry*, 2(2):44—53.
- Tolonen, E.T.; A. Sarpola ; T. Hu; J. Ramo and U. Lassi (2014). Acid mine drainage treatment using by-products from quicklime manufacturing as naturalization chemicals. *Chemosphere*, 117:419-424.
- Tumin, N.D.; A.L. Chuah; Z. Zawani and S. Abdul-Rashid.(2008). Adsorption Copper from aqueous solution by *Elais guineensis* kernel activated Carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*, 3(2):180-189.
- Tvrđik, J.; I. Kriviy and L. Misik (2007). Adaptive population-based search: application to estimation of non-linear regression
- Flabeliffer : Equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment* ,12(1-3):100-107.
- Larbi, F.; A. Hamou; A. Bendraoua and N. Ramdani (2015). Characterization of two natural clays and their application as adsorbents for treatment process of dye effluents. *Inter. J. Environ. Monitor. Anal.*, 3(5-1):10-15.
- Madejova, J.(2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1):1-10.
- Melichova, Z. and L. Hromada (2013). Adsorption of Pb⁺² and Cu⁺² Ions from aqueous solution on natural bentonite. *Pol. J. Environ.Stud.*, 22(2):457-464.
- Nadi, B.K.; A. Goswami and M. K. Purkait (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 42(3-4):583-590.
- Oikonomopoulos, I.K.; N. Togiannidis; T. Perraki and M. Gurk (2016). Mineralogical characterization of the intraseam layers of lofoi lignite deposits of folrina basin (Western Macedonia, northwest Greece). *Energy source, part A.*, 38(11):1562-1568.
- Okoye, I.P. and C. Obi.(2012). Thermodynamic and kinetic evaluation of some heavy metals ions on aluminum – pillared and un pillared bentonite clays. *Inter. Archive, Appl.sci.Tech.* 3(2):58-67.
- Sari, A.; M. Tuzen; D. Citak and M. Soylab.(2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *J.Hazard.Materials*, 149(2):283-291.
- Sathyanarayana, B. and K. Seshaiyah.(2011). Kinetics and equilibrium studies on the sorption of manganese(II) and nickel(II) onto kaolinite and bentonite. *E-Journal of Chemistry*, 8(1):373-385.
- Selimi, T.; M. Sadiku; M. Behluli; N. Hasani and A. Berisha (2015). Batch sorption of Zn⁺² and Cd⁺² from wastewater

applying Elovich , Fractional power , zero order , first order , pseudo first order , second order , pseudo second order and Intraparticle diffusion. The clay minerals took on the following order in efficiency increasing of Nickel adsorption: B > K > L . And local clay show more efficiency in removing with increasing of added Nickel concentration. Freundlich model show superiority in description of nickel adsorption a kaolinite and bentonite minerals comparison with another models. Non-linear form took on best representation comparison with linear form through correlation coefficient (R^2) and standard deviation percentage (MPSD), whereas langumer model in linear form was better for local minerals. (ΔG°) result show the spontaneity and feasibility of the adsorption process to kaolinite and bentonite inverse the local mineral which show the non-spontaneity process. (ΔH°) values indicate to the endothermic nature of nickel process with the three minerals. (ΔS°) values show to the increase the random of nickel absorption with minerals. pseudo second order kinetic model took on the best representation in determination of the rate of nickel absorption at kaolinite and bentonite minerals surface and rather for the local clay.

Keywords: clay minerals – Nickel – isotherm modeling – linear and non-linear forms – kinetic modeling – thermodynamic modeling.

parameters. *Comput. Stat. Data. Anal.*, 52(2):713-724.

Wan Ngah, W.S. and M.A.K.M. Hanafiah (2008). Removal of heavy metal ions from Wastewater by chemically modified planet wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology* , 99(10): 3935-3948.

Zhu, S.; H. Hou and Y. Xue (2008). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto bentonite. *Appl. Clay Sci.*, 40(1):171-178.

Study of equilibrium, thermodynamic and kinetic nickel adsorption by kaolinite, bentonite and local clay minerals

Mohammed Malik Yassen

Department of soil science and water resources -Agriculture college- Basrah university

Abstract

Three clay minerals Kaolinite(K), Bentonite(B) and local clay(L) were used to study their efficiency on nickel(Ni) adsorption by isothermal equilibrium reactions which consist langumer, Freundlich and temkin models with linear and non-linear forms. Data adsorption was submitted to thermodynamic models to measure the standard free energy(ΔG°), change of enthalpy(ΔH°) and change in entropy(ΔS°). Another experiments was conducted to understand the nickel absorption kinetics. Eight models were